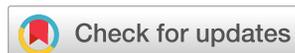


Научная статья
УДК 621.892.28
DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2023-20-2-248-259>
EDN: ZPHNOZ



ОБРАЗОВАНИЕ И ВЛИЯНИЕ САЖИ НА МОТОРНЫЕ МАСЛА

С. В. Пашукевич

Омский государственный технический университет (ОмГТУ)

г. Омск, Россия

sofia96@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8111-4725>

АННОТАЦИЯ

Введение. В процессе сгорания дизельного топлива в дизельном двигателе при повышенной подаче топлива в результате его неполного сгорания образуются частицы сажи, которые либо выбрасываются в атмосферу, либо попадают в моторное масло. Сажа, загрязняя моторное масло, вызывает изменение его показателей качества. Сажа представляет собой очень мелкие частицы, образующиеся по сложному механизму реакции в пламени богатой топливом области при сжигании углеводородов в отсутствие воздуха, в основном состоящие из смеси аморфного углерода и органического вещества.

Материалы и методы. В данной работе приведены результаты литературного обзора, направленного на изучение путей возникновения сажи при эксплуатации дизельных двигателей, ее влияния на поверхности пар трения и узлов двигателя, также обсуждаются механические свойства дизельной сажи.

Выводы. Содержание сажи в моторном масле резко возрастает в двигателях с рециркуляцией отработавших газов, что приводит к повышению температуры в зонах трения и вязкости смазочного материала, а также к образованию отложений на горячих деталях. Эти процессы происходят по причине разряжения в картерном пространстве и интенсификации поступления газов из камеры сгорания. Интервалы замены масла необходимо контролировать при повышенной интенсивности поступления сажи в моторное масло.

Рамки исследования/возможности. Такого вида исследование поможет определить причины возникновения сажи в дизельном двигателе, понять последствия использования загрязненного частицами сажи моторного масла.

Оригинальность/ценность. Проведенное исследование может являться основой для разработки рекомендаций по совершенствованию технического обслуживания двигателей внутреннего сгорания для предприятий, имеющих в своем распоряжении автомобили с дизельными двигателями с целью увеличения ресурса силовых агрегатов и сокращения эксплуатационных затрат.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: моторное масло, дизельное топливо, окисление, сажа, двигатель внутреннего сгорания, кислотное число, щелочное число

Статья поступила в редакцию 09.01.2023; одобрена после рецензирования 27.02.2023; принята к публикации 21.04.2023.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.

Прозрачность финансовой деятельности: автор не имеет финансовой заинтересованности в представленных материалах и методах. Конфликт интересов отсутствует.

Для цитирования: Пашукевич С. В. Образование и влияние сажи на моторные масла // Вестник СибАДИ. 2023. Т. 20, № 2 (90). С. 248-259. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2023-20-2-248-259>

© Пашукевич С. В., 2023



Контент доступен под лицензией
Creative Commons Attribution 4.0 License.

Origin article
DOI: <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2023-20-2-248-259>
EDN: ZPHHOZ

SOOT FORMATION AND EFFECT ON ENGINE OILS

Sophia V. Pashukevich

Omsk State Technical University

Omsk, Russia

sofia96@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8111-4725>

ABSTRACT

Introduction. During the combustion of diesel fuel in a diesel engine with an increased fuel supply, as a result of its incomplete combustion, soot particles are formed, which are either released into the atmosphere or inevitably enter the engine oil. Soot, polluting the engine oil, causes a change in its quality indicators. Soot is very small particles formed by a complex reaction mechanism in the flame of a fuel-rich region during the combustion of hydrocarbons in the absence of air, mainly consisting of a mixture of amorphous carbon and organic matter. Materials and methods - This paper presents the results of a literary review aimed at studying the ways of soot occurrence during the operation of diesel engines, its effect. The mechanical properties of diesel soot are also discussed on the surfaces of friction pairs and engine components.

Conclusions. The soot content in engine oil will increase sharply in engines with exhaust gas recirculation, which leads to an increase in temperature in the friction zones and viscosity of the lubricant, as well as to the formation of deposits on hot parts. These processes occur due to the discharge in the crankcase space and the intensification of the intake of gases from the combustion chamber. Oil change intervals should be monitored at an increased rate of soot entering the engine oil.

Scope of the study / opportunity. This type of study will help determine the causes of soot in a diesel engine, understand the consequences of using engine oil contaminated with soot particles.

Originality / value. The conducted research can be the basis for the development of recommendations for improving the maintenance of internal combustion engines for enterprises that have cars with diesel engines at their disposal in order to increase the resource of power units and reduce operating costs.

KEYWORDS: engine oil, diesel fuel, oxidation, soot, internal combustion engine, acid number, alkaline number

The article was submitted 09.01.2023; approved after reviewing 27.02.2023; accepted for publication 21.04.23.

The authors have read and approved the final manuscript.

Financial transparency: the authors have no financial interest in the presented materials or methods. There is no conflict of interest.

For citation: Pashukevich Sophia V. Soot formation and effect on engine oils. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2023; 20 (2): 248-259. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2023-20-2-248-259>

© Pashukevich S. V., 2023



Content is available under the license
Creative Commons Attribution 4.0 License.

ВВЕДЕНИЕ

Производители автомобилей пытаются увеличить интервалы технического обслуживания двигателей внутреннего сгорания (ДВС), чтобы снизить как долгосрочные затраты на техническое обслуживание автомобиля, так и воздействие утилизируемого масла на окружающую среду. Очевидным следствием этого является то, что моторное масло будет все больше загрязняться сажей, воздействие которой наносит ущерб качеству смазочного материала.

Заметно, что в последнее время количество автомобилей с дизельными двигателями увеличилось. Дизельные двигатели экономичны в эксплуатации по сравнению с другими двигателями внутреннего сгорания, однако процесс сгорания в дизельном двигателе производит высокоуглеродистый материал, известный как сажа, который является одним из основных компонентов выбросов выхлопных систем.

Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что частицы сажи состоят из беспорядочно расположенных, примерно сферических первичных частиц, демонстрирующих определенную степень перекрытия. Размер первичных частиц и степень перекрытия зависят от условий горения. Дизельные двигатели являются источниками высоких выбросов твердых частиц: около 0,2–0,5% массы топлива выбрасывается в виде мелких частиц [1]. Твердые частицы состоят в основном из углеродистой сажи с некоторыми поглощенными углеводородами, в том числе и ароматическими. Негативные последствия выбросов сажи хорошо известны. Более мелкие частицы, присутствующие в окружающем воздухе, которые образуются во время горения, приводят к учащению дыхания. Взвесь очень мелких твердых частиц в атмосфере оказывает неблагоприятное воздействие как краткосрочное, так и долгосрочное на здоровье человека [2].

Кроме того, размер, концентрация и оптические свойства аэрозолей углеродистой сажи играют существенную роль в радиационном балансе атмосферы.

Помимо проблем с выбросами, образование сажи в дизельных двигателях также может влиять на рабочие характеристики двигателя и оказывать влияние на сгорание в цилиндрах.

Например, радиационную теплопередачу от сажи к стенкам цилиндров двигателя, на которую приходится значительная часть потерь тепла в дизельном двигателе и снижение

температуры пламени за счет теплопередачи излучением от сажи, что, в свою очередь, повлияет на образование NOx [3].

ПРИРОДА САЖИ

Сажа, образуемая в процессе горения, не имеет однозначного определения в химическом или физическом смысле. Несмотря на то, что она выглядит черной и состоит в основном из углерода, она сильно отличается от графита. Частицы сажи содержат водород, который связан с атомами углерода.

Количество водорода в саже зависит от времени пребывания частиц сажи в среде горения, при этом в старых частицах содержится меньшее количество водорода. Как правило, соотношение C:H составляет порядка 8, что намного больше, чем у молекул исходного дизельного топлива, в нем соотношение составляет около 0,5. Атомы углерода связаны вместе в гексагональных гранцентрированных массивах в плоскостях, обычно называемых пластинами. Пластины располагаются слоями с образованием кристаллитов, которые объединяются вместе, образуя трехмерную сферу. Средняя плотность частиц сажи составляет около 1,8 г/см³, что ниже, чем у графита, поскольку расстояние между случайно расположенными кристаллитами немного больше. Исследования с помощью электронной микроскопии показали, что образующиеся при сгорании частицы сажи, которые называются элементарными или первичными частицами, имеют почти сферическую форму с диаметром часто в диапазоне 20–30 нм; такая частица содержит около миллиона атомов углерода. Эти первичные частицы обычно имеют логарифмически нормальное распределение по диаметру, они агрегируются вместе, образуя прямые или разветвленные цепочки, часто называемые кластерами. Твердые частицы, находящиеся в выхлопных газах дизельных двигателей, имеют еще более сложную структуру и химический состав, чем агрегаты [4, 5, 6].

Элементарные частицы служат ядрами, в которых тяжелые углеводороды могут быть химически или физически адсорбированы позднее в процессе сгорания или во время такта выпуска [7].

Рисунок 1 иллюстрирует природу частиц сажи в выхлопных газах техники с дизельным двигателем. Конденсируемый материал, который часто называют растворимой органической фракцией, обычно имеет более низкое отношение C:H, чем неэкстрагируемая часть.

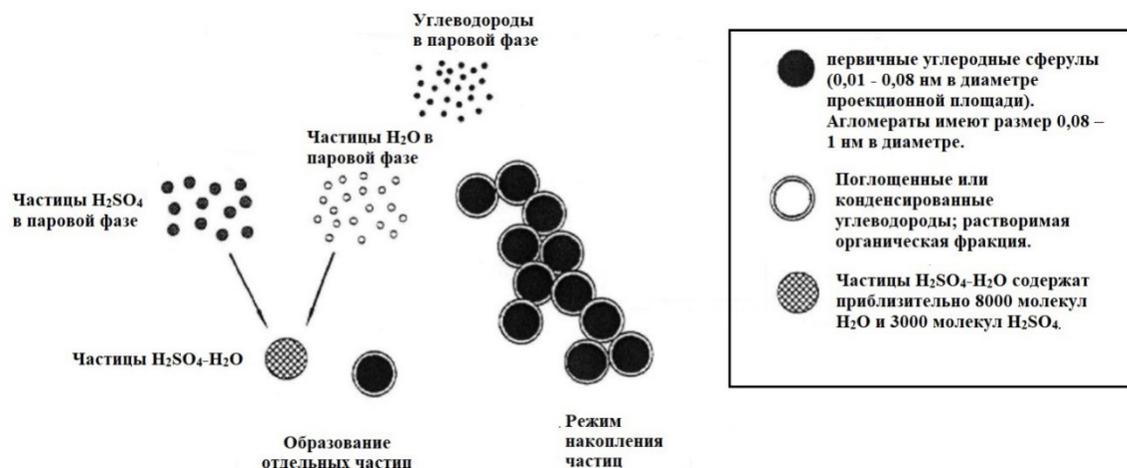


Рисунок 1 – Схематическое изображение частиц выхлопных газов техники с дизельным двигателем
Источник: составлено автором.

Figure 1 – Schematic representation of exhaust gas particles of equipment with a diesel engine
Source: compiled by the author.

Помимо тяжелых углеводородов, незначительные количества серы и неорганических масляных присадок также конденсируются на элементарные частицы сажи. Масла для дизельных двигателей для тяжелых условий эксплуатации состоят примерно на 75–85% из базового масла, а остальная часть состоит из систем присадок. Концентрация серы в базовом масле может варьироваться до 0,5% по массе (базовые масла группы I). Используемые системы добавок также являются источниками серы. Серосодержащие присадки, используемые в рецептуре масел для дизельных двигателей большой мощности, включают детергенты, противоизносные присадки (преимущественно из диалкилдитиофосфата цинка), ингибиторы коррозии, модификаторы трения и антиоксиданты [8].

Сажевые фильтры – это эффективное решение для обеспечения требований по выбросам твердых частиц, т.к. существуют ограничения по выбросам твердых частиц для дизельных двигателей, поэтому эффектив-

ность фильтрации должна обеспечивать 90% их удаления. На поверхности частиц сажи отлагаются соединения азота и кислорода, которые присутствуют в отработанных газах. Эти газы способствуют окислению углерода, из которого состоит сажа. Окисление углеродных частиц сажи является альтернативой регенерации сажевых фильтров современных автомобилей [9].

