МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_В.Л. Чумак

«\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2020 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА**

**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спeціaльністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»,

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

**Тема: «Модифікування характеристик якості спиртовмісних бензинів за допомогою композицій поверхнево-активних речовин»**

Виконавець: студентка групи ХП 205М Сергієнко О.А. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Керівник: професор, д.х.н. Ледовських В.М. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Дмитруха Т.І.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Столярова Н.В.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

Спeціaльність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_В.Л. Чумак

“\_\_\_”\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання дипломної роботи**

Сергієнко Олени Анатоліївни

1.Тема дипломної роботи: **«Модифікування характеристик якості спиртовмісних бензинів за допомогою композицій поверхнево-активних речовин»** затверджена Наказом ректора від 19.11.2019 року № 26871/ст.

2.Термін виконання роботи: з 14.10.2019 по 09.02.2020 р.

3.Вихідні дані до роботи: автомобільний бензин А-95, етиловий спирт, неоніл АФ 9-10, олеїнова кислота.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Характеристика автомобільних бензинів. Розділ 2. Поверхнево-активні речовини. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов’язкового графічного (ілюстративного) матеріалу:

- графіки залежності тиску насиченої пари, поверхневого натягу спиртовмісного бензину від концентрації суміші ПАР при їх сумарній концентрації 0,1% об.

6. Календарний план – графік

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №  п/п. | Завдання | Термін виконання | Відмітка  про виконання |
| 1. | Отримання теми дипломної роботи. Проведення літературного дослідження за напрямом дипломної роботи. Ознайомлення з теоретичними основами проведення аналізів автомобільних бензинів. | 07.10.19 – 03.11.19 |  |
| 2. | Проведення визначення тиску насиченої пари спиртовмісного бензину з додаванням композицій поверхнево-активних речовин. | 04.11.19 –17.11.19 |  |
| 3. | Проведення визначення поверхневого натягу досліджуваних зразків. | 18.11.19 – 02.12.19 |  |
| 4. | Опрацювання та узагальнення одержаних експериментальних результатів. | 03.12.18 – 14.12.19 |  |
| 5. | Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці. | 15.12.19 – 09.01.20 |  |
| 6. | Узагальнення матеріалу, оформлення пояснювальної записки, підготовка доповіді та презентації. | 10.01.20 – 09.02.20 |  |

7.Консультанти з окремих розділів

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Розділ | Консультант  (посада, П.І.Б.) | Дата, підпис | |
| Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона навколишнього середовища | к.т.н., доц. Дмитруха Т. І. |  |  |
| Охорона праці | к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д. |  |  |

Дата видачі завдання:« 07» жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ професор, д.х.н. Ледовських В.М.

Завдання прийняла до виконання: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Сергієнко О.А.

**РЕФЕРАТ**

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Модифікування характеристик якості спиртовмісних бензинів за допомогою композицій поверхнево-активних речовин»: 106 ст., 20 рис., 15 табл., 76 використаних літературних джерел.

АВТОМОБІЛЬНІ БЕНЗИНИ, СПИРТОВМІСНІ БЕНЗИНИ, ЕТАНОЛ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ, ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

**Об’єкт дослідження** – процес модифікування експлуатаційних характеристик спиртовмісних бензинів сумішшю поверхнево-активних речовин.

**Предмет** **дослідження** – спиртовмісні автомобільні бензини.

**Мета роботи** – проаналізувати властивості бензинів, дослідити процес підвищення температури насиченої пари спиртовмісного бензину за допомогою композицій поверхнево-активних речовин.

**Методи дослідження** – літературний огляд, метод ізомолярних серій, визначення тиску насиченої пари, метод підрахунку крапель.

У дипломній роботі досліджено властивості автомобільних бензинів, переваги та недоліки кисневміних бензинів, розроблено процес підвищення тиску насиченої пари за допомогою суміші поверхнево-активних речовин.

**ЗМІСТ**

ВСТУП………………………………………………………………………..…….8

РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ….……..…14

* 1. Загальна характеристика автомобільних бензинів………….….... .…..…14
  2. Експлуатаційні властивості автомобільних бензинів……….…….……..16
     1. Випаровуваність............................................................................................19
     2. Займистість і горючість………………………………………..….……….26
     3. Хімічна стабільність……………………………..………...………………38
     4. Фізична стабільність…………………..…………………………….……..41
     5. Схильність до утворення відкладень та нагарів…………………..…..….45
  3. Кисневмісні присадки до автомобільних бензинів………..……….…….49
     1. Загальні відомості про кисневмісні присадки до автомобільних бензинів……………….………………………………………………………………….49
     2. Технічні аспекти застосування етанолу в бензинах….…….………...….52

РОЗДІЛ 2. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ………………..……...…..57

2.1. Загальна характеристика поверхнево-активних речовин (ПАР)……….…57

2.2. Емульсії…………………………………..……………………………..…….60

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА……………………..…...……63

3.1. Вихідні речовини……………………………………………………………..63

3.2. Тиск насиченої пари……………………..……………………….…………..64

3.2.1. Сутність методу визначення тиску насиченої пари………………..….…65

3.2.2. Прилад для вимірювання тиску насиченої пари………………..…….….65

3.2.3. Підготовка до випробування…………………..…………………………..67

3.2.4. Проведення дослідження……………………………..…………………....69

* + 1. Результати визначення тиску насиченої пари спиртовмісного бензину..70
  1. Вплив концентрації ПАР та їх суміші на тиск насиченої пари спиртовмісного бензину………………………………………………………………...73
  2. Поверхневий натяг………………………………….………………….…..73

3.4.1. Прилади і матеріали…………………………….……………...……….….73

3.4.2. Методика визначення поверхневого натягу……………..………….……74

3.4.3.Результати проведення вимірювання поверхневого натягу спиртовмісного бензину………………………………………….…………..………….75

3.5. Висновки до розділу…………………………………....…………………….76

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА………….....….78

4.1. Вплив автомобільних бензинів на навколишнє середовище.......................78

4.2. Вплив поверхнево-активних речовин на довкілля……………..….……….80

4.2.1. Негативний вплив на живі системи…………….…………………………81

4.2.2. ПАР як забруднювачі стічних вод……………………….……….……….83

4.3. Заходи з безпеки для навколишнього середовища……...……………….…84

4.4. Висновки до розділу…………………….……………………………...…….86

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ………………………………………………..….88

Вступ………………………………………………………………….…....………88

5.1 Аналіз умов праці…………………………….……………………………….88

5.1.1. Організація робочого місця……………………….………………...……..88

5.1.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників…….…….….89

5.1.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників, {що діють на робочому місці суб’єкта ДП/ДР}…………………………….…………………………89

5.1.3.1. Мікроклімат робочої зони…………………………………….……..…..89

5.1.3.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони…………….………….……90

5.1.3.3. Природне та штучне освітлення………….……………………….…….91

5.1.3.4. Виробничий шум…………………………………………….……...……91

5.1.3.5. Електробезпека………………………….………………………..………92

5.2. Розробка заходів з охорони праці…………………………………...………92

5.2.1. Нормалізація повітря робочої зони…………………………….……….…92

5.3. Пожежна безпека………………………………………….…………….……93

5.4. Розрахункова частина…………………………………………………….….94

5.5. Висновки до розділу «Охорона праці»……………………………...………96

ВИСНОВКИ………………….……………………………………………………97

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ………………………………………………………………………………...100

**ВСТУП**

Протягом останніх десятиліть питання якості та застосування автомобільних бензинів набули абсолютно нового значення і стали на ряду з найважливішими проблемами, від вирішення яких залежить технічний прогрес та розвиток економіки. На сьогоднішній день вимоги до якості бензинів досить високі і для нових двигунів доводиться розробляти нові види бензинів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Розробка нових видів бензину і покращення існуючих мають здійснюватися з врахуванням інтересів автомобільної та нафтопереробної промисловості та організацій, що експлуатують техніку.

Проаналізовано, що в цілому на долю встановлених двигунів на транспортних засобах приходиться до 70% сумарного світового споживання нафтопродуктів. Використання такої кількості вуглеводневого палива нафтового походження викликає 2 глобальні проблеми:

* економічну, пов’язану з високою вартістю нафтопродуктів, низькими запасами потужностей світового видобування нафти і зростанням їх світового споживання;
* екологічну. Рахується, що частка автотранспорту в забруденні міського повітря складає 82% від усіх викидів в атмосферу шкідливих газів [1].

Один зі шляхів зменшення забруднення довкілля - це зниження токсичності викидів автомобільних бензинів. Для досягнення цієї мети використовують альтернативні моторні палива. Одним із направлень, які дозволяють, з одного боку, суттєво зменшити кількість шкідливих речовин у відпрацьованих газах двигунів, а з іншої – знизити споживання нафтопродуктів, є розробка сумішевих бензинів, яка полягає в додаванні оксигенатів – оксигенвмісних речовин.

Прогресивним видом альтернативного палива у сучасних реаліях є спирти - метиловий, етиловий, ізопропіловий, ізобутиловий та ін. Одним з альтернативних джерел енергії є етанол, використання якого, як моторного палива знайшло широке практичне застосування у багатьох країнах світу з огляду на його переваги.

Виробництво етанолвмісних палив сприяє скороченню витрат традиційного бензину як невідновлюваного джерела енергії, що виробляється з нафти.

Використання паливного етилового спирту, а також паливних бензино-спиртових сумішей, окрім значного економічного ефекту, дозволяє істотно зменшити вміст шкідливих компонентів вихлопних газів (чадного газу СО, закису азоту N2O, окису азоту NO та сполук конденсації), порівняно з їх вмістом при використанні чистого бензину. Одночасно, при оксигенуванні бензинів зменшується теплота згоряння паливо-повітряної суміші, здійснюється більш швидке відведення тепла з камери згоряння та, як результат, зменшується максимальна температура згоряння і підвищується детонаційна стійкість палив. Слід зазначити, що поряд із перевагами використання спиртових палив присутні і негативні явища, такі як підвищення викидів альдегідів і випаровування вуглеводневих речовин. Вміст альдегідів зростає зі збільшенням концентрації спиртів у суміщі. Їх зниження добиваються додаванням до спиртів води і присадок до палива (наприклад ≈ 0,8% аніліну) [2].

Попри більш високу вартість у порівнянні з метанолом, використання етанолу в якості моторного палива краще по ряду причин:

* володіє вищою теплотою згоряння (на 35% вище, ніж у метанола);
* краще розчиняється в бензині;
* має меншу корозійну активність, а також меншу токсичність;
* етанол сприяє зниженню парникових газів, викидів котелень і автомобільних вихлопів, токсичних речовин і аерозолів в атмосферу, зменшення утворення нагару в двигунах;
* етанол біорозкладний і не забруднює природні водні системи;
* етанол є відновлювальним ресурсом, в той час як утворення викопних палив (вугілля, нафта) займає мільйони років.

Етиловий за деякими параметрами перевершує бензин. У ньому набагато менше домішок (наприклад, сірки). Застосування етанолу дозволяє вивести зі складу бензину канцерогенний бензол.

Поряд із перевагами етанолвмісних палив вони мають ряд недоліків:

- майже на 40% менша, ніж у бензину, теплотворна здатність етанолу призводить до зниження потужності, що розвивається двигуном. Однак, даний недолік в значній мірі компенсується більшою повнотою згоряння етаноловмісного бензину;

- фазова їх нестабільність при обводнюванні, тобто розшарування сумішей. Рішенням даної проблеми може бути введення в етаноловмісне паливо певних добавок, а також забезпечення умов, що перешкоджають попаданню води в паливо;

- наявність в спиртах полярної гідроксильної групи, яка робить їх хімічно активнішими, ніж ефіри і традиційні види палив. Етанол навіть при малому вмісті води набуває високу електропровідність, тому сприяє корозії металів. Причому він особливо агресивний по відношенню до цинку, латуні, свинцю, алюмінію, а також сталі, покритої сплавом свинцю і олова (припої на свинцевій основі). Тому, наприклад, на бразильських автомобілях, що використовують бензино-етанольне паливо, деякі мідні і цинкові деталі замінюються на нікелеві.

При додаванні в бензин спиртів у кількостях не більше 11% їх недоліки стають несуттєвими. Відомо, що при вмісті етанолу в паливній суміші до 11% не потрібно модернізації двигунів і при цьому труднощів в експлуатації автомобілів не виникає. Всі великі виробники автомобілів, мотоциклів і снігоходів в США схвалили використання в якості палива для своєї продукції суміші бензину і етанолу (до 11%). У зв'язку з чим, останнім часом найбільша увага приділяється розробці добавок на основі спирту. Крім того, за кордоном в бензинових двигунах практичне застосування отримали суміші 10-20% етанолу з нафтовими бензинами, що отримали назву «газохол».

