

УДК 389.006.91

УЛУЧШЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА КАЧЕСТВА ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

Мамбетаев Арман Орынбасарович

Магистрант 1 курса,

кафедра «Метрология и взаимозаменяемость»,

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

Научный руководитель: Скрипка В.Л.,

доктор технических наук, профессор кафедры «Метрология и взаимозаменяемость»

Автомобильный транспорт по мере своего развития предъявлял все большие требования не только к количеству, но и к качеству бензина. Основным эксплуатационным свойством бензинов является детонационная стойкость. Детонация — это процесс очень быстрого сгорания рабочей смеси (взрывной) с образованием в камере сгорания ударных волн. Детонация приводит к прогоранию поршней и выпускных клапанов. Внешние признаки детонации — характерный металлический стук и вибрация, черный цвет отработавших газов (дым), неровная работа двигателя.

Главным признаком детонации служит резкий звонкий стук в двигателе, который хорошо слышен с места водителя. Многие водители полагают, что это стучат поршневые пальцы. В действительности источником этих звуков являются вибрации деталей двигателя от действия детонационной (ударной) волны.

Процесс сгорания бензина в двигателе сложный физико-химический и технологический процесс, связанный с выполнением противоречивых требований. Лучше всего сжигать топливную смесь с минимальным избытком топлива. Но необходимо обеспечить равномерность горения, не допускать его взрывного характера.

Однако не все углеводороды сгорают одинаково. Многие из них образуют в качестве промежуточных перекисные соединения и продукты их распада — свободные радикалы. Все эти вещества очень нестойки, склонны к взрыву. Вот и получается иногда: искра от пламени зажгла топливную смесь, фронт пламени пошел по цилиндру, а в верхней его части накапливаются перекиси. И когда остается еще 15—20% неизрасходованной топливной смеси, происходит взрыв. Скорость распространения пламени при этом увеличивается в сотни раз — до 2500 м/с! Ударная волна многократно отражается от стенок цилиндра и от поршня, начинаются вибрации, в двигателе появляется характерный металлический стук... Словом, происходит детонация. Основными причинами возникновения детонации являются: несоответствие сорта бензина степени сжатия двигателя (слишком низкое октановое число), раннее зажигание, большое количество нагара в камере сгорания, работа двигателя при полностью открытой дроссельной заслонке и низкой частоте вращения коленчатого вала, что бывает, например, при движении на подъеме «внатяг», когда водитель своевременно не перешел на низшую передачу. Длительная работа двигателя с интенсивной детонацией недопустима, так как это может привести к повреждению прокладки головки блока цилиндров, прогоранию поршней и клапанов.

При прочих одинаковых условиях наибольшей склонностью к детонации отличается н-гептан, а наименьшей — 2,2,4-триметилпентан (изооктан). Эти углеводороды и были приняты в качестве эталонных при определении так называемого октанового числа. Эта условная величина определяется следующим образом. Представьте себе испытательный стенд, где размещен одноцилиндровый двигатель внутреннего сгорания с карбюратором. При испытаниях этот двигатель запускают на исследуемом топливе, а специальные датчики фиксируют все показатели режима, характеризующие степень детонации. После этого подбирают смесь эталонных топлив

— н-гептана и изооктана, при которых двигатель ведет себя точно так же, как и при исследуемом топливе. Детонационная стойкость н-гептана принимается равной нулю, а изооктана равной ста. А дальше понятно — процентное содержание изооктана в эталонной смеси и есть характеристика детонационной стойкости бензина. Так, скажем, если изооктана в смеси 80%, то и октановое число (ОЧ) считают равным восьмидесяти пунктам.

Другими словами, октановое число — относительная и безразмерная величина, не имеющая физического смысла. Но это еще не все. Двигатели бывают разные; условия, в которых Они работают, тоже неодинаковы. Скажем, одно дело стабильность сгорания топлива в двигателе тяжелого грузовика, работающего на пониженных передачах, и совсем другое — детонация в двигателе легкового автомобиля, работающего в форсированном режиме на высоких оборотах.