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ САЖИ

Процесс образования сажи включает преобразование молекул углеводородного топлива, содержащих несколько атомов углерода, в агломерат, содержащий сотни тысяч атомов углерода, не имеющий уникальной химической или физической структуры. Фаза превращения газа в твердые частицы охватывает очень сложные химические и физические процессы, которые чрезвычайно трудно определить. Примерная картина образования сажи в однородной среде показана на рисунке 2.

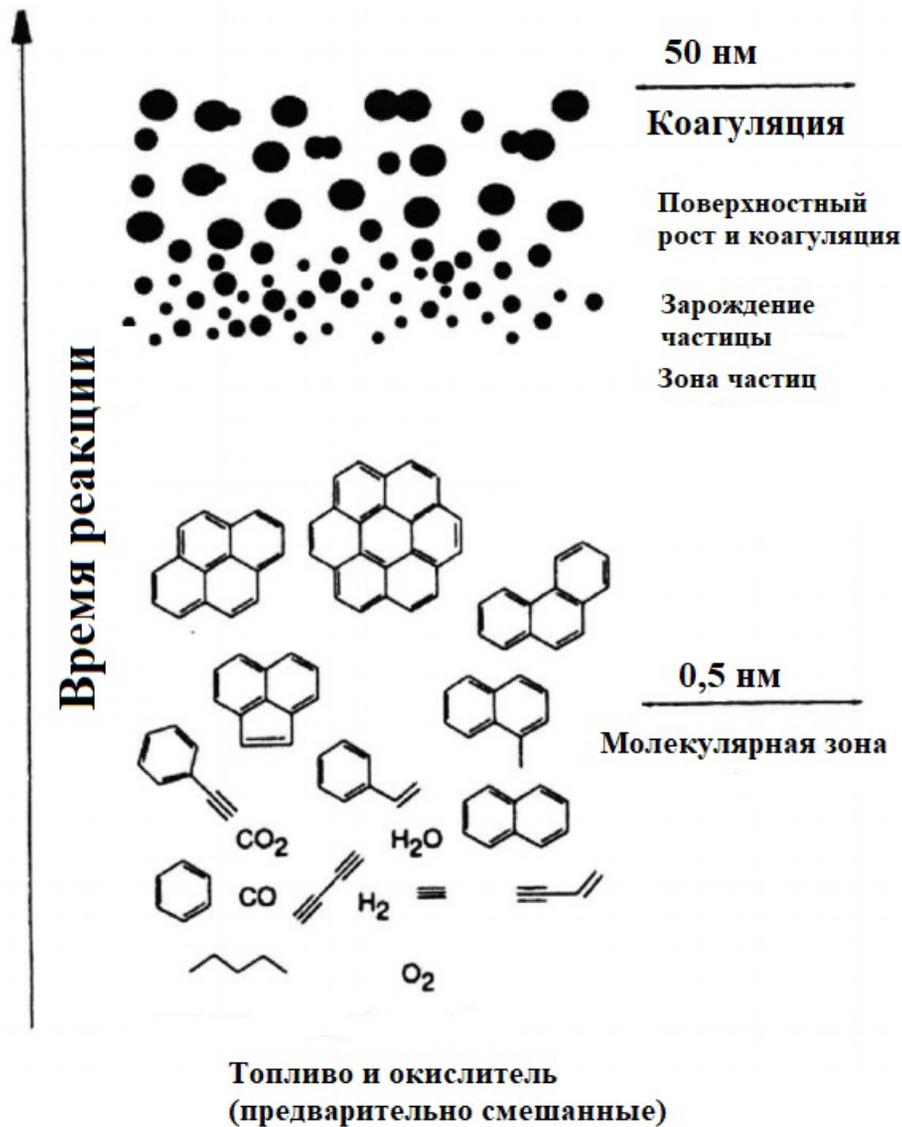


Рисунок 2 – Приблизительная картина образования сажи в однородных смесях
Источник: составлено автором.

Figure 2 – Approximate picture of soot formation in homogeneous mixtures
Source: compiled by the author.

Согласно этому рисунку, углеводородное топливо распадается на мелкие углеводородные соединения, что в условиях дефицита кислорода приводит к образованию значительного количества C_2H_2 . Другие частицы, содержащие 2, 3 или 4 атома углерода, образуются из C_2H_2 и объединяются в относительно стабильные ароматические кольца. Дальнейший рост ароматических колец происходит в основном

за счет реакции с C_2H_2 с образованием плоскостных полиароматических углеводородов (ПАУ). ПАУ объединяются, образуя димеры, тримеры и т. д., прежде чем превратиться в фазу частиц. Последующий поверхностный рост зарождающихся частиц сажи определяет конечное количество сажи, в то время как распределение частиц по размерам в основном определяется коагуляцией частиц.

Формирование первого ароматического кольца. Строительным блоком крупных ПАУ и, следовательно, частиц сажи является бензольное кольцо, обладающее относительно высокой термодинамической стабильностью. Образование первого ароматического кольца имеет решающее значение для последующего процесса образования сажи, даже если исходные молекулы топлива являются ароматическими, которые при некоторых условиях могут разлагаться. Большое количество различных химических путей, ведущих к первому бензольному кольцу, обсуждалось в литературе. Сегодня рекомбинация пропангильного радикала (C_3H_3) признана в сообществе горения как наиболее эффективный путь. Другие важные пути включают сочетание бутадиенильного радикала ($n-C_4H_5$) с винилом (C_2H_3), винил-ацетиленом (C_4H_4) с C_2H_2 и бутен-ионовый радикал ($n-C_4H_3$)¹ с C_2H_2 или C_2H_3 . Все вышеуказанные пути включают как рекомбинацию, так и циклизацию. Формирование первого ароматического кольца из полиацетиленов, таких как триацетилен (C_6H_2), оказывается второстепенным [10].