Відповідно до стандарту ASTM, розробленим Національною комісією зі спиртових палив США, газохол з 11% етанолу характеризується наступними показниками: густина 730-760 кг/м3, температурні межі википання 25-210°С, теплота згоряння 41,9 МДж/кг, теплота випаровування 465 кДж/кг, тиск наcищенних парів при 38°С 55-110 кПа, в'язкість при -40°С 0,6 мм2/c, стехіометричний коефіцієнт 14. Таким чином, за більшістю показників газохол відповідає автомобільним бензинам.

У дипломні роботі в якості суміші поверхнево-активних речовин розглядалися представники аніонного та неіоногенного типу ПАР.

В останнє десятиліття значно зріс інтерес до неіоногенних поверхнево-активних речовин, що знайшло відображення в безперервно зростаючому їх випуску. Це перш за все відноситься до оксиетильованих первинних і вторинних спиртів. Висока миюча здатність останніх по відношенню до синтетичних волокон при низькій температурі (до 60°С) сприяє застосуванню їх в складах миючих засобів, незважаючи на більш високу вартість у порівнянні з алкілбензолсульфонатом. Через більш низьке біологічне враження виробництво оксиетильованих алкілфенолів дещо скорочується. Однак в найближчі роки можна чекати різкого збільшення їх випуску завдяки роботам вчених щодо застосування їх в якості ПАР для збільшення нафтовіддачі пласта. Залежно від числа приєднаних етилен-оксидних груп неіоногенні речовини можуть бути рідкими (нижчі полімергомологи) або пастоподібними (вищі полімергомологи).

Неіоногенні поверхнево-активні речовини знаходять найрізноманітніше застосування в різних галузях промисловості: вони використовуються як хороші миючі речовини в текстильній промисловості і в побуті, застосовуються в якості добавок, що запобігають статичну електризацію синтетичних волокон. Неіоногенні речовини з 3-4 оксиетильними групами набули широкого поширення в якості ефективних емульгаторів при приготуванні емульсій мінеральних масел, використовуваних для різних цілей. Неіоногенні речовини з 20-22 етилен-оксидними групами широко застосовуються в якості вирівнювачів при фарбуванні тканин (для отримання рівної забарвлення виробів) і т. д.

Неіоногенні ПАР за обсягом вироблення займають друге місце після аніонних, в США на їх частку припадає більше 25% загального випуску ПАР. Це пояснюється їх цінними властивостями:

* високі миючі властивості і здатність утримувати забруднення в розчині, навіть за відсутності спеціальних добавок;
* хороші змочувальні та емульгуючі властивості;
* хімічна стійкість в жорсткій воді;
* хороша сумісність з різними барвниками й іоногенними миючими речовинами;
* легка біохімічна розчинність в стічних водах.

Широкий розвиток виробництва неіоногенних миючих речовин пояснюється, крім того, і іншими причинами: сировиною для них можуть служити найрізноманітніші органічні сполуки, що мають довголанцюгові алкільні або алкіларильні радикали і функціональні групи з рухомим атомом водню. Приєднання характерної для неіоногенних речовин гідрофільної поліетиленгліколевої ланки (СН2СН2О)n досягається нескладним технологічним шляхом; варіювання властивостей неіоногенних речовин легко здійснюється зміною довжини гідрофобної або гідрофільної частини молекули без істотної зміни технології.

Виробництво неіоногенних поверхнево-активних речовин було розпочато в 1930 р в Німеччині.

Неіоногенні поверхнево-активні речовини отримують головним чином поліконденсацією етиленоксиду з речовинами, що мають рухливий атом водню: алкілфенолами, вищими спиртами, вищими жирними кислотами, жирними амінами, меркаптанами. У всіх таких з'єднаннях алкільний радикал містить 10-20 вуглецевих атомів (за винятком алкілфенолів, де R = C8-C12). Число етиленоксидних груп СН2СН2О може варіюватися в досить широких межах (від 4 до 20 і більше), причому саме воно визначає поверхнево-активні властивості отриманого з'єднання[3].

В умовах підвищених вимог до екологічності палива, його впливу на роботу двигуна, економічну складову обслуговування автомобілів, необхідність розроблення альтернативного палива є особливо доцільною.

Аналізуючи сучасний ринок збуту, найбільш поширеними серед населення є автомобілі з двигунами, що працюють на основі бензину. Задля збереження природних нафтових ресурсів, актуальним способом вдосконалення характеристик якості бензину нафтового та газоконденсатного походження є використання спиртовмісних додатків. Основним фактором при виборі спирту є його вартість, система виробництва та екологічність.

Метою дипломної роботи є розроблення спиртовмісних бензинів з покращеними властивостями, а саме з використанням композицій поверхнево-активних речовин, для збільшення детонаційної стійкості моторних палив, зниження димності, а також токсичності вихлопних газів, створення умов для дбайливої експлуатації двигуна шляхом збільшення повноти згорання пального, стабілізації бензинів, зниження тертя, зменшення нагароутворення у камері згорання палива і запобігання корозії двигуна та більш легкий запуск двигуна в холодну пору.

Об'єктом дипломної роботи є процес модифікування експлуатаційних характеристик спиртовмісних бензинів сумішшю поверхнево-активних речовин.

Предмет дослідження – спиртовмісний бензин.

За результатами дипломної роботи можна розробити систему покращення експлуатаційних характеристик автомобільних бензинів за допомогою поверхнево-активних речовин.

**ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА**

**РОЗДІЛ 1**

**ХАРАКТЕРИСТИКА АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ**

* 1. **Загальна характеристика бензинів**

Бензини - леткі рідини, температура спалаху яких нижче мінус 40°С, застигання нижче мінус 60°С. В’язкість майже удвічі менша, ніж у води. Розчинність води в бензині складає близько 0,04 кг/м3, кисню (5,3 - 5,5)\*10-6 м3/кг, показник заломлення (коефіцієнт рефракції) 1,37 - 1,58, поверхневий натяг біля 20\*10-3 Н/м, відносна електрична проникність 1,75 - 1,80, питомий опір (3-8)\*1010 Ом\*м, питома теплоємність 2,0-2,8 кДж/кг\*°С, теплопровідність 0,11 Дж/м\*с\*°С (при 100°С), температурний коефіцієнт об’ємного розширення 0,0012°С-1, теплота випаровування 234 - 270 кДж/кг.

Автомобільний бензин - це складна (середня молекулярна маса близько 100) суміш легких парафінових, олефінових, нафтенових, ароматичних вуглеводнів та їх похідних з числом атомів вуглецю від 4 до 10, яка википає у межах 30 – 215 °С. Вони є легкозаймистими безбарвними або жовтуватими рідинами.

Автомобільні бензини отримуються в результаті різних технологічних процесів переробки нафти: прямої перегонки, каталітичного риформінгу, каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу вакуумного газойлю, ізомеризації прямогонних фракцій, алкілування, гідрування продуктів термічного крекінгу, вісбрекінгу, уповільненого коксування тощо [4].

Базовий компонент у виробництві автомобільних бензинів - це бензини каталітичного риформінгу або каталітичного крекінгу. Бензини каталітичного риформінгу мають низький вміст сірки, у їх складі відсутні олефіни, але у великих кількостях присутні екологічно шкідливі ароматичні вуглеводні. Бензинам властиві нерівномірні розподіли детонаційної стійкості за фракціями.

Для бензинів каталітичного крекінгу у порівнянні з бензинами каталітичного риформінгу характерний більш рівномірний розподіл детонаційної стійкості за фракціями. Тому у виробництві бензинів при наявності технологічної можливості доцільно використовувати як базовий компонент суміш бензинів каталітичного риформінгу та каталітичного крекінгу.

Бензини, які отримуються у процесі термічного крекінгу та уповільненого коксування, мають низькі детонаційну стійкість і хімічну стабільність та високий вміст сірки і використовуються тільки в обмежених кількостях (до 10%) для отримання низькооктанових бензинів.

Фізико-хімічні властивості компонентів, що використовуються для приготування товарних автомобільних бензинів, наведені у табл. 1.1.

Надійна, ефективна і економічна робота будь-якого карбюраторного двигуна буде забезпечена у тому випадку, якщо бензин задовольняє наступним вимогам:

* має високі карбюраційні властивості, тобто утворює таку горючу суміш, яка забезпечує легкий запуск двигуна та стійку роботу при всіх можливих режимах;
* не викликає детонації двигуна, тобто має достатню детонаційну стійкість;
* забезпечує повне згорання, не викликає смоло- та нагароутворення на деталях двигуна;
* має високу стабільність, тобто при зберіганні хімічний і фракційний склад та інші властивості залишаються без істотних змін;
* при зберіганні не викликає корозії метала резервуарів, баків, трубо- і паливопроводів, а при його згоранні - деталей двигунів від дії продуктів згорання (має високі антикорозійні властивості);
* теплота згорання горючої суміші повинна бути якнайвищою.

Основною тенденцією сучасного автомобільного двигуна є підвищення ступеня стиснення (ступінь стиснення - це відношення повного об'єму циліндра двигуна до об’єму камери згорання). Тільки у цьому випадку можна суттєво покращити техніко-економічні та експлуатаційні показники двигуна автомобіля. При підвищенні ступеня стиснення збільшується літрова потужність та знижується питома витрата бензину. Одночасно підвищується коефіцієнт використання тепла спаленого палива. Однак, форсування двигунів при збільшенні ступеня стиснення потребує застосування бензину з покращеною детонаційною стійкістю [5].

Таблиця 1.1.

Характеристика компонентів товарних автомобільних бензинів

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Показник | Бензин каталітичного риформінгу | Бензин каталітичного крекінгу | Алкілбензин | Ксилольна фракція |
| Детонаційна стійкість:  Октанове число за дослідним методом  Октанове число за моторним методом | 91-99  82-90 | 91-93  80-82 | 91-94  90-93 | 100-108  90-99 |
| Фракційний склад:  Температура початку перегонки, 0С  10% переганяється за t, 0С  50% переганяється за t, 0С  90% переганяється за t, 0С  Кінець кипіння, 0С | 35-50  60-70  110-120  160-180  195-215 | 30-45  52-75  97-120  165-185  205-215 | 30-45  66-75  105-110  115-130  170-190 | 100-110  120-126  130-140  150-160  175-205 |
| Масова частка сірки, % | 0,01-0,02 | 0,03-0,08 | 0,005-0,02 | - |
| Випробування на мідній пластинці | Витримує | | | |
| Густина за 200С, кг/м3 | 770-780 | 725-750 | 690-700 | 835-850 |

* 1. **Експлуатаційні властивості автомобільних бензинів**

Поршневі двигуни внутрішнього згорання в залежності від застосовуваного палива традиційно розподіляють на дві основні групи - бензинові та дизелі. Властивостями застосовуваного палива визначається спосіб сумішоутворення та спалахування. Для здійснення корисної роботи використовується процес розширення продуктів згорання палива. При цьому згоранні кожній порції повинно передувати декілька підготовчих стадій, які протікають в циліндрі двигуна у суворій послідовності. Сукупність цих стадій називають робочим циклом. Такі цикли під час роботи двигуна безперервно повторюються. Після стадії розширення газів для спалювання нової порції палива необхідно видалити відпрацьовані гази із циліндра та знову наповнити його раніш приготовленою паливоповітряною сумішшю певного складу (зовнішнє сумішоутворення).

Співвідношення в горючій суміші палива та повітря прийнято оцінювати коефіцієнтом надлишку повітря - α (відношення дійсної кількості повітря, яке приймає участь в процесі згорання до кількості повітря, яке теоретично необхідне для повного згорання суміші).

У двигунах із зовнішнім сумішоутворенням та примусовим спалахуванням від іскри необхідно підготувати різну кількість паливоповітряної суміші у заданих жорстких межах а. Для забезпечення стабільної роботи та високої економічності двигуна і ефективності систем нейтралізації відпрацьованих газів склад паливоповітряної суміші повинен бути оптимальним. Підготовка суміші забезпечується випаровуванням палива за відносно низьких температур, тому до фізичних властивостей палив для цих двигунів пред’являють найжорстокіші вимоги по швидкості та повноті випаровування, по вмісту фракцій, які википають у заданих температурних межах (випаровування). Для цих двигунів як паливо, в основному, застосовують бензини - суміші легких вуглеводнів нафтового походження, що википають за температури 30-215°С[6].

Хімічний склад палива характеризують груповим вуглеводневим складом - вмістом (масовим або об’ємним) вуглеводнів різних груп (ароматичних, нафтенових, олефінових, парафінових). Для направленого покращення окремих властивостей до складу бензинів у обмежених кількостях можуть додаватися кисневмісні компоненти (спирти і етери), а також, у дуже малих концентраціях, композиції низки сполук - паливні добавки.