Из-за этого в стандартах разных стран появились различные методы испытаний детонационной стойкости бензина. Наибольшее распространение получили моторный и исследовательский методы. Моторный метод имитирует более жесткие условия работы двигателя. При этом топливная смесь после карбюрации нагревается до 149 °С, а частота вращения выдерживается постоянной 900 об/мин. По исследовательскому методу частота вращения снижается до 600 об/мин, а смесь не подогревается вообще. Соответственно, и октановые числа по моторному и исследовательскому методу маркируются по-разному — МОЧ и ИОЧ. Естественно, при использовании разных методов и результаты измерений различаются, иногда довольно существенно. Так, ароматические углеводороды C6-C8 дают различия в измерениях ИОЧ и МОЧ до 10 пунктов.

Использование стандартных лабораторных методов применяемых в нефтепереработке (ГОСТ-8226-82, ГОСТ 522-86) позволяет получить результат ОЧ не ранее чем через 1 - 2 часа. В реальных условиях работы заводских лабораторий, как правило, 2 - 3 часа. В следствии чего наряду со стандартными методами определения октановых чисел в настоящее время получают широкое распространение экспресс-методы, основанные на применении спектральных методов анализа. В том числе и спектральный анализ в инфракрасной области. Недостоверность экспресс - методов (около 4%) не превышает неточность определения октанового числа и других антидетонационных свойств бензинов узаконенными лабораторными методами, например, по ГОСТ 8226. Однако в следствии «неузаконенности» этих методов, результаты, полученные на основе их применения, не признаются при выдаче паспортов качества, при приемо-сдаточных операциях, при выставлении претензий и т.п. Для того чтоб «узаконить» экспресс - методы, необходимо существенно повысить их достоверность. Это может доказать их преимущества или хотя бы эквивалентность с применяемыми лабораторными методами. Для улучшения достоверности характеристик экспресс-метода предлагаем использовать методику сравнения, когда октанометром определяем октановое число бензина и сравниваем с пробой бензина, которая до этого была определена с использованием того же октанометра, но параметры которой до этого были определены стандартным лабораторным методом. Поскольку на осуществление замера октанового числа с помощью октанометра уходит порядка 40-50 секунд, можно провести многократные измерения и произвести стандартную статистическую обработку полученных результатов, в частности, предлагаемая методика позволяет использовать дисперсионный анализ и рассматривать оценку образцовой пробы как модель, а получаемые результаты контролируемого бензина проверять на адекватность модели. Например, пусть число групп наблюдений будет равно m и число наблюдений в каждой точке равно n . Всего мы располагаем mn наблюдениями, которые обозначим через x_{ij} , где i — номер группы, а j — номер произведенного в этой группе наблюдения, так что i изменяется от 1 до m , а j — от 1 до n .

Для выявления влияния отдельных факторов общую дисперсию разобьем на составляющие S_1^2 и S_2^2 , характеризующие соответственно дисперсность образцовой пробы и дисперсность измерений. Для решения вопроса о существенности влияния указанных факторов на результат измерения вычисляем средние арифметические значения из ряда наблюдений в каждой точке

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}$$

и общее среднее арифметическое значение $\bar{x}$ всех mn наблюдений

$$\bar{x} = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij}.$$

Для оценки влияния систематических факторов проверки нулевой гипотезы о допустимости расхождения средних арифметических вычисляем критерий

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{\frac{Q_1}{m-1}}{\frac{Q_2}{m(n-1)}},$$

где S_1^2 – межгрупповая дисперсия (число степеней свободы $k_1 = m-1$); S_2^2 – средняя дисперсия групп (число степеней свободы $k_2 = m(n-1)$); $Q_1 = n \sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x})^2$ – сумма квадратов отклонений между группами; $Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$ – сумма квадратов отклонений внутри групп.

Величина Q_1 представляет собой сумму квадратов разностей между средними арифметическими $\bar{x}_i$ отдельных групп и общим средним значением $\bar{x}$ по всей совокупности наблюдений и характеризует дисперсность объекта.