Рост ПАУ и образование частиц (зародышеобразование). Добавление мелких звеньев C_2H_2 способствует росту первого ароматического кольца. В основном рост ПАУ происходит за счет C_2H_2 . Однако были также предложены более быстрые маршруты с использованием таких строительных блоков, как фенил (C_6H_5), циклопентадиенильный радикал (C_5H_5), аценафталин ($C_{12}H_8$). Однако относительная важность реакций ПАУ-ПАУ по сравнению с ПАУ- C_2H_2 широко признается сообществом специалистов по горению на стадии зарождения частиц. На этой стадии тяжелые молекулы ПАУ сливаются и образуют частицы с молекулярной массой более 1500 атомной единицы массы и диаметром около 1,5 нм. Несмотря на то, что зарождение частиц включает в себя образование огромного количества частиц, загрузка сажи на этой стадии считается незначительной [11].

Поверхностный рост. Основная часть выхода сажи образуется в процессе поверхностного роста. Этот процесс включает в себя присоединение частиц газовой фазы к поверхности частиц и их включение в дисперсную фазу. Несмотря на то, что может быть некоторое перекрытие, рост поверхности продолжается сразу после образования зародышей, что создает значительную площадь поверхности для конденсирования на ней частиц газовой фазы. Поверхностный рост включает химиче-

ские связи между частицами сажи и частицами роста, что подразумевает наличие радикальных центров на частицах сажи или на самих ростовых частицах [12].

Коагуляция частиц. Коагуляция относится к столкновениям между частицами, в ходе которых общая масса сажи остается неизменной, в то время как средний размер частиц увеличивается. Для частиц малого диаметра частота столкновений высока и изотропна, так что результирующая частица статистически сохраняет сферическую форму. Быстрый рост поверхности на этой стадии также помогает «заглушить» любые неправильные формы [13]. Исследования показали, что силы ван-дер-Ваальса могут быть значительными на этой стадии, поскольку эффективность прилипания высока, в этих процессах часто используется предел теории столкновений.

Несмотря на то, что эти процессы изображены как отдельные, между вышеуказанными стадиями есть пересечения. Даже в идеально однородной среде рост поверхности и коагуляция частиц происходят одновременно. Более того, на любой из этих стадий происходит окисление ПАУ или сажи, в основном радикалом ОН. Агломерация, которая включает в себя образование скоплений частиц без сохранения их сферической формы начинается позже, когда частицы не очень химически реактивны и рост поверхности не может устранить любые неровности формы [14].

ОБРАЗОВАНИЕ САЖИ В ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Процесс сгорания дизельного топлива очень сложен из-за его нестационарной, неоднородной и турбулентной природы. Эта сложность делает фундаментальное понимание местоположения, сроков и механизмов образования загрязняющих веществ реальной проблемой [15].

Жидкое топливо впрыскивается непосредственно перед окончанием сжатия в горячий воздух, где оно начинает испаряться и смешиваться. После короткой задержки воспламенения происходит самовоспламенение топливно-воздушной смеси и быстрое выделение тепла.

По мере того как впрыскивается больше топлива, сгорание контролируется скоростью диффузии воздуха в пламени. Согласно первоначальному описанию сгорания дизельного топлива, все топливо, впрыскиваемое сразу после предварительного смешивания, будет расходоваться исключительно в диффузионном пламени.

Таблица
Элементный состав частиц дизельной сажи
 Источник: составлено автором.

Table
Elemental composition of diesel soot particles
 Source: compiled by the author.

Элемент	C	H	N	O	S
Первичная сажа	83,5	1,04	0,24	10,5	1,13
Дегазированная сажа	83,8	0,85	0,22	10,7	0,10

Обычно предполагается, что сажа образуется исключительно на стороне диффузионного пламени, богатой топливом, там, где преобладают высокие температуры и возможно разложение молекул исходного топлива [16].

Исходная предварительно смешанная смесь не рассматривается в качестве источника частиц сажи, поскольку считается, что она является стехиометрической.

Есть две основные характеристики концептуальной модели сгорания дизельного топлива, которые стоит отметить:

- Топливо проходит двухступенчатый процесс окисления даже после образования диффузионного пламени; первый происходит в зоне предварительного смешивания, богатой топливом, непосредственно после распыления жидкости, а второй – в диффузионном пламени на периферии факела.

- Сажа образуется в зоне предварительного смешивания, богатой топливом, где соотношение эквивалентности топлива и воздуха было измерено в диапазоне от 2 до 4; затем сажа растет в центре факела из-за роста поверхности, прежде чем часть ее окислится в диффузионном пламени [17].

Состав и структура сажи. Сажа образуется в процессе высокотемпературного пиролиза или при сжигании углеводородов, в основном углерода; другие элементы, такие как водород и кислород, обычно присутствуют в малом количестве. Она часто содержит растворимую органическую фракцию, в состав которой входят ароматические соединения, а также различные другие негоревшие углеводороды. Выброс сажи из дизельного двигателя определяется конкуренцией между образованием сажи и процессом окисления [18].

Состав типичной дизельной сажи приведен в таблице.

Сажа содержит не менее 1 мас.% водорода. Сера присутствует в виде соединений, поглощенных поверхностью (в виде сульфатов), в то время как кислород прочно связан.

В частицах сажи также часто обнаруживаются незначительные количества цинка, фосфора, кальция, железа, кремния и хрома. Обнаружено, что сажа находится в форме ожерельеобразных агломератов. Эти агломераты состоят из скоплений более мелких основных частиц, которые имеют сферическую или почти сферическую форму. Скопления сажи могут содержать до 4000 сферул (шариков). Размер сферул варьируется в диаметре от 10–80 нм, но в основном находится в пределах 15–50 нм.

На поверхности шариков находится прилипший углеводородный материал или растворимая органическая фракция и неорганические материалы (в основном сульфаты). Сферулы называются «первичными частицами сажи», а скопления сажи, похожие на кластеры или цепочки, определяются как «вторичные частицы», которые состоят из нескольких десятков-сотен первичных сферических частиц. Первичная частица содержит 105–106 атомов углерода. На рисунке 3 представлена микрофотография дизельной сажи, на которой показаны частицы, состоящие из скоплений сферул [19].