Всі властивості бензинів регулюються змінами його хімічного та фракційного складу в процесі виробництва на визначеному, оптимальному з точки зору економічної доцільності, рівні, який досягається при використанні доступної сировини та сучасних технологій її переробки. Задоволення вимог як виробників, так і споживачів, а іншими словами їх баланс, визначається основними процесами, що впливають на якість бензинів і характерними для періоду “життя” кожної порції (партії) палива (рис. 1.1).

Властивості бензинів умовно можна розподілити на три групи:

* властивості, які забезпечують задані функції;
* властивості, які направлені на збереження заданих експлуатаційних показників протягом необхідного проміжку часу, пробігу або напрацювання;
* властивості, які зменшують викиди токсичних компонентів у навколишнє середовище.

Зберігання, транспортування, розподілення

Сумішоутворен-ня, робочий процес двигуна

**ЯКІСТЬ БЕНЗИНУ**

Забруднення навколишнього середовища

Каталітична ней-тралізація від-працьованих газів

Рис.1.1. Основні процеси, які визначають вимоги до якості автомобільних бензинів

Основними властивостями, що характеризують автомобільні бензини, є:

• випаровуваність;

• займистість та горючість;

• хімічна стабільність;

• фізична стабільність;

• схильність до утворення відкладень та нагарів;

• корозійна активність;

• екологічна безпека.

1.2.1. Випаровуваність

Випаровуваність характеризує швидкість та повноту переходу палива з рідкого до газоподібного стану.

Випаровуваність, як експлуатаційна властивість, впливає на утворення горючої суміші у двигуні, спалахування та горіння, величину природних втрат, ступінь розрідження моторної оливи, а також на зміну якісного стану палива та навколишнє середовище.

В залежності від умов розрізняють два види випаровування - статичне та динамічне. Випаровування палива з нерухомої відносно навколишнього середовища поверхні є статичним. Якщо рідина та газове середовище рухаються одна відносно іншої, то таке випаровування є динамічним.

Основною характеристикою процесу випаровування є його швидкість. На швидкість випаровування впливають властивості палива та умови його процесу, а саме:

* розміри, форма та матеріал камери, в якій відбувається випаровування;
* температура рідини, тиск та характер руху середовища;

На випаровування розпиленого палива у динамічних умовах значно впливає ступінь та однорідність розпилення.

Розмір, форма та матеріал камери впливають на температурний режим. Зі зміною температури змінюються усі фізичні параметри процесу випаровування.

Швидкість випаровування суттєво залежить від ступеня розпилення палива (однорідність розпилення), який впливає на поверхневе випаровування та кількість випаруваного палива. Ступінь розпилення характеризується розміром краплі. Зі зменшенням розмірів краплі скорочується час її прогрівання та підвищується швидкість випаровування. Чим менше однорідність розпилення, тим інтенсивніше відбувається випаровування на початковій стадії, але більш тривалим є його період.

На однорідність розпилення палива впливає його в’язкість та поверхневий натяг. Зі збільшенням значень цих параметрів розпилення стає грубим та неоднорідним [7].

На зміну температурного режиму випаровування впливають тиск насиченої пари та коефіцієнт дифузії, а також теплоємність та теплопровідність палива. Процеси випаровування завжди відбуваються із втратами тепла і якщо воно не поновлюється, то температури рідини та навколишнього середовища знижуються тим сильніше, чим вище теплота випаровування рідини

Теплоємність і теплопровідність впливають на температурний режим випаровування через тривалість прогрівання палива.

Динамічне випаровування є характерним для випаровування бензинів у камері згорання двигуна внутрішнього згорання.

У двигунах внутрішнього згорання паливо згорає тільки у газоподібному стані, а тому згоранню завжди передує випаровування рідкого палива та перемішування утворених парів з певного кількістю повітря, тобто утворення горючої суміші. Якщо паливо має погану випаровуваність, то його частина, не переходячи у газоподібний стан, не згорає.

Залежно від конструкції двигуна можливі два способи утворення робочої суміші. При першому способі в карбюраторі відбувається часткове випаровування бензину та утворення горючої суміші, в подальшому пароповітряний потік розподіляється по циліндрах. Внаслідок неповного випаровування бензину частина крапель із пароповітряного потоку осідає у вигляді рідкої плівки на стінках впускного трубопроводу. Із-за різниці у швидкостях руху пари та рідкої плівки в циліндри потрапляє горюча суміш, яка є неоднорідною за якістю та складом. У другому випадку бензин впорскується за допомогою форсунок безпосередньо у камеру згорання або у впускний трубопровід.

Незалежно від способу утворення горючої суміші найважливішими характеристиками, що визначають випаровуваність бензинів, є показники фракційного складу та леткості [8].

Показниками фракційного складу є:

* температурна характеристика фракційного складу (температура початку перегонки, температури 10, 50, 90 % википання, температура кінця перегонки);
* об'єм залишку у колбі;
* об’єм втрат при перегонці.

Показниками леткості є:

* втрати від випаровування;
* тиск насиченої пари;
* схильність до утворення парових пробок (індекс парової пробки).

Леткість та фракційний склад для різних бензинів можуть істотно різнитися. Цими двома параметрами визначаються пускові властивості бензинів, їх схильність до утворення парових пробок та фізичну стабільність.

Фракційний склад бензинів визначають перегонкою на спеціальному приладі (типу АРН за ГОСТ 2177-99).

Фракції бензину умовно поділяють на три частини (рис. 1.2):

* пускову - перші 10% відгону;
* робочу - 10-90% відгону;
* кінцеву - останні 10% відгону.

Чим нижчі температурні межі википання фракцій, тим кращою випаровуваністю характеризується паливо.

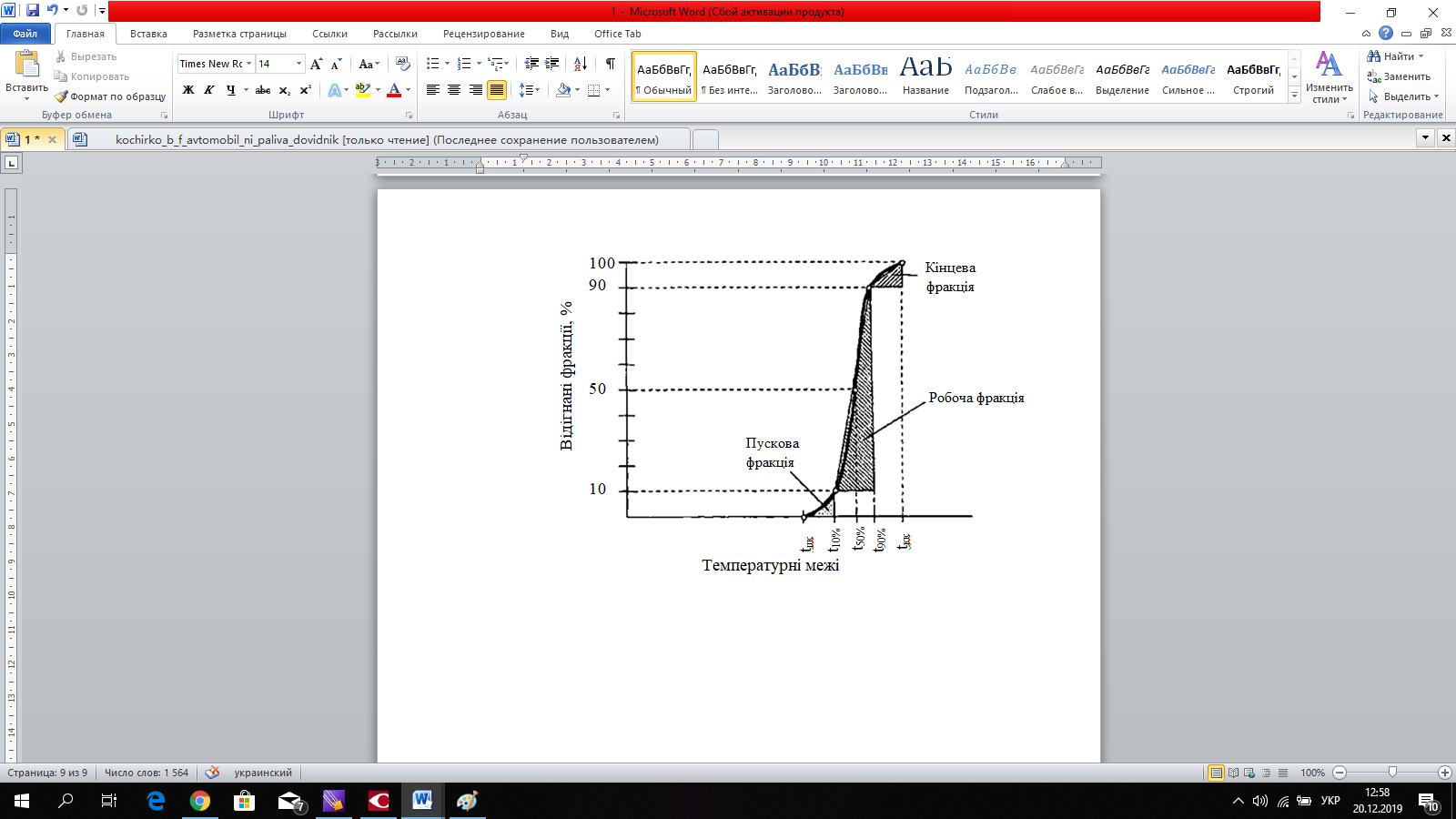


Рис. 1.2. Основні фракції бензину

Об'єм втрат при перегонці характеризує схильність бензинів до випаровування при зберіганні та транспортуванні. Підвищені втрати при перегонці свідчать про наявність особливо легких фракцій, які будуть випаровуватися інтенсивно при транспортуванні та зберіганні, особливо у спекотну пору року. Поряд з цим показником на втрати бензинів впливає тиск насиченої пари [9].

Тиск насиченої пари - це максимальний тиск пари палива у повітрі, який встановлюється при динамічній рівновазі за певних умов співвідношення рідкої та парової фаз і температури.

По величині тиску насиченої пари можна отримати додаткову інформацію про запускові властивості бензинів, про їх схильність до утворення у паливній системі двигуна парових пробок, а також про можливі втрати від випаровування. Тиск насиченої пари вимірюють у паскалях (Па) та міліметрах ртутного стовпчика (мм. рт. ст.):

1 Па = 7,5024\*10-3 мм. рт. ст. = 1,02\*10-5 кгс/см2.

Тиск насиченої пари залежить від:

* складу палива;
* температури і співвідношення рідкої та парової фаз для палив неоднорідного вуглеводневого складу.

Залежність тиску насиченої пари вуглеводневих палив від температури найчастіше описують у вигляді прямої у напівлогарифмічних координатах, які визначаються за формулою:

де Т - абсолютна температура; А і В - константи (табл. 1.2.).

Таблиця 1.2.

Значення констант А і В

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Паливо*** | ***Межі температур, 0С*** | ***А*** | ***В*** |
| Бензини автомобільні зимові | 14-50 | 1826 | 10,583 |
| 50-84 | 1977 | 11,061 |
| Бензини автомобільні літні | 18-50 | 1766 | 10,298 |
| 50-90 | 2107 | 11,161 |
| Паливо дизельне арктичне | 106-200 | 2360 | 6,659 |
| 40-200 | 1715 | 8,502 |
| Паливо дизельне зимове | 20-100 | 871 | 6,299 |
| 100-200 | 1676 | 8,454 |
| Паливо дизельне літнє | 110-205 | 3030 | 8,464 |

Вплив співвідношення парової та рідкої фаз на величину тиску насиченої пари пояснюється наступним. Коли об’єм парової фази у порівнянні з об’ємом рідкої фази є невеликим, то цієї кількості легковипаровуваних вуглеводнів, що міститься у бензині, достатньо, щоб наситити парову фазу. У цьому випадку при насиченні склад рідкої фази практично не змінюється і у рівновазі знаходяться пара та бензин початкового складу. Якщо об’єм парової фази значно перевищує об’єм рідкої фази, тоді для насичення витрачається значна кількість легковипаровуваних вуглеводнів, при цьому склад рідкої фази змінюється. У стані насичення парова фаза знаходиться у рівновазі з рідиною вже зміненого складу. Тиск насиченої пари тепер відрізняється від тиску насиченої пари, визначеного при невеликому об’ємі парової фази [10].

Зі збільшенням співвідношення парової фази до рідкої тиск насиченої пари буде зменшуватися.

Тиск насиченої пари, так як і показник “об’єм втрат при перегонці”, значно впливає на втрати бензинів при зберіганні та зливі - наливі. Чим вищий тиск насиченої пари, тим значніші втрати бензину (таблиця 1.3.).