Величина Q_2 представляет собой сумму квадратов разностей между отдельными наблюдениями и средним арифметическим значением $\bar{x}_i$ соответствующей группы и характеризует остаточное рассеяние случайных погрешностей измерений.

Общая сумма квадратов отклонений отдельных наблюдений от общей средней $\bar{x}$

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

И согласно распределению Фишера с $k_1 = m-1$ и $k_2 = m(n-1)$ степенями свободы различие средних арифметических значений будем считать допустимыми, если F при выбранном уровне значимости q лежит в пределах от

$$\frac{1}{F_{q/2}} \leq F \leq F_{q/2}.$$

Также целесообразно выполнить кластеризацию до проведения факторного анализа. Основной целью кластерного анализа было разделение спектров бензинов внутри данного класса на "квазилинейные" кластеры, характеризующиеся максимальным геометрическим подобием спектров (а, следовательно, и углеводородного состава). Работы по проведению кластерного анализа состоят из следующих этапов:

определение "подклассов" (кластеров) внутри данного класса бензинов;

разделение образцов бензина данного класса на калибровочные множества, соответствующие выявленным кластерам и построение по этим данным калибровочных моделей;

выявление условия (дискриминирующей функции) определения кластера бензина по спектру, по признаку характеризующему данный тип бензина.

Для определения количества и примерного состава кластеров на всем множестве данных для данного класса бензина строим иерархическое дерево. В качестве меры расстояния выбираем Евклидово расстояние, как наиболее применимое для общего случая. Для оценки "расслоения" образцов внутри данного класса бензина в качестве правила объединения выбираем взвешенное попарное среднее.

Для более однозначного разделения образцов на кластеры используем метод К-средних. Максимальное количество кластеров выбираем исходя из результатов построения дендрограммы. В качестве правила при расчете кластерных центров используем максимизацию межкластерного расстояния, с тем, чтобы получить кластеры, максимально отличающиеся друг от друга спектрально. Результаты кластерного анализа идентичны результатам древовидной кластеризации.

Составляем калибровочных множества - для каждого кластера соответственно. На этих калибровочных множествах строим модели определения октановых чисел. Из каждого калибровочного множества делаем контрольную выборку, не включенную в расчет при разработке моделей.

Анализ контрольных множеств показал:

погрешность определения ОЧ образца, отнесенного к данному кластеру, не превышает норматив точности, предписанный для данного метода;

при обсчете образца, принадлежащего к одному кластеру, по модели другого кластера, результат позволяет однозначно идентифицировать, что образец к данному кластеру не относится, что в значительной мере повышает надежность определения.

Полученные в результате проведения этих работ модели определения октановых чисел, совместно с дискриминирующей функцией, позволяющей по спектру идентифицировать кластер бензина, подвергались сверке со стандартными методами. В результате установлено:

более чем в 90% случаев результат определения октанового числа методом ИК-спектроскопии соответствовал результату определения по стандартному методу испытания (с учетом норматива воспроизводимости для данного метода);

применение дискриминирующей функции в подавляющем большинстве случаев позволяет идентифицировать кластер бензина;

однако, в ряде случаев, были достоверно определены образцы бензинов, не входящие ни в один из определенных кластеров. При этом следует отметить, что по результатам определения был видно, что эти образцы уникальны.

Такой подход позволяет использовать предлагаемую методику и для проведения кластерного анализа и снизит вероятность неверных заключений до уровня необходимого для «узаконивания» экспресс - методов.

Обобщая вышесказанное можно заключить, что применение данного экспресс-метода даст возможность резко улучшить достоверность получаемых результатов в сравнении с утвержденными стандартными лабораторными методами, кроме того предлагаемая методика потенциально имеет более высокие показатели по технологичности (трудоемкости, скорости получения результатов, возможности применения прогрессивных методов обработки результатов), а также уменьшения затрат на проведение экспресс - анализов углеводородов.