При просмотре сферул с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаруживаются слои с поверхностными ступенями, которые образуются многочисленными концентрическими кристаллитами. Рентгеновская дифракция, как проиллюстрировано на рисунке 4, показывает, что атомы углерода первичной частицы сажи упакованы в гексагональные гранецентрированные массивы, обычно называемые пластинками.

Пластинки располагаются слоями, образуя кристаллиты. Обычно кристаллит состоит из двух до пяти пластинок. Расстояние между слоями составляет 3,55 нм, это лишь ненамного больше, чем у графита, толщина кристаллитов составляет около 12 нм [20].

Негативное воздействие сажи на автомобильные двигатели. Вредное воздействие загрязнения смазочного масла частицами сажи давно признано.

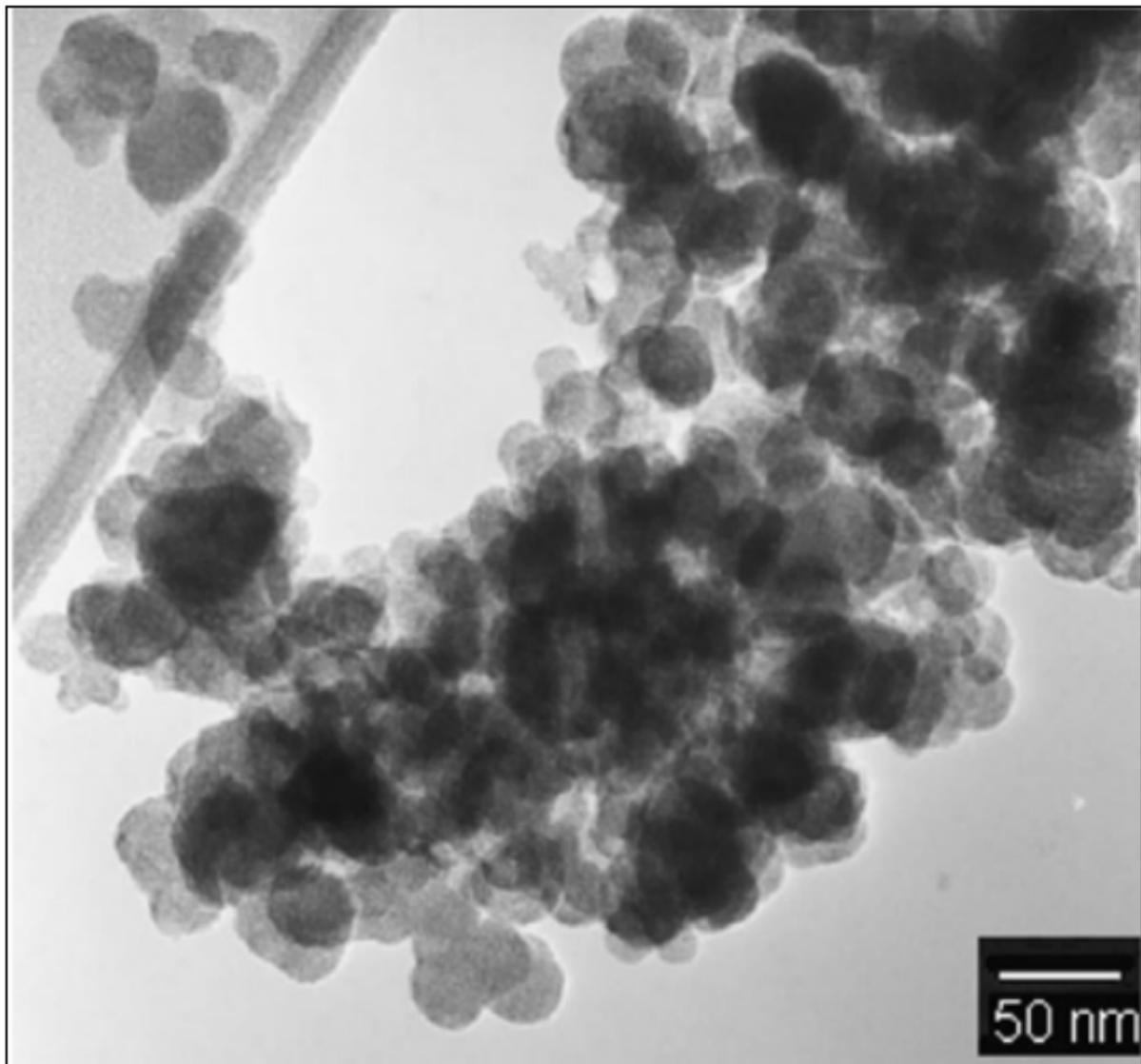


Рисунок 3 – Микрофотография дизельной сажи, на которой видны частицы, состоящие из скоплений сферул [19]

Figure 3 – Micrograph of diesel soot, which shows particles consisting of clusters of spheres [19]



Рисунок 4 – Субструктура частиц сажи [19]

Figure 4 – Substructure of soot particles [19]

Воздействие сажи является многомерным и считается, что механизм износа, вызванного сажей, представляет собой либо один, либо комбинацию некоторых из следующих факторов:

1. Сажа может либо непосредственно попасть в контакт между поверхностями движущихся частей двигателя, либо твердые частицы истирают или царапают поверхности при трении или же блокируют попадание масла в зону контакта трущихся механизмов, когда размер частиц сажи из-за агломерации превышает толщину масляной пленки, или косвенно ухудшается качество масла за счет изменения его химических свойств, что делает его неэффективным при эксплуатации в дизельных двигателях.

2. Сажа действует как абразив на противозносную твердую пленку, образованную маслом на поверхности металла, содержащую кальций, кислород, фосфор и серу.

Загрязнения сажей приводят к значительному увеличению вязкости масла и, таким образом, снижают эффективность масляного насоса, что, следовательно, влияет на скорость и количество смазки, попадающей в трибологические контакты, когда это необходимо [21, 22, 23, 24].