Таблиця 1.3.

Втрати бензина в залежності від тиску насиченої пари

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Тиск насиченої пари, мм. pm. cm.*** | ***Втрати при зливанні - наливанні, % за об’ємом*** | ***Втрати при наземному зберіганні за рік, % за об’ємом*** |
| 210 | 0,03 | 0,25 |
| 360 | 0,05 | 1,30 |
| 425 | 0,07 | 2,10 |
| 745 | 0,12 | - |

Залежність можливого запуску двигуна від тиску насиченої пари бензинів і температури повітря наведена на рис. 1.3.

При зниженні тиску насиченої пари до 250 мм. рт. ст. пускові властивості бензинів погіршуються, а при подальшому зниженні запуск двигуна стає неможливим.

Схильність бо утворення парових пробок (індекс парової пробки). При нагріванні та випаровуванні бензина у паливній системі низьковикипаючі вуглеводні утворюють пари, об’єм яких в 150-200 разів перевищує об’єм рідкого бензину, внаслідок чого через систему живлення переміщується суміш рідини та парів бензину з невеликим об’ємом повітря, який раніше знаходився у бензині і виділився з нього при нагріванні. Продуктивність бензонасосу при цьому знижується. Влітку при експлуатації двигуна бензин може нагрітися до такої температури, коли утворюється дуже багато парів, горюча суміш в результаті різкого збіднення не може спалахнути від іскри запалення і двигун при цьому «глохне». Зовнішні прояви зупинки двигуна такі ж, як і при забрудненні паливопроводів, у зв’язку з чим це явище отримало назву "парова пробка".

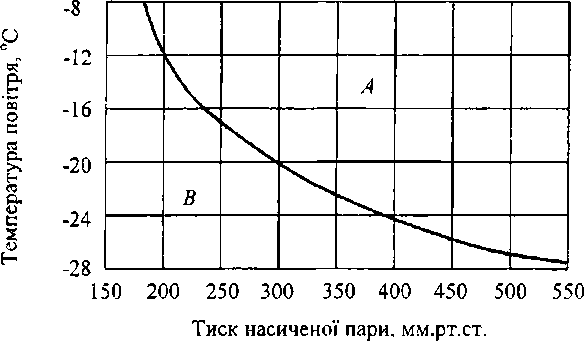


Рис. 1.3. Залежність можливого запуску двигуна, від тиску насиченої пари бензину та температури повітря: *А -* область, в якій можливий запуск, *В -* область, в якій запуск не можливий

Схильність бензина до утворення в системі подачі палива парових пробок оцінюється по відношенню об’ємів парової та рідкої фаз бензина, який випарився за певних умов. Фазове співвідношення фаз - рідина для кожної температури нагрівання бензина Фt розраховують за формулою:

де *Vt* - об’єм парової фази, що виміряний при рівновазі з рідким бензином за температури *t* та нормальному атмосферному тиску; *Vo -*початковий об’єм проби бензина, см3.

В останній час для забезпечення надійної експлуатації автомобільного двигуна у різних кліматичних зонах в стандартах на автомобільні бензини передбачають додаткові вимоги до характеристик випаровуваності. Поряд з традиційними показниками фракційного складу додатково вводяться нові показники:

- об’єм випареного бензину (%) при температурах: 70, 100, 180°С;

- індекс випаровуваності (індекс парової пробки).

Чим вищий тиск насиченої пари бензина, нижча температура перегонки 10% і більший об’єм фракції, що википає до 70°С, тим більший індекс парової пробки (ІПП):

Де ІПП *-* індекс парової пробки; *ТНП* - тиск насиченої пари; *V70* - об’єм бензину, який википає до 70°С[11].

Висока випаровуваність бензину може іноді стати причиною зледеніння карбюратора. Випаровування бензина в карбюраторі супроводжується зниженням температури його деталей. В умовах високої вологості, при температурі повітря близько 4°С відбувається вимерзання вологи з навколишнього повітря, яке викликає зледеніння карбюратора.

Бензини з високим вмістом низькокиплячих фракцій більш схильні до втрат від випаровування та до забруднення атмосферного повітря парами вуглеводнів [12].

Протягом тривалого часу температура кінця кипіння автомобільних бензинів обмежувалася значеннями не вище 195°С для літніх сортів та не вище 185°С для зимових. Відомо, що при використанні в складі бензина прямогонних фракцій з кінцем кипіння вище 200 - 220°С відбувається неповне згорання палива в камері згорання. В результаті чого підвищуються його витрати, знижується економічність та потужність двигуна. Незгоріла частина палива стікає по стінках циліндра, змиває змащувальну плівку, що підвищує зношення деталей, та потрапляє до картера, погіршуючи властивості моторної оливи.

Застосування в сучасних автомобілях систем безпосереднього впорскування бензина з електронним управлінням забезпечує достатньо ефективно використовувати бензини з підвищеною температурою кінця кипіння. Із врахуванням широкого поширення таких автомобілів, норма на температуру кінця кипіння автомобільних бензинів за ДСТУ 4063-2001 «Бензини автомобільні. Технічні умови» встановлена 215°С.

* + 1. Займистість і горючість

Займистість - експлуатаційна властивість, яка характеризує особливості та результат процесу спалахування. Спалахування - виникнення осередку полум’я за рахунок окиснення паливно-повітряної суміші під впливом зовнішнього тиску, температури, джерела запалювання, розряду статичної електрики або за рахунок самоприскорення екзотермічних хімічних реакцій – самоспалахування.

Горючість - експлуатаційна властивість, що характеризує особливості і результат процеса горіння пари палива з повітрям, який відбувається у камері згорання двигунів. Горіння - комплекс фізико-хімічних перетворень суміші палива з повітрям, який супроводжується інтенсивним виділенням тепла та випромінюванням світла.

Підґрунтям процеса горіння палива є хімічні реакції, які розвиваються в умовах прогресивного самоприскорення (відбувається накопичення в системі тепла) та які каталізують процес проміжних продуктів окиснення. Поряд з хімічною кінетикою процес спалахування та горіння визначається умовами передачі тепла і речовини із зони реакції до свіжої горючої суміші [13].

Займистість та горючість є основними властивостями, завдяки тому, що вони визначають головне функціональне призначення палив - енергетичне забезпечення двигуна.

Спалахування є початковою стадією процеса горіння - поширення полум’я - і тому вони повинні розглядатися як єдина експлуатаційна властивість.

Спалахування та горіння відбуваються тільки за певних умов:

* горюча суміш повинна знаходитися або у паро- або у газоподібному стані;
* концентрація пального повинна знаходитися у певних межах, поза якими спалахування та поширення зони горіння не можливе (верхня та нижня межі);
* накопичення у реагуючій суміші теплоти та активних проміжних продуктів повинно забезпечувати прогресивне самоприскорення реакції.

Верхня межа - така концентрація палива у суміші, вище якої спалахування не можливе.

Нижня межа *-* така концентрація палива у суміші, нижче якої спалахування не можливе.

Якщо горіння припиняється, то мають на увазі припинення меж поширення полум’я, що пояснюється тим, що зона горіння охолоджується внаслідок енергетичного обміну з навколишнім середовищем та теплоти і активних проміжних продуктів недостатньо для того, щоб забезпечити самоприскорення реакції. Такий механізм пояснює також те, що у збіднених та збагачених сумішах реакція окиснення (утворення активних проміжних продуктів) відбувається повільно, і горіння таких сумішей стає ускладненим.

В залежності від того, які причини викликають прогресивне самоприскорення реакції у процесі спалахування, розрізнюють теплове, ланцюгове та ланцюгово-теплове спалахування.

Причиною теплового спалахування є накопичення тепла, а причиною ланцюгового спалахування є накопичення активних центрів реакції, яке обумовлене розгалуженим ланцюговим механізмом, що призводить до швидкого зростання швидкості реакції:

де *п0 -* число виникаючих активних центрів; *f* - фактор розгалуженості; *g* - фактор обривання ланцюгів; - тривалість реакції.

Ланцюгово-теплове спалахування відбувається у тому випадку, якщо ланцюгова реакція, яка розвивається повільно, самоприскорюється спочатку за рахунок утворення активних центрів продуктів, а потім - внаслідок накопичення виділеного тепла. У поршневих автомобільних двигунах спалахування та горіння відбуваються за ланцюгово-тепловим механізмом.

Горіння завжди відбувається у фронті полум’я, яке має певну поверхню та ширину. Розрізнюють дифузійне та кінетичне горіння.

Дифузійне горіння відбувається у тому випадку, коли швидкість змішування пального та окислювача *W*зм значно нижче швидкості хімічного перетворення палива *Wx* (*W*зм « *Wx).*

Кінетичне горіння відбувається, коли швидкість процеса горіння, в основному, залежить від хімічних перетворень у зоні горіння, тобто *Wзм »Wх.*

За механізмом поширення зони реакції розрізнюють:

* нормальне поширення полум’я;
* ланцюгове;
* детонаційне поширення полум’я.

Нормальне поширення полум'я є основним у практиці застосування палив у ДВЗ. Механізм нормального поширення полум’я обумовлений передачею теплоти та активних проміжних продуктів реакції із зони горіння до свіжої горючої суміші [14].

Основними факторами, що визначають швидкість нормального поширення полум’я є: хімічний склад палива, початкова температура та тиск, склад суміші, наявність інертних домішок, турбулентність суміші.

Склад суміші, що відповідає максимальній швидкості поширення полум’я, знаходиться у збагаченій області α = 0,8 - 0,9. При такому складі суміші створюються найсприятливіші умови для спалахування та горіння. Зі збільшенням і збідненням суміші швидкість поширення полум’я знижується, особливо різко біля меж спалахування.

Нормальна швидкість поширення полум’я зменшується у такому порядку: алкани<алкени<алкадієни<алкіни. Зі збільшенням довжини ланцюга алканів швидкість поширення полум’я знижується.

Ланцюговий механізм поширення полум'я здійснюється у результаті дифузії активних продуктів із зони реакції до свіжої суміші шляхом помноження осередків самоспалахування.

Детонаційне поширення полум'я відбувається за умов спалахування горючої суміші внаслідок стиснення її в ударній хвилі. Ударна хвиля, проходячи по горючій суміші, викликає ЇЇ нагрівання. Ступінь нагрівання суміші залежить від швидкості ударної хвилі, температури та тиску. Якщо ступінь стиснення достатній для спалахування суміші, то виникає детонаційна хвиля. Детонаційна хвиля являє собою спільне поширення механічної ударної хвилі із фронтом полум’я. Швидкість поширення детонаційних хвиль в залежності від умов складає від 1200 до 3500 м/с.

У процесі згорання виділяють два основних режими:

* нормальне згорання;
* детонаційне згорання.

Нормальне згорання в бензиновому двигуні супроводжується повільним підвищенням тиску в камері згорання та відносно невеликою швидкістю поширення фронту полум’я - 40-50 м/с.

У процесі нормального згорання бензина виділяють три основні фази:

* початкова (І) - період затримки спалахування від момента подачі іскри до виникнення полум’я;
* основна (II) - від виникнення полум’я до максимального тиску;
* завершальна (III) - період догорання горючої суміші в окремих об’ємах, які утворюються при руйнуванні фронту полум’я.

Детонаційне згорання супроводжується високою швидкістю поширення полум’я, яка є співрозмірною із швидкістю поширення ударної хвилі, спільне поширення якої з фронтом полум’я зі швидкістю 1500 - 2500 м/с утворює детонаційну хвилю.

Дія детонаційних і ударних хвиль призводить до вібрації стінок та супроводжується характерним металевим гуркотом, який є основною зовнішньою ознакою детонаційного згорання. На індикаторних діаграмах у кінці згорання реєструються вібрації тиску як низка затухаючих піків (рис 1.4.).

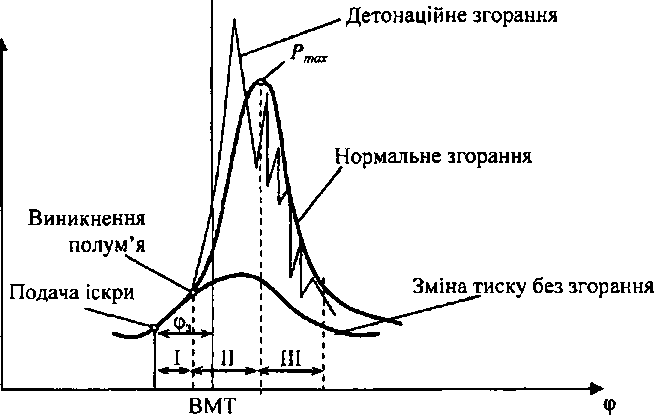


Рис. 1.4. Індикаторна діаграма робочого процеса бензинового двигуна при нормальному та детонаційному згоранні: φ- кут випередження запалювання; Р - тиск; І, ІІ, ІІІ - тривалість відповідно початкової, основної та завершальної фаз горіння

Таким чином, детонація в двигуні є особливим видом згорання робочої суміші (вибухове згорання), який характеризується великою швидкістю поширення фронта полум’я та високими місцевими тисками. Процес згорання палива в двигуні має радикальний характер.

Детонаційне згорання пов’язане з утворенням та розкладанням продуктів окиснювання вуглеводнів - пероксидних сполук, які миттєво розкладаються з виділенням великої кількості теплоти. Чим вища температура, тим більша швидкість окиснювання вуглеводнів.

Детонаційне згорання має двостадійний характер. Перша стадія - холоднополуменевий процес, під час якого у робочій суміші утворюється значна частина перекисів. Утворення перекисів починається у такті всмоктування при зіткненні палива з нагрітими клапанами і іншими деталями і триває в тактах стиснення та спалахування. Друга стадія - гарячий вибух (спалахування) з дуже малою затримкою спалахування. Після спалахування робочої суміші перекиси утворюються більш інтенсивно [15].

Перекиси, що утворюються у процесі попереднього окиснювання, накопичуються у тій частині робочої суміші, яка ще не згоріла, і при досягненні критичної концентрації розпадаються з вибухом та з виділенням великої кількості тепла, що активізує при цьому всю горючу суміш.

Згідно теорії ланцюгових реакцій поряд з кінцевими продуктами окиснювання утворюються нестійкі проміжні сполуки, що, розпадаючись з виділенням тепла, стають осередками нових реакцій окиснювання. В результаті безперервного повторення цих реакцій виникають ланцюги з безліччю активних центрів, які самоприскорюють реакцію утворення перекисів [16].

При низькій детонаційній стійкості палива до момента згорання останньої порції паливного заряда в камері згорання накопичується велика кількість перекисів, до того ж остання порція робочої суміші знаходиться під впливом високого тиску та високої температури. Все це створює сприятливі умови для виникнення детонації.

При тривалій роботі з детонацією двигун перегрівається, збільшується зношування циліндро-поршневої групи, а окремі деталі камери згорання руйнуються, наприклад, обгорають кромки поршнів, прокладки між блоками циліндрів та головкою блока, електроди та ізолятори свічок запалювання. Також паливо може самоспалахувати. Самоспалахування призводить до різкого зниження потужності.

Основними факторами, які впливають на детонацію, є:

* ступінь стиснення;
* склад робочої суміші;
* кут випередження запалювання;
* число обертів двигуна, наддув;
* дроселювання;
* температура робочої суміші;
* температура охолодження циліндра;
* якість застосовуваного палива;
* моторна олива;
* нагаровідкладення;
* атмосферний тиск та вологість;
* діаметр циліндра;
* форма камери згорання;
* число свічок та їх розташування;
* перекриття клапанів.

Ступінь стиснення є основним, який впливає на виникнення детонації. Із збільшенням ступеня стиснення двигуна при роботі на одному й тому ж паливі детонація посилюється у зв'язку з різким підвищенням температури та тиску в циліндрі, які сприяють інтенсивному утворенню перекисів.

Із збільшенням ступеня стиснення різко підвищуються вимоги до антидетонаційних властивостей палив.

Склад робочої суміші. Найбільша схильність до детонації проявляється при роботі на бідних сумішах. При збагаченні суміші детонація зменшується і може зовсім зникнути. Це пояснюється тим, що зі збагаченням робочої суміші кількість повітря по відношенню до палива зменшується, внаслідок чого також зменшується хімічна активність суміші і швидкість утворення перекисів та період, який передує згоранню, що призводить до зникнення детонації. Крім того, за рахунок збагачення суміші, знижується температура в циліндрі, тому що значна кількість тепла поглинається паливом при його випаровуванні. Зниження температури збільшує тиск наддуву і, внаслідок чого, потужність двигуна.

Найбільша детонація в двигуні спостерігається при коефіцієнті надлишку повітря близько одиниці. Надмірне збіднення суміші призводить до зменшення детонації, тому що при цьому зменшуються швидкість поширення полум’я та тиск згорання, що знешкоджує детонацію, але викликає нестійку роботу двигуна і знижує його потужність.

Робота двигуна без наддуву на збіднених сумішах супроводжується зменшенням потужності приблизно на 5 - 6% та підвищенням економічності на 8 - 10% у порівнянні з роботою двигуна на суміші, склад якої відповідає максимальній потужності.

Кут випередження запалювання, як і склад робочої суміші, суттєво впливає на детонацію у двигуні. Зі збільшенням кута випередження запалювання детонація зростає, зі зменшенням - знижується. При значному куті випередження запалювання передполуменевий процес збільшується у часі та викликає інтенсивне утворення перекисів. Але встановлено, що інтенсивність детонації зі збільшенням кута випередження запалювання спочатку підвищується, а потім, сягнув максимального значення, починає зменшуватися.

Зменшення детонації та зниження потужності за дуже малих кутів випередження запалювання пояснюється тим, що остання порція паливного заряду згорає в більшому об’ємі робочого простору та при меншій температурі [17].

Кут випередження запалювання для кожного двигуна різний і залежить від розміру циліндра, ступеня стиснення, числа обертів та конструктивних особливостей двигуна. Практично кут випередження запалювання не перевищує 35 - 45°С до в.м.т.

Число обертів двигуна. Зі збільшенням числа обертів двигуна детонація зменшується, тому що скорочується час знаходження суміші у камері згорання та індукційний період, під час якого відбувається попереднє окиснювання частини паливного заряду. Однак вплив числа обертів не однаково проявляється для різних палив і залежить від вуглеводневого складу бензинів.

Наддув. З підвищенням наддуву детонація посилюється, тому що збільшується ваговий заряд палива, при згоранні якого значно підвищуються температура та тиск у циліндрі, які прискорюють передполуменеві реакції окиснювання палива.

Дроселювання. Чим більше відкрита дросельна засувка, тим вищий коефіцієнт заповнення циліндра і, внаслідок чого, вищі тиск та температура наприкінці такту стиснення. В цих умовах утворення перекисів підвищується і виникає детонація. При повільному закритті дроселя детонація поступово зникає, але одночасно зменшується коефіцієнт заповнення та падає потужність двигуна. В експлуатаційних умовах іноді дроселювання використовують як засіб боротьби з детонацією.

Температура робочої суміші. Температура підігрівання суміші та повітря по різному впливають на детонацію в залежності від хімічної природи палива. Найбільше впливає температура на бензини, що містять ароматичні та олефінові вуглеводні, і найменше - на палива, які містять парафінові та нафтенові вуглеводні. Найбільш помітним є вплив температури на детонаційну стійкість при оцінці останньої за одним із параметрів двигуна, наприклад, за ступенем стиснення. При відносній оцінці детонаційної стійкості, наприклад, за октановим числом, вплив температури менш помітний, особливо для нормальних парафінових та ізопарафінових вуглеводнів, тому що в цьому випадку температура підігрівання суміші у рівному ступені впливає на випробувальне паливо та на еталонні суміші.

Температура охолодження циліндру. Підвищення температури рідини, яка охолоджує порожнину циліндра, сприяє утворенню перекисів та виникненню детонації.

Якість палива. Виникнення детонації у двигуні залежить від хімічного складу палива, що застосовується. Найбільшою детонаційною стійкістю характеризуються ароматичні вуглеводні. Найнижча детонаційна стійкість у парафінових вуглеводнів нормальної будови, причому вона зменшується зі збільшенням їх молекулярної маси. Ізопарафіни та олефіни характеризуються більш вищими антидетонаційними властивостями у порівнянні з нормальними парафінами. Збільшення ступеня розгалуження та зниження молекулярної маси підвищує їх детонаційну стійкість. За детонаційною стійкістю нафтени перевищують парафінові вуглеводні, але поступаються ароматичним (табл. 1.4.).

Моторна олива. Внаслідок нещільності поршневих кілець частина моторної оливи потрапляє до камери згорання та згорає разом з паливом. Попадання оливи до камери згорання помітно впливає на виникнення детонації та зниження потужності двигуна.

Нагаровідкладення. Нагар, як поганий провідник тепла, погіршує відвід тепла від стінок камери згорання в охолоджувальну рідину, що викликає підвищення температури в камері згорання та сприяє збільшенню утворення перекисів та виникненню детонації.

Нагар, відкладаючись на стінках камери згорання та на дні поршня, зменшує об’єм камери згорання, збільшує ступінь стиснення, що також сприяє виникненню детонації.

Кількість нагара може збільшуватися внаслідок потрапляння картерної оливи до камери згорання, внаслідок нещільності поршневих кілець, а також при застосуванні бензина з великим вмістом олефінових вуглеводнів та смол.

Атмосферний тиск та вологість. При зміні атмосферних умов відповідно змінюються тиск та вологість повітря, яке потрапляє до циліндра двигуна. З підвищенням барометричного тиску детонація збільшується, тому що збільшується ступінь стиснення та коефіцієнт заповнення. Вплив барометричного тиску на детонацію аналогічний впливу наддуву [18].

Підвищення вологості повітря зменшує детонацію по двом причинам:

1. детонації. Крім того, важливою умовою, від якої залежить процес згорання, є тиск вологого повітря, яке поступає в циліндр, менший, ніж тиск сухого, що викликає зниження коефіцієнта наповнення двигуна;
2. з підвищенням вологості повітря збільшується кількість водяної пари в робочій суміші, що призводить до зниження температури в камері згорання [19].

Таблиця 1.4.

Детонаційна стійкість вуглеводнів

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Вуглеводні*** | ***Октанове число*** | |
| ***Моторний метод*** | ***Дослідний метод*** |
| **Алкани** | | |
| Бутан | 92 | 94 |
| Ізобутан (2-метилпропан) | 99 | 101 |
| Пентан | 62 | 62 |
| Ізопентан (2-метилпентан) | 90 | 92 |
| Гексан | 25 | 25 |
| Ізогексан (2,2-диметилбутан) | 94 | 92 |
| 2,3-Диметилбутан | 95 | 102 |
| 2-Метилпентан | 73 | 73 |
| ***Гептан*** | ***0*** | ***0*** |
| 2,4-Диметилпентан | 93 | 93 |
| 2,2,3-Триметилпентан | 102 | 106 |
| Октан | -20 | 0 |
| ***Ізооктан (2,2,4-триметилпентан)*** | ***100*** | ***100*** |
| 2,5-Диметилгексан |  | 55 |
| **Алкени** | | |
| Пропен | 85 | 101 |
| 2-Пентен | 80 | 98 |
| 2-Гексен | 78 | 89 |
| 2 -Метил -2-гексен | 79 | 90 |
| 2,4,4-Триметил-1-пентен | 86 | 103 |
| 2-Октен | 56 | 56 |
| **Циклоалкани** | | |
| Циклопентан | 87 | 100 |
| Метилциклопентан | 81 | 91 |
| Етилциклопентан | 61 | 67 |
| Циклогексан | 77 | 83 |
| Метилциклогексан | 72 | 75 |
| Декалін | 38 | - |
| Тетралін | 65 | - |
| **Арени** | | |
| Бензол | 107 | ИЗ |
| Толуол | 101 | 112 |
| Етилбензол | 97 | 103 |
| О – ксилол | 100 | 100 |
| ц – ксилол | 103 | 100 |
| ***п—*** ксилол | 103 | 100 |
| Кумол (ізопропілбензол) | 99 | 108 |

Діаметр циліндра. При збільшенні діаметра циліндра подовжується шлях розповсюдження полум’я від свічок та збільшується час утворення перекисів, що призводить до підсилення детонації.

Форма камери згорання. Чим більший час, протягом якого полум’я може досягнути найбільш віддалених від свічок точок в камері згорання, тим більша можливість утворення перекисів та виникнення детонації. Тому конструктивно найбільш вигідними формами камери згорання є сферична та шарова, найгірша форма камери згорання - плоска.

Кількість свічок та їх розташування. Збільшення кількості свічок скорочує шлях, який проходить полум’я, та час, який необхідний для згорання палива; тим самим зменшується можливість виникнення місце розташування свічки в камері згорання. Чим коротший шлях поширення полум’я, тим менша ймовірність виникнення детонації. Тому свічки в більшості розташовують так, щоб відстань до найбільш віддалених точок камери згорання була якнайменшою.

Перекриття клапанів. Зі збільшенням кута перекриття клапанів детонація зменшується. Це пояснюється тим, що циліндр двигуна краще вивільнюється від залишкових газів та швидше охолоджується [20].