Микроструктура и трибохимическая активность сажи. Также считается, что микроструктура сажи оказывает влияние на ее химическую реакционную способность из-за расположения углеродной структуры, влияющей на ее стойкость к окислению. Термическое старение превращает структуру сажи из неупорядоченного аморфного углерода в более упорядоченные полиароматические соединения с более высокой стойкостью к окислению. При изучении образцов сажи из бензиновых и дизельных двигателей стало заметно, что углеродные, аморфные и графитированные структуры сажи оказывают влияние на их химическую реакционную способность в процессе окисления и газификации, при этом хорошо графитированная дизельная сажа окисляется менее легко [25].

Температура, при которой образуется сажа, также влияет на ее свойства (химический состав, площадь поверхности и морфология) и, следовательно, на ее реакционную способность.

Чем выше температура образования, тем более упорядоченными и менее реакционными являются образцы сажи.

Изучение трибохимического действия различных загрязненных сажей моторных масел

для дизельных двигателей привело к выводу, что концентрация частиц сажи не является единственной причиной износа пар трения.

Свойства, касающиеся морфологии сажи, химии поверхности и реакционной способности, играют большую роль в появлении износа [26, 27, 28].

Также было выяснено, что неспаренные электроны (оборванные связи) сильно разупорядоченной поверхности частиц сажи конкурируют с противоизносными присадками загрязненного моторного масла на металлической поверхности. Частицы сажи, будучи более полярными, имеют больше шансов сначала вступить в реакцию с металлической поверхностью, притягивая к себе присадки, тем самым увеличивая износ. Соответственно, более аморфная структура сажи в двигателе способствует высокому уровню реакционной способности с металлической поверхностью и присадками в смазочном масле. Следовательно, уровень беспорядка в микроструктуре частиц сажи пропорционален их химической реакционной способности. Другим механизмом износа, вызванным сажей, обусловленным в граничных условиях смазки, является коррозионно-абразивный механизм. Этот механизм возникает в результате одновременного образования и удаления трибопленок частицами сажи [29].

В то время как содержание частиц сажи влияет на уровень удаления трибопленок, скорость их образования определяется температурой.

Обычно считается [30], что присутствие частиц сажи в зоне трибологического контакта ответственно за повышенный износ сопрягаемых поверхностей.

Известны работы, в которых были проведены исследования влияния сажи на детали двигателей [31, 32, 33]. Сажа вводилась в моторные масла, состоящие из различных базовых масел, введенных детергентных, диспергирующих, противоизносных присадок и модификаторов трения. Также в ряде работ использовалось различное трибометрическое оборудование с разными контактами трения [34, 35, 36], в которых использовалась сажа моторного масла. На основании этих исследований выяснялось, что износ может быть связан главным образом с истиранием [37, 38] более мягкого материала твердыми частицами сажи. Известны случаи полирующего эффекта сажи при трении. Кроме этого, известны случаи шаржирования сажи в материалы пар трения, т.е. внедрения ее в поверхностные

слои. Встречаются случаи, когда углерод (неграфитная сажа) устраняет пограничную пленку, индуцированную присадкой. Это приводит к абразивному износу пар трения, но может быть компенсировано повышением вязкости базового масла и сопутствующим увеличением толщины пленки жидкости при контакте из-за мелкой дисперсности сажи в жидкости. Приведенные данные могут обеспечить работоспособность узлов трения при наличии сажи в масле.

Все эти факторы следует рассматривать как взаимодополняющие, а не противоречащие друг другу, поскольку каждый помогает лучше понять поведение сажи в автомобильном двигателе [39].

Пути образования загрязнения сажей моторных масел при эксплуатации дизельных двигателей

Основным путем появления сажи в моторном масле при работе дизельного двигателя является поступление газов из камеры сгорания в картерное пространство. Особенно процесс поступления сажи в моторное масло интенсифицируется при неполном сгорании углеводородного топлива.

Топливом для дизельных двигателей служат тяжелые нефтяные фракции, которые характеризуются длинными и гибкими углеводородными молекулами. Использование в топливах для дизельных тяжелых углеводородов позволяет производить процесс запуска двигателя без участия внешних источников энергии (в отличие от наличия системы зажигания в бензиновых двигателях).

Из-за способности дизельного топлива самовоспламеняться не требуется предварительного смешения топлива с воздухом, т.к. это происходит непосредственно в камере сгорания. Таким образом, двигатель всасывает только свежий воздух и газы из системы рециркуляции картерного пространства.

Фактически процесс горения происходит в областях, где соотношение воздух/топливо является стехиометрическим, но из-за высокой реакционной способности топлива процесс горения также происходит в зонах, где количество углеводородов значительно больше, нежели количество, необходимое для окисления кислородом. Из-за этого области, богатые топливом, ответственны за образование углеродистых атомов-загрязнителей, известных как сажа.

При быстром сгорании топлива, накопленного во время задержки воспламенения, сгорает только часть топлива (около 10%). Далее

начинается смешанное контролируемое сжигание. На этой фазе скорость сгорания зависит от скорости, с которой непрерывно впрыскиваемое топливо испаряется, распределяясь между молекулами воздуха. Кроме того, эту фазу можно контролировать, регулируя скорость впрыска. Неокисленное топливо образует сажу из-за несгоревших полиароматических углеводородов. Для улучшения качества смеси решающее значение приобретает вихревое движение внутри камеры сгорания. Вихревое движение необходимо для уравнивания высокой реакционной способности дизельного топлива. Его способность гореть в богатых средах позволяет молекулам углеводородов осуществлять процессы дегидрирования, переходя от отношения Н/С от 1,85 до 0,1.

В результате такого поведения углеводородные цепи остаются неокисленными, поскольку водород в первую очередь вступает в реакцию с кислородом. Эти углеводородные цепочки имеют тенденцию накапливаться с образованием твердых частиц. Данные скопления углерода переносятся отработавшим газом, с видимой сажей при выхлопе двигателя, если он не оснащен сажевым фильтром. Однако сажа может продолжать окисляться, если присутствует кислород и температура достаточно высока [40, 41, 42].

Второй путь образования сажи возможен в случае неисправной работы элементов топливной системы и нарушения герметичности камеры сгорания. Всё это приводит к попаданию топлива в моторное масло. При работе двигателя из-за попадания топлива в моторное масло и окисления легких топливных углеводородов в смазочном материале происходит накопление элементарного углерода (сажи), ненасыщенных соединений, нитроэфиров, а также соединений, содержащих карбонильные, карбоксильные и гидроксильные функциональные группы. Сера и кислород, присутствующие в масле, способствуют дальнейшему преобразованию продуктов этих реакций в нерастворимые полимерные структуры – смолы и лаки. К образованию отложений, содержащих серу и кислород, приводит воздействие сернистых соединений на масляную пленку в канавках поршней, где установлены поршневые кольца. Результатом окисления и полимеризации указанных продуктов становится образование твердых отложений, способствующих потере подвижности поршневых колец, а это потеря компрессии и интенсификация процесса поступления топлива в масло [43, 44].

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе приведены этапы образования сажи в дизельных двигателях внутреннего сгорания.

2. Рассмотрены возможные побочные эффекты в случае загрязнения моторного масла частицами сажи.

3. Отмечено влияние частиц сажи на трибологическую составляющую поверхностей пар трения.

4. В условиях работы дизельного двигателя с высоким содержанием топлива и высокой нагрузкой резко возрастает образование сажи.

5. Сажа в моторном масле при эксплуатации дизельных двигателей образуется из-за неполного сгорания углеводородного дизельного топлива либо же вследствие попадания последнего в смазочный материал.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. E J., Xu W., Ma Yi, Tan D., Peng Q., Tan Ya., Chen L. Soot formation mechanism of modern automobile engines and methods of reducing soot emissions: A review. *Fuel Processing Technology*. 2022. 235: 107373. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107373>

2. Omar A. Al Sh., Salehi F. M., Farooq U., Morina A., Neville A. Chemical and physical assessment of engine oils degradation and additive depletion by soot. *Tribology International*. 2021. 160: 107054. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107054>

3. Wei J., Lu W., Zeng Y., Huang H., Pan M., Liu Y. Physicochemical properties and oxidation reactivity of exhaust soot from a modern diesel engine: Effect of oxy-fuel type. *Combustion and Flame*. 2022. 238: 111940. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111940>

4. Wang Y., Zhuang Y., Yao M., Qin Y., Zheng Zh. An experimental investigation into the soot particle emissions at early injection timings in a single-cylinder research diesel engine. *Fuel*. 2022.316: 123288. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123288>

5. Zhang X., Song Ch., Lyu G., Li Yu., Qiao Yu., Li Zh. Physicochemical analysis of the exhaust soot from a gasoline direct injection (GDI) engine and the carbon black. *Fuel*. 2022. 322. 124262. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124262>

6. Liang X., Wang Ya., Wang Yu., Zhao B., Zhang Z., Lv X., Wu Zh., Cai X., Wang K. Impact of lubricating base oil on diesel soot oxidation reactivity. *Combustion and Flame*. 2020. 217. Pp. 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.03.035>

7. Liang X., Zhao B., Wang K., Lv X., Wang Ya., Liu J., Wang Yu. Impact of early injection on physicochemical characteristics of diesel soot particles. *Fuel*. 2021. 292. 120262. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120262>

8. Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Sánchez-Valdepeñas J. Soot reactivity analysis and implications on diesel filter regeneration. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. 78. 100833. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100833>

9. Liu X., Liu J., Zhao L., Ma Zh., Li J., Wang X., Chen W., He Ch. Effects of operating conditions on the

morphology and internal structure of soot particles emitted from an agricultural tractor. *Biosystems Engineering*. 2020. 198. pp. 280-290. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2020.08.018>

10. Wang Yu., Chen Yu, Liang X., Tan P., Deng S. Impacts of lubricating oil and its formulations on diesel engine particle characteristics. *Combustion and Flame*. 2021. 225. Pp. 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.047>

11. Wolak A., Molenda J., Zając G., Janocha P. Identifying and modelling changes in chemical properties of engine oils by use of infrared spectroscopy. *Measurement*. 2021. 186. 110141. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110141>

12. Kozina A., Radica G., Nižetić S. Analysis of methods towards reduction of harmful pollutants from diesel engines. *Journal of Cleaner Production*. 2020. 262. 121105. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121105>

13. Qian Y., Li Z., Yu L., Wang X., Lu X. Review of the state-of-the-art of particulate matter emissions from modern gasoline fueled engines. *Applied Energy*. 2019. 238. Pp. 1269-1298. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.179>

14. Eismark J., Christensen M., Andersson M., Karlsson A., Denbratt I. Role of fuel properties and piston shape in influencing soot oxidation in heavy-duty low swirl diesel engine combustion. *Fuel*. 2019. 254. 115568. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.151>

Neha, Prasad R., Singh S.V. A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. 8. 103945. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103945>

15. Tan P., Cao Ch., Hu Zh., Lou D. Modeling of soot fragmentation that proceeds in a catalyzed diesel particulate filter of a diesel engine. *Chemical Engineering Journal*. 2019. 375. 122110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122110>

16. Guo Yi, Horchler E. J., Fairley N., Stevanovic S., Shang J., Ristovski Z. An experimental investigation of diesel soot thermal-induced oxidation based on the chemical structure evolution. *Carbon*. 2022. 188. Pp. 246-253. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.11.068>

17. Wang Zh., Shen L., Lei J., Yao G., Wang G. Impact characteristics of post injection on exhaust temperature and hydrocarbon emissions of a diesel engine. *Energy Reports*. 2022. 8. Pp. 4332-4343. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.03.080>

18. Ni P., Bai L., Wang X., Li R. Characteristics of evolution of in-cylinder soot particle size and number density in a diesel engine. *Fuel*. 2018. 228. 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.158>

19. Yildiz I., Caliskan H., Mori K. Effects of cordierite particulate filters on diesel engine exhaust emissions in terms of pollution prevention approaches for better environmental management. *Journal of Environmental Management*. 2021. 293. 112873. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112873>

20. Wu H., Dong X., Shi Zh., Li H., Cao W., Zhang L., Bo Ya., Li X. Effect of injection timing on knock combustion and pollutant emission of heavy-duty diesel engines at low temperatures. *Chemosphere*. 2022. 305. 135519. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135519>