Найважливішою характеристикою детонаційної стійкості бензина є октанове число (ОЧ).

Октанове число - це показник детонаційної стійкості, який дорівнює вираженому у відсотках вмісту ізооктану у його суміші з нормальним гептаном, яка за детонаційною стійкістю еквівалентна паливу, що випробовується у стандартних умовах. Так, наприклад, паливо з октановим числом по моторному методу 85 за своєю детонаційною стійкістю еквівалентно суміші, яка складається з 85% ізооктану та 15% нормального гептану 21].

В лабораторних умовах октанове число автомобільних бензинів та їх компонентів визначається на одноциліндрових моторних установках УИТ-85 або УИТ-65. Застосовують два методи визначення: моторний - за ГОСТ 511-82 (визначають октанове число за моторним методом - ОЧмм) та дослідний - за ГОСТ 8226-82 (визначають октанове число за дослідним методом – ОЧдм).

Умови визначення октанового числа за моторним методом більш жорсткіші, ніж за дослідним (табл. 1.5.). У зв’язку з цим октанове число бензину, як правило, визначене за дослідним методом більше октанового числа за моторним методом. Октанове число за моторним методом більше відповідає умовам експлуатації вантажних автомобілів (форсований режим), а октанове число за дослідним методом - умовам експлуатації легкових автомобілів у міських умовах (обмежена потужність, часті зупинки - так званий “стоп - старт режим”) [22].

Таблиця 1.5.

Характеристики методів визначення октанового числа

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Показники*** | ***Моторний метод*** | ***Дослідний метод*** |
| Частота обертання колінчастого вала двигуна, хв'1 | 900 ± 10 | 600 ±5 |
| Температура, °С: охолоджувальної рідини | 100 ±2 | 100 ±2 |
| повітря перед карбюратором | 40 - 50 | 52 ±1 |
| паливно-повітряної суміші | 149 ±1 | Суміш не підігрівається |
| моторної оливи у картері | 50-75 | 50-75 |
| Кут випередження запалювання, °ПВК до ВМТ | Від 26 до 19 (в залежності від ступеня стиснення) | 13 |

Різниця між октановими числами, які визначені цими методами, називається чутливістю бензину. В залежності від вуглеводневого складу бензинів їх чутливість коливається у широких межах. Найбільш чутливі до режиму роботи двигуна ненасичені й ароматичні вуглеводні, тому найбільшу чутливість (10-15 од.) мають бензини каталітичного крекінгу та каталітичного риформінгу жорсткого режиму, вміст ароматичних вуглеводнів у яких перевищує 60-65%. Середньою чутливістю характеризуються бензини термічного крекінгу й коксування. В залежності від вмісту в них ненасичених вуглеводнів їх чутливість складає 4-7 од. Найменшу чутливість (1-2 од.) мають бензини, які складаються переважно із парафінових вуглеводнів: бензини прямої перегонки та бензин газовий стабільний.

В залежності від умов експлуатації та конструкції двигуна вимоги до октанових чисел бензину можуть змінюватися - тобто октанові числа залежать від режиму роботи двигуна [23].

Найвищі антидетонаційні якості бензину необхідні для двигуна на режимах з 100% віддачею потужності. Якщо на цих режимах дещо зменшити кут випередження запалювання у порівнянні з оптимальним, то антидетонаційні вимоги двигуна знижуються досить різко за відносно невеликого зменшення показників потужності. Встановлення пізнього випередження запалювання, що викликає зменшення потужності більш ніж на 5%, призводить до перегрівання випускної системи та зниження стійкої роботи двигуна. На врахування цього, прийнято вважати мінімально допустимим зниженням октанового числа бензину таке, яке необхідне для роботи двигуна зі зменшенням потужності до 5%.

* + 1. Хімічна стабільність

Хімічна стабільність характеризує спроможність бензина зберігати свої властивості та склад під впливом хімічних процесів. Основними хімічними процесами є реакції окиснення, розкладання, полімеризації, конденсації, тощо [24].

Хімічні зміни, перш за все, пов’язані з окиснюванням вуглеводнів, які в нього входять. Окиснення палив є складним процесом, який відбувається у присутності кисню повітря. Швидкість реакції окиснення вуглеводнів різко зростає з підвищенням температури. Контакт з металом впливає на процес окиснення.

Особливістю сучасних автобензинів є їх невисока хімічна стабільність. Хімічні зміни в паливі відбуваються, головним чином, внаслідок окиснювання киснем повітря найбільш реакційно здібних складових бензина і наступних перетворень продуктів окиснювання, до яких залучається вся маса неграничних вуглеводнів бензину.

Найбільшу схильність до окиснення мають неграничні вуглеводні та нестабільні сірчисті, азотисті, кисневі сполуки

Внаслідок того, що автомобільні бензини мають різноманітний вуглеводневий склад, у тому числі неграничні вуглеводні та нестабільні сірчисті, азотисті, кисневі сполуки, то саме ці складові значно впливають на його експлуатаційні властивості.

Окислення вуглеводнів вважають основною причиною зміни якісного стану бензинів. Воно відбувається за складним механізмом з утворенням проміжних речовин, які як прискорюють так і уповільнюють процеси автоокиснення, який пояснюється на ґрунті пероксидної теорії та ланцюгового механізму реакції. Принципова схема процесу низькотемпературного рідкофазного окиснення вуглеводнів включає наступні стадії ланцюгового механізму:

* зародження ланцюга;
* продовження ланцюга;
* розгалуження ланцюга;
* обрив ланцюга [25].

При зародженні ланцюга відбувається збудження молекул та утворення вільних радикалів:

RH+O2→R•+HOO•;

2RH+O2→2RH•+H2O2;

RH+2O2→R’H+2HOO•,

де R’RCH=CH2;

продовження ланцюга відбувається за участю пероксидних радикалів R-O-O• та гідропероксиду R-O-O-H;

розгалуження ланцюга відбувається за рахунок утворення вільних радикалів при розпаданні гідропероксида:

R-O-O-Н→R-O-O• + H• ;

обривання ланцюга відбувається за рахунок рекомбінації радикалів з утворенням стабільних сполук.

Найбільш неприємним наслідком хімічних змін бензина є утворення в ньому смолистих продуктів. Застосування сильно осмоленого бензину неекономічно, а іноді і неможливе внаслідок відкладень смол у всмоктувальній системі на фільтрах, клапанах і частково в камері згорання та в циліндрах двигуна.

Смолисті речовини, осаджуючись на гарячих стінках впускного трубопроводу, ущільнюються, коксуються та утворюють щільний шар, зменшуючи пропускну здатність трубопровода та підвід тепла до горючої суміші, що призводить до зниження потужності двигуна. Частково смоли осаджуються на штоках впускних клапанів, що при великій кількості відкладень перешкоджає клапанам сідати у гнізда і може призвести до повної зупинки двигуна [26].

Смолисті речовини, які потрапили з паливом до циліндрів двигуна у вигляді зважених невипарених часток, осаджуються на днищах поршнів та стінках камери згорання, де під впливом високих температур коксуються, утворюючи при цьому тверді відкладення нагарів. Відкладення нагарів погіршує відвід тепла від горючої суміші, що сприяє виникненню детонації; нагари в канавках поршневих кілець зумовлюють пригорання кілець, а іноді навіть пригорання поршнів в циліндрах.

Окиснювання й смолоутворення авто бензинів прискорюються різними каталізаторами (вода, кислоти, луги, тощо).

Товарний бензин безперервно контактує з різними металами та сплавами, з яких вироблені резервуари, трубопроводи, паливні баки, насоси та різні деталі паливної системи двигуна (сталь, мідь, латунь, олово, алюміній, свинець, цинк, тощо). Всі метали, що зараз використовуються, знаходячись в зоні реакції, прискорюють окиснення палив, які містять неграничні вуглеводні. Найбільшим каталітичним ефектом характеризуються мідь та її сплави. Значний вплив проявляє сталь та в меншій мірі інші метали.

У присутності металів різко прискорюються як поглинання кисню паливом та зростання вмісту органічних кислот, так і смолоутворення [27].

Отже, при окиснюванні бензинів в них накопичуються смолисті речовини - це результат окиснювальної полімеризації продуктів окиснення. На початкових стадіях окиснювання вміст смолистих речовин в бензині невеликий, і вони повністю розчинені в ньому. З розвитком процесу окиснювання кількість смолистих речовин збільшується, знижується їх розчинність у бензині. Накопичення продуктів окиснювання значно погіршує експлуатаційні властивості бензинів. На деякій стадії процеса окиснювання бензинів, що визначається умовами зберігання, характером присутніх ненасичених вуглеводнів та низкою інших факторів, настільки знижується розчинність смолистих речовин, що вони випадають із палива, при цьому відкладаються на стінках та на дні ємності, в трубопроводах і баці автомобіля.

Найбільш стійкими до окиснення є парафінові вуглеводні нормальної будови та ароматичні вуглеводні.

Хімічну стабільність бензинів та їх компонентів оцінюють стандартним методом прискореного окиснювання при 100°С і тиску кисню за ГОСТ 4039-88. Цим методом визначають індукційний період, тобто час від початку випробування до початку процеса окиснювання бензина. Чим вище індукційний період, тим вище хімічна стійкість бензина до окислювання при тривалому зберіганні. Індукційний період бензинів різних технологічних процесів суттєво різниться. Індукційні періоди бензинів термічного крекінга складають 50 - 250 хв, каталітичного крекінга - 240-1000, прямої перегонки - більше 1200, каталітичного риформінга - більше 1500 хв.

Поряд з індукційним періодом хімічну стабільність автобензина визначають також коксівність, концентрація фактичних смол.

Коксівність - показник, який вказує на схильність палива утворювати коксові відкладення при згоранні (визначається за Конрадсоном (ГОСТ 19932); полягає у спалюванні випробувального палива та визначенні маси коксівного залишку). Показник визначає схильність до утворення високотемпературних відкладень на деталях в двигуні. Залежить від вмісту в паливі смолистих сполук та його фракційного складу. При утворенні високотемпературних відкладень знижується потужність двигуна та збільшується зношування його деталей.

Концентрація фактичних смол - показник, який вказує на наявність продуктів окиснювання, полімеризації й конденсації вуглеводневих та не вуглеводневих сполук, що містяться в паливі. Показник визначається за ГОСТ 1567 та ГОСТ 8489 та полягає у випаровуванні випробувального продукту при заданій температурі й витраті повітря або водяної пари та визначенні маси залишку після екстрагування н-гептаном. Показник вказує на схильність палив до утворення низькотемпературних відкладень [28].

* + 1. Фізична стабільність

Фізичною стабільністю називається здатність палив протистояти зміні якості під впливом фізичних процесів. Основними фізичними процесами зміни якості є:

* випаровування;
* поглинання та виділення води;
* забруднення механічними домішками;
* змішування з іншими паливами;
* зміна фазового стану при зниженні температури.

Фізична стабільність автомобільних бензинів оцінюється показниками:

* схильності до втрат від випаровування;
* інтенсивність забарвлення.

Схильність до втрат від випаровування визначається за втратою маси бензина при продуванні його зразка повітрям у стандартних умовах випробування (10 мл бензину, 100 мл повітря, температура 20°С).

Схильність до втрат від випаровування залежить від стабільності фракційного складу бензина. Слід зазначити, що бензини вміщують фракції вуглеводнів, які найбільш схильні до випаровування, а тому при зберіганні та транспортуванні їх втрати більші, ніж втрати у інших палив

Стабільність фракційного складу бензина. В процесі транспортування та зберігання в резервуарах або в тарі, особливо при недостатній герметичності останніх, легкі фракції бензину випаровуються, що призводить до втрат та погіршенню його якості.

Випаровування бензина залежить від таких природних факторів, як температура навколишнього середовища, умови зберігання.

В перший період зберігання, доки втрати бензина від випаровування невеликі, це мало позначається на його якості, однак при тривалому зберіганні або зберіганні його у несприятливих умовах, наприклад в баках машин, коли загальні втрати складають 1-2% й більше, якість бензина починає помітно погіршуватися.

Більш всього погіршуються пускові властивості бензинів. Температура початку перегонки за три місяці зберігання навіть у помірних кліматичних умовах підвищується на 5-6°С. Підвищується також температура перегонки 10% на 4-8°С. За таких змін різко знижується і тиск його парів. Так, при втратах бензина 3 - 4%, тиск парів знижується з 500 до 350 - 400 мм. рт. ст.

Стабільність фракційного складу бензина при зберіганні й транспортуванні залежить, по-перше, від властивостей самого бензина - наявності в ньому легких фракцій, які випаровуються при експлуатаційних температурах, та, по-друге, від умов зберігання або транспортування, до яких належать: герметичність тари (резервуарів), температура зберігання й амплітуда її коливання протягом доби, відносна дзеркальна поверхня палива, що зберігається, відносний об’єм газового простору і ін.