21. Zhang W., Fan Ch., Lyu G., Li Yu., Liu Ye, Wang Ch., Song Ch. An analysis of the in-cylinder soots

generated from the main- and post-injection combustion in diesel engines. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.216>

22. Abián M., Martín Cr., Nogueras P., Sánchez-Valdepeñas J., Rodríguez-Fernández J., Lapuerta M., Alzueta M. U. Interaction of diesel engine soot with NO₂ and O₂ at diesel exhaust conditions. Effect of fuel and engine operation mode. *Fuel*. 2018. 212. Pp. 455-461. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.025>

23. Rohani B., Bae Ch. Morphology and nano-structure of soot in diesel spray and in engine exhaust. *Fuel*. 2017. 203. Pp. 47-56. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.093>

24. Sun Ch., Martin J., Boehman A. L. Impacts of advanced diesel combustion operation and fuel formulation on soot nanostructure and reactivity. *Fuel*. 2020. 276.118080. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118080>

25. Tormos B., Novella R., Gomez-Soriano J., García-Barberá A., Tsuji N., Uehara I., Alonso M. Study of the influence of emission control strategies on the soot content and fuel dilution in engine oil. *Tribology International*. 2019. 136. Pp. 285-298. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.066>

26. Hosseini S. H., Rastegari H., Aghbashlo M., Hajiahmad A., Hosseinzadeh-Bandbafha H., Mohammadi P., Sisi A. J., Khalife E., Lam S. Sh., Pan J., Khataee A., Tabatabaei M. Effects of metal-organic framework nanoparticles on the combustion, performance, and emission characteristics of a diesel engine. *Energy*. 2022. 260. 125070. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125070>

27. Guo Y., Ristovski Z., Graham E., Stevanovic S., Verma P., Jafari M., Miljevic B., Brown R. The correlation between diesel soot chemical structure and reactivity. *Carbon*. 2020. 161. Pp. 736-749. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.061>

28. Zhang Q., Liu Sh., Wang Zh., Li R., Zhang L., Dong Zh. Effects of a barium-based additive on gaseous and particulate emissions of a diesel engine. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. 427. 128124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128124>

29. Fattah I.M.R., Yip Ho L., Jiang Zh., Yuen A.C.Y., Yang W., Medwell P. R., Kook S., Yeoh G.H., Chan Q.N. Effects of flame-plane wall impingement on diesel combustion and soot processes. *Fuel*. 2019. 255. 115726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115726>

30. Salehi F. M., Morina A., Neville A. The effect of soot and diesel contamination on wear and friction of engine oil pump. *Tribology International*. 2017.115. pp. 285-296. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.041>

31. Zhu D., Zhao R, Wu H., Shi Zh., Li X. Experimental study on combustion and emission characteristics of diesel engine with high supercharged condition. *Chemosphere*. 2022. 304. 135336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135336>

32. Cao Z, Wu H, Chen Z, Xiao P,Hu Z, Li X. Numerical investigation of component coupling effect on soot forming under low temperature condition. *Fuel*. 2022. 330. 125630. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125630>

33. Fuad A., Rasid A., Zhang Ya. Comparison of the burning of a single diesel droplet with volume and surface contamination of soot particles. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2021. 38. Pp. 3159-3166. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.092>

34. Fan Ch., Song Ch., Lv G., Wei J., Zhang X., Qiao Yu., Liu Ye. Impact of post-injection strategy on the physicochemical properties and reactivity of diesel in-cylinder soot. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2019. 37. Pp. 4821-4829. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.08.001>

35. Cadrazco M., Santamaría A., Agudelo J. R. Chemical and nanostructural characteristics of the particulate matter produced by renewable diesel fuel in an automotive diesel engine. *Combustion and Flame*. 2019. 203. Pp. 130-142. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.02.010>

36. Wu H., Xie F., Han Y., Zhang Q., Li Y. Effect of cetane coupled injection parameters on diesel engine combustion and emissions. *Fuel*. 2022. 319. 123714. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123714>

37. Kurien C., Srivastava A. K., Gandigudi N., Anand K. Soot deposition effects and microwave regeneration modelling of diesel particulate filtration system. *Journal of the Energy Institute*. 2020. 93. Pp. 463-473. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.07.005>

38. Rocca A.La, Ferrante A., Haffner-Staton E., Cairns A., Weillhard A., Sans V., Carlucci A. P., Laforgia D. Investigating the impact of copper leaching on combustion characteristics and particulate emissions in HPCR diesel engines. *Fuel*. 2020. 263. 116719. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116719>

39. Verma P., Pickering E., Jafari M., Guo Yi, Stevanovic S., Fernando J.F.S., Golberg D., Brooks P., Brown R., Ristovski Z. Influence of fuel-oxygen content on morphology and nanostructure of soot particles. *Combustion and Flame*. 2019. 205. Pp. 206-219. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.009>

40. Ferraro G., Fratini E., Rausa R., Baglioni P. Impact of oil aging and composition on the morphology and structure of diesel soot. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. 512: 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.033>

41. Pfau S.A., Rocca A. La, Haffner-Staton E., Rance G.A., Fay M.W., Brough, S. Malizia R.J. Comparative nanostructure analysis of gasoline turbocharged direct injection and diesel soot-in-oil with carbon black. *Carbon*. 2018. 139. Pp. 342-352. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.050>

42. Bagi S., Sharma V., Aswath P. B. Role of dispersant on soot-induced wear in Cummins ISB engine test. *Carbon*. 2018. vol. 136. pp. 395-408. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.066>

43. Korneev S. V., Bakulina V. D., Yarmovich Y. V., Pashukevich S. V. Influence of base oils on changes in the performance characteristics of motor oils when exposed to high temperatures and diluted with fuel // AIP Conference Proceedings, Omsk, 24–27 february 2021. Omsk, 2021. P. 020001. DOI 10.1063/5.0075527. EDN UOLQSH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Пашукевич София Вячеславовна – аспирант группы Ма – 202 кафедры «Химия и химическая технология», SPIN-код: 5626-7085.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Sophia V. Pashukevich – Postgraduate student, Chemistry and Chemical Technology Department, SPIN-код: 5626-7085.