Про стабільність фракційного складу бензина можна судити за тиском його парів, температурою початку перегонки й 10% точки перегонки [29].

Високий тиск насиченої пари, низька температура початку перегонки й 10% точка свідчать про наявність в ньому легких фракцій та розчинених газів, які, випаровуючись, захоплюють за собою й більш важкі фракції бензина. Такий бензин при зберіганні й транспортуванні є малостабільним, а його втрати можуть сягати значних величин (табл. 1.6.).

Найбільш схильні до втрат від випаровувань ті бензини, в які при виробництві на нафтопереробному підприємстві вводилися бутан або бутан- бутенова фракція. Інші низькокиплячІ компоненти бензинів, такі як газовий бензин та ізопентан, найменше впливають на схильність бензина до втрат.

Таблиця 1.6.

Вплив тиску пари бензина на його втрати

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Тиск насиченої пари при 38°С, мм. рт. ст. | Втрати в об’ємних відсотках, % | |
| за одну операцію зливання й наливання резервуара | при зберіганні в наземному резервуарі протягом року |
| 210 | 0,03 | 0,25 |
| 360 | 0,05 | 1,30 |
| 425 | 0,07 | 2,10 |
| 725 | 0,12 | ***-*** |

Автомобільний бензин можна стабілізувати видаляючи із нього легкокиплячі вуглеводні, але при цьому погіршуються його пускові властивості, тому така стабілізація не проводиться. Це вимагає від експлуатаційників відноситися з особливою старанністю до умов зберігання бензинів та проведенню як слід заходів боротьби з втратами при їх зберіганні, транспортуванні й перекачуванні. Ці заходи співпадають з тими, які повинні проводитися для запобігання смолоутворення в автомобільних бензинах.

Інтенсивність забарвлення (концентрацію фарбника) визначають по зміні оптичної густини випробуваного та контрольного зразків у % за стандартних умов. Оптичну густину на початку зберігання приймають за 100%.

На зміну оптичної густини бензинів впливає виникнення під час зберігання у його об ’ ємі сторонніх домішок. Як правило, це кристали високомолекулярних вуглеводнів та кристали льоду. Вони суттєво впливають на прокачуваність автомобільних бензинів.

До числа основних показників, що характеризують процес зміни оптичної густини бензина, належать:

* в’язкісно - температурні показники;
* температури початку кристалізації, помутніння й застигання;
* температура розшарування сумішей.

В’язкісно - температурні властивості бензинів. При зниженні температури бензина його в'язкість підвищується.

Автомобільні бензини мають дуже малу в’язкість. Навіть за дуже низьких температур їх в’язкість хоча й підвищується, але в таких межах, які не несуть небезпеку для забезпечення нормальної подачі бензина. З підвищенням питомої ваги фракційного складу бензину, як правило, збільшується його в’язкість при даній температурі. Водночас зростає тенденція до підвищення в’язкості бензина, яка викликана його охолодженням.

При високій в’язкості бензина різко погіршується його прокачуваність по паливопроводам та через фільтр від бака до насоса. Це може бути причиною неможливості запуска двигуна та його роботи, тому що тиск підкачувальної помпи може бути недостатнім для подолання тертя, яке виникає в системі.

Кристалізація, помутніння й застигання бензина. Для деяких бензинів, які вміщують високомолекулярні вуглеводні, при зниженні температури характерно виникнення спочатку мікрокристалів, а потім й добре помітних неозброєним оком твердих кристалів вуглеводнів. При наявності в бензині розчиненої води остання також при зниженні температури виникає або у вигляді тонкої муті (мікрокристали), або, при значній кількості вмісту води, у вигляді кристалів льоду різної форми та розміру.

Такі властивості бензинів мають дуже велике значення в експлуатації. Надмірне підвищення в’язкості палива або кристалізація, які викликані його охолодженням, призводять до порушення нормальної подачі палива до циліндрів двигуна, що може викликати його зупинку.

Розшарування бензинів. Всі рідкі вуглеводні розчинюються один в одному в будь-яких співвідношеннях та при будь-яких температурах їх суміші не розшаровуються. Розшарування спостерігається у тих паливах, до складу яких вводять спиртові добавки (метанол або етанол).

Спиртові бензини в суміші з бензолом або бензином у певних умовах не зберігають однорідність та розшаровуються на два шари. Це пояснюється гігроскопічністю таких палив, та наслідком цього і є розшарування саме спирту та бензину при наявності води у суміші. У зв’язку з цим, наприклад, кількість води у спиртовій добавці (на основі етанолу) не повинна перевищувати 0,2% об. При використанні обводненого етанолу в умовах знижених температур для запобігання розшаруванню у суміш додають стабілізатори, в якості яких можна використовувати пропанол, втор-пропанол, ізобутанол та ін.

При використанні бензинів з такими добавками необхідно регулярно контролювати їх фазову однорідність [30].

* + 1. Схильність до утворення відкладень та нагарів

Застосування бензинів, до складу яких входять нестабільні по відношенню до окиснювання ненасичені вуглеводні, а також сполуки, які містять азот, кисень і сірку, призводить до утворення відкладень на деталях двигуна та в його паливній системі. Відкладення спостерігаються в паливному баці, карбюраторі, у всмоктувальному колекторі, на клапанах, у камері згорання, на нижній поверхні поршня, на поршневих кільцях та в картері. Відкладення у двигуні й паливній системі порушують нормальну експлуатацію двигуна та призводять до його зупинки або аварії. Утворення відкладень в паливній системі частково залежить від вмісту в бензинах смолистих речовин, ненасичених вуглеводнів, невуглеводневих домішок, від фракційного та групового складу, які визначають так звані миючі властивості бензину.

Схильність до утворення відкладень - експлуатаційна властивість, яка характеризує особливості та результат процесів утворення відкладень при експлуатації техніки.

Відкладення негативно впливають на надійність експлуатації техніки - погіршують подачу палива, підвищують спрацьованість та змінюють тепловий режим двигуна.

Відкладення поділяють на низькотемпературні та високотемпературні. До високотемпературних належать лаки та нагари, до низькотемпературних - осади.

Лак - щільний продукт окиснювальних перетворень на гарячих поверхнях металу.

Нагар - твердий продукт відкладення, який утворюється, головним чином, на поверхнях днища поршня, верхній частини циліндра, форсунці та випускних клапанах.

Осад - липка, мазеподібна речовина темного кольору, яка складається із продуктів низькотемпературного окиснення вуглеводнів, продуктів ущільнення, води та механічних домішок.

Основним процесом утворення відкладень є окиснення. Процес окиснення відбувається за ланцюговим механізмом, під час якого утворюються різні проміжні й кінцеві кисневмісні сполуки (рис 1.5.). Результатом окиснення є утворення смол та осаду - продуктів реакцій конденсації та полімеризації.

При окисненні паливо із гомогенного стану переходить у гетерогенний за рахунок коагуляції колоїдних часток і утворення осаду.

Осади складаються із сполук аморфних та кристалічних речовин (сульфени, солі сульфокислот, тіокислоти, карбонові кислоти, сульфати і інші сполуки).

За природних умов зберігання палив смоли складають 15 - 20% від усіх продуктів окиснення.

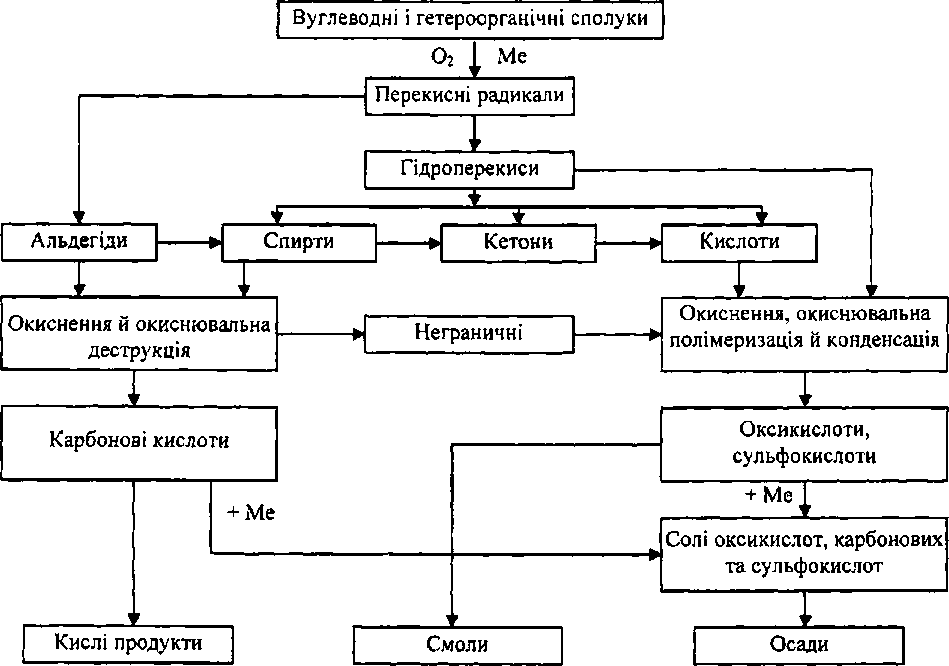


Рис. 1.5. Принципова схема утворення смол та осаду у паливі

Смоли засмічують паливну систему, відкладаються на стінках паливних баків, покривають плівкою сітчасті паливні фільтри, зменшують прохідний переріз паливопроводів. Шар смолистих відкладень на дифузорі, розпилювачах та інших деталях карбюратора може призвести до перебоїв в роботі двигуна. Вміст смолистих речовин в бензині оцінюється показником «концентрація (вміст) фактичних смол» (табл. 1.7).

Небезпечні не тільки вже смоли, які утворилися, але й так звані потенційні смоли, тобто ті смоли, які утворюються під час приготування горючої суміші в умовах тонкого розпилу високої турбулентності повітряного потоку й підвищених температур у впускній системі. Схильність бензинів до відкладень збільшується із зниженням хімічної стабільності, яка визначається, в основному, вмістом ненасичених вуглеводнів. Тому бензини термічного крекінгу, або які містять компоненти термічного крекінгу, найбільш схильні до утворення низькотемпературних відкладень. Вміст в бензинах ненасичених вуглеводнів оцінюється йодним числом. Більш вірогідний прогноз схильності бензинів до смолоутворення дає визначення індукційного періоду. Окиснення бензину є автокаталітичним процесом, тому що продукти окиснення, які утворюються, каталітично прискорюють смолоутворення. Спочатку реакція протікає повільно, в бензині відбувається накопичення первинних продуктів окиснення (період індукції), але при накопиченні цих продуктів, а також смолистих речовин реакція прискорюється. Індукційний період зменшується, якщо в свіжий бензин додати продукти окиснення. Тому не можна допускати змішування свіжого бензину зі старим осмоленим і заливати бензин в незачищену тару із смолистими відкладеннями на стінках. Сірчисті сполуки в бензині також прискорюють смолоутворення.

Таблиця 1.7.

Стан двигуна в залежності від вмісту фактичних смол в бензині

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вміст фактичних смол, мг/100 мл | Стан двигуна після 50 годин роботи | Пробіг автомобіля до виникнення несправностей із-за смол в бензині, км |
| До 10 | У впускній системі та циліндрах відкладень не спостерігається | Необмежений |
| 11-15 | Слабкі сліди відкладень на клапанах та стінках впускного трубопровода | Не більше 25000 |
| 16-20 | Невеликі відкладення на стінках впускного трубопровода й клапанах | Не більше 16000 |
| 21-25 | Помітні відкладення в системах живлення та сумішоутворення | Не більше 8000 |
| 26-50 | Значні відкладення на стінках впускного трубопровода, клапанах. Переріз впускного трубопровода зменшився на 20 - 25% | Не більше 5000 |
| 50-100 | Великі відкладення в системах живлення й сумішоутворення. Розпилювачі, дифузор та дросель покриті липким осадом | Не більше 2000 |

Лаки й нагари - як високотемпературні відкладення - утворюються в процесі згорання палива та відкладаються на деталях циліндропоршневої групи, клапанах і впускному тракті двигуна. Відкладення на клапанах можуть викликати їх зависання та вихід із ладу двигуна. Відкладення на стінках камери згорання та поршня збільшують ступінь стиснення. Маючи погану теплопровідність, нагар погіршує відвід тепла, що підвищує теплову напруженість двигуна. Він сприяє також виникненню передчасного спалахування робочої суміші.

Кількість і характер відкладень в двигуні залежать від складу бензина, присутності в ньому ароматичних та сірчистих сполук, смолистих речовин та додатків.

Нагароутворення викликають головним чином висококиплячі фракції та сірчисті сполуки. Зниження температури кінця кипіння (температури кипіння 97,5% фракції) та видалення сірчистих сполук значно зменшують нагароутворення. На нагароутворення істотно впливає вуглеводневий склад пального. Продукти термічного крекінга дають більше нагара, ніж фракції прямої перегонки, тому що ароматичні вуглеводні є одним з основних джерел нагара. їх схильність до нагароутворення зростає з підвищенням молекулярної маси. У зв’язку з тим, що ароматичні вуглеводні мають високу детонаційну стійкість, їх наявність є бажаною в бензинах. Оптимальний вміст ароматичних вуглеводнів повинен бути у межах 42 - 48%.

Нагар є основною причиною швидкого виходу із ладу автомобільних двигунів у випадку застосування етилованих авіаційних бензинів, тому що автомобільні двигуни конструктивно не розраховані на застосування бензинів з високим вмістом ТЕС.

Найбільш ефективним способом боротьби з утворенням відкладень у впускній системі двигуна є застосування спеціальних миючих та багатофункціональних додатків.

* 1. **Кисневмісні присадки до автомобільних бензинів**

1.3.1. Загальні відомості про кисневмісні присадки до автомобільних бензинів

При застосуванні кисневмісних добавок, поряд з їх основним призначенням, покращуються екологічні та економічні характеристики бензинів. Але суттєвим недоліком при їх використанні є те, що вони здатні розчиняти в собі воду, тобто знижується стабільність бензинів при зберіганні.

Найпоширенішими кисневмісними додатками є метилтретбутиловий ефір (МТБЕ), етилтретбутиловий ефір (ЕТБЕ), а також етиловий спирт (етанол), метиловий спирт (метанол) та інші спирто- та етеровмісні суміші.

При використанні спиртовмісних присадок у бензинах обов’язково передбачається застосування стабілізаторів та антикорозійних добавок.

Азотовмісні додатки підвищують октанове число бензинів на 5-12 одиниць, але при використанні їх у надмірних кількостях погіршуються експлуатаційні властивості бензинів - збільшується смоло- та осадоутворення.

Найпоширенішим компонентом є монометиланілін*.* Азотовмісні додатки входять до складу октанопідвищуючих та багатофункціональних додатків “АДА”, “АДА - М”, “ФеррАДА” і ін.

Жоден з них не є ідеальним з точки зору експлуатаційних властивостей, але широко використовується, оскільки на даний час це є вимушеним.

Проблема застосування таких додатків полягає у тому, що їх треба застосовувати у певних об’ємах або кількостях, тому що при цьому буде досягнуто найоптимальнішій ефект - буде максимально підвищено октанове число без подальшого нанесення значної шкоди двигуну або бензину при зберіганні.

Поліпшення антидетонаційної стійкості бензинів, яку характеризують октановим числом, досягається за певного співвідношення бензинових компонентів або уведенням до палива спеціальних додатків – антидето- наторів. Найпоширенішим з них ще з 20-х років ХХ ст. було був тетраетилсввинець (ТЕС). Через високу токсичність використання цього антидетонатора в бензинах у 1980–1990-х роках було заборонено у більшості економічно розвинених країн.

Одним із шляхів розв’язання проблеми виробництва неетильованих бензинів є використання компонентів на основі кисневих сполук (оксигенатів). На практиці застосовують спирти (етанол, метанол, ізопропа- нол), їхні етери (метилтретбутиловий тощо), суміші спиртів з етерами, наприклад метилтретбутилового з третбутанолом, а також відходи виробництва етанолу [31].

В Україні відомі розробки оксигенатів на основі метанолу, етанолу та інших спиртів, продуктів переробки спиртів, етерів та інших кисневих сполук. З 2000 р. діє галузевий стандарт ГСТУ 320.00149943.015-2000 на виробництво неетильованих бензинів марок А-80Ек, А-92Ек, А-95Ек, А- 98Ек, які містять до 6 % високооктанового кисневого компонента.

У разі застосування оксигенатних добавок до автомобільних бензинів можна скоротити витрати нафти на виробництво товарного бензину і знизити вимоги до октанових характеристик традиційних вуглеводневих компонентів.

Кисневмісні присадки відзначаються високим октановим числом змішування (106–125 од. за дослідницьким методом і 94–110 од. – за моторним), мають низьку леткістю (тиск насиченої пари 13-105 кПа при 38°С), знижену фотохімічну активність. Використання оксигенатів дає змогу знизити викиди СО на 14 %, вуглеводнів на 7 % та уникнути застосування токсичного бензолу. Етанол як оксигенат належить до відновлювальних джерел енергії, тому його використання як компонента, що підвищує октанове число бензину, може бути перспективним [32].

Світове виробництво етанолу для потреб паливної промисловості у 2014 році склало 24,75 млрд. галонів.

Проте, незважаючи на ці позитивні якості спиртовмісних бензинів, необхідно заазначити ряд недоліків.

Перш за все, під час згоряння такого бензину, через вміст у ньому зв’язаного кисню у 2–4 рази порівняно із згорянням вуглеводневого палива зростають викиди NОх та альдегідів [33].

Експерименти і термодинамічні розрахунки засвідчують, що оптимальна кількість зв’язаного кисню у бензині, яка забезпечувала б зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у викидних газах, одночасно не підвищуючи емісію NОх та альдегідів, має становити ~ 2 %. Це означає, що концентрація оксигенатів в бензині обмежується 10–15 %.

По-друге, застосування 100%-х оксигенатів практично неможливе у бензинових двигунах. Збільшення концентрації етанолу у бензині понад 10 % призводить до збіднення бензино-повітряної суміші й погіршує експлуатаційні характеристики автомобіля. Тому без модернізації двигунів можна використовувати лише бензини з масовою часткою оксигенатів не більше 10 % [34].

По-третє, суттєвим недоліком сумішей оксигенатів з бензином є їхня фазова нестабільність, спричинена наявністю в оксигенатах води. Унаслідок цього зростає корозійна активність палива, погіршуються його про- тизношувальні властивості, виявляється негативна дія на ґуму і пластмасу. Корозійність бензинів, що містять оксигенати на основі етанолу, ще більше зростає через наявність у ньому кислот, в основному оцтової, яка утворюється під час ферментації природної цукристої сировини. Корозійна дія оксигенатних палив полягає в утворенні у карбюраторі осадів, що містять солі заліза, та в рецесії сідла викидного клапана й кородуванні бензинових помп [35].

З метою забезпечення фазової стійкості бензину, що містить оксигенати, конче потрібно включати до його складу стабілізатори і антикорозійні та протизношувальні додатки, що, безумовно, підвищує собівартість такого палива.

1.3.2. Технічні аспекти застосування етанолу в бензинах

Використання етилового спирту в якості компонента сумішевих палив надає паливу явні переваги.

Етанол містить 34,8% кисню. Збільшення вмісту кисню в автомобільному паливі зумовлює більш повне його згоряння, що сприяє зниженню кількості шкідливих угарних газів, що виділяються у атмосферу [36]. В процесі горіння етанол не утворює нагару, що робить його ідеальним паливом. Добавки етанолу до автомобільного бензину дозволяють в декілька разів знизити кількість викидів окису вуглецю та азоту, а також канцерогенних сполук [37].

Етанол, маючи високе октанове число (ОЧД 118), замінює деякі високооктанові, але токсичні речовини, які містяться в бензині, зокрема, бензол (ОЧД 113) та інші ароматичні речовини, що є канцерогенами [38].

З енергетичної точки зору переваги спиртів полягають, головним чином, у високому ККД робочого процесу та у високій детонаційній стійкості. ККД спиртового двигуна вище бензинового у всьому діапазоні робочих сумішей, завдяки чому питома витрата енергії на одиницю потужності знижується [39].

Незважаючи на те, що етанол розчинний у воді, що обмежує його транспортування по трубах, багато нафтових компаній стверджують, що в цьому відношенні етанол не становить унікальної проблеми. Транспортування великих кількостей етанолу може бути здійснено з більшою легкістю, ніж транспортування багатьох інших видів альтернативного палива [40].

Сучасні автоматизовані автомобілі при правильній експлуатації мають більш високі робочі характеристики, ніж транспортні засоби, які не оснащені комп’ютеризованими системами. Покращення роботи досягається завдяки автоматизованій системі подачі палива, яка самостійно проводить корегування при зміні режиму експлуатації або при переході на нове паливо.

При використанні етанолу в якості палива або компонента палива необхідно обов’язково зважати на перелічені нижче недоліки, пов’язані з його застосуванням [41].

а) Корозійна активність. Наявність в структурі молекули етанолу полярної гідроксильної групи зумовлює його більш високу хімічну активність у порівнянні з етерами та традиційними видами палив. Етанол навіть при малому вмісті води має електропровідність, що сприяє корозії металів.

Етанол агресивно впливає на цинк, латунь, свинець, алюміній, сталь, вкриту сплавом свинцю та олова, припій на свинцевій основі. Корозія обладнання призводить не лише до швидкого зношування трубопроводів, резервуарів, паливних баків, але й до забруднення бензинів продуктами корозії у вигляді механічних домішок.

Для запобігання корозії металів на бразильських автомобілях, які використовують бензино-етанольне паливо, деякі мідні та цинкові деталі замінені на нікелевi. Корозія може бути уповільнена або практично зупинена за рахунок введення у середовище інгібіторів – речовин, які утворюють на поверхні металу плівку, що запобігає виходу іонів металу з поверхні та їх взаємодії з киснем (у випадку іржавіння) або з іншими компонентами середовища. Такі захисні плівки можуть виникати при введенні в бензин амінів, аміноспиртів, деяких кислот та нітросполук.

б) Фазова нестабільність етаноловмісного палива. Спирти С1-С3 змішуються із водою у будь-яких співвідношеннях, але присутність останньої в спиртовмісному бензині є причиною фазового розділення. Особливо це проявляється у випадку метанолу, в меншій мірі – у випадку етанолу та більш високомолекулярних спиртів (зокрема, бутилового спирту С4Н9ОН). Ступінь розділення залежить від температури, вмісту спирту у суміші та його зневодненості, а також від присутності у бензині ароматичних вуглеводнів [42].

Проблема фазового розділення бензино-спиртових сумішей не знімається і при використанні абсолютованих етилових спиртів. В реальних умовах зберігання та транспортування бензино-спиртового палива неминуче його обводнення за рахунок потрапляння води в паливо різними шляхами. Основними джерелами обводнення є волога в транспортних лініях - вода, яка просочується у сховище з паливом; вода, яка конденсується з повітря при температурних коливаннях та сорбується спиртом з повітря.

В якості стабілізаторів бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати нормальні та ізомерні аліфатичні спирти С3-С12, алкілацетати, етери та естери, алкілкарбонати, карбонові кислоти та суміші наведених сполук.

в) Низька теплота згоряння. Низька теплота згоряння викликає збільшення витрат палива та об’єму бензобаків для зберігання міжзаправного пробігу.

г) Висока теплота випаровування. Висока теплота випаровування створює великі складності під час запуску двигуна. Для етанолу нижня температурна межа випаровуваності становить мінус 15 °С. Нижче цієї температури парів палива недостатньо для утворення суміші, яка легко спалахує. Бензини, на відміну від спиртів, мають достатню випаровуваність, що забезпечує можливість запуску двигуна за досить низьких температур (до мінус 22 °С) [43].

д) незадовільні трибологічні характеристики етанольних моторних палив.

В автомобільних двигунах внутрішнього згоряння одними з найбільш уразливих в плані зносу деталей є прецизійні фрикційні сполучення апаратури, що подає паливо. Роль мастила для таких деталей виконує саме паливо. Проте, у зв'язку з постійним посиленням вимог до екологічних показників викидів при згорянні моторних палив (зменшення вмісту сірки, важких металів, поліциклічних ароматичних сполук), у високоочищених палив знижуються змащувальні властивості, в першу чергу - протизадирні.

Проблема зношування двигунів ще більш гостро постала у зв’язку з впровадженням екологічно чистих моторних палив з високим вмістом етанолу.

Найбільш критично впливають на ресурс вузлів, з якими контактує паливо при фрикційній взаємодії, протизадирні властивості мастильного середовища.

Як приклад на рис. 1.6. показано, в яких межах змінюються ці властивості для традиційних нафтових і етанольних моторних палив. При терті в середовищі етанолу катастрофічне пошкодження контактуючих поверхонь (задир) виникає при навантаженнях в 6 разів менших, ніж при терті в традиційному нафтовому бензині. Внаслідок цього, суттєво скорочується ресурс, в першу чергу, паливної апаратури двигунів (паливний насос, інжектори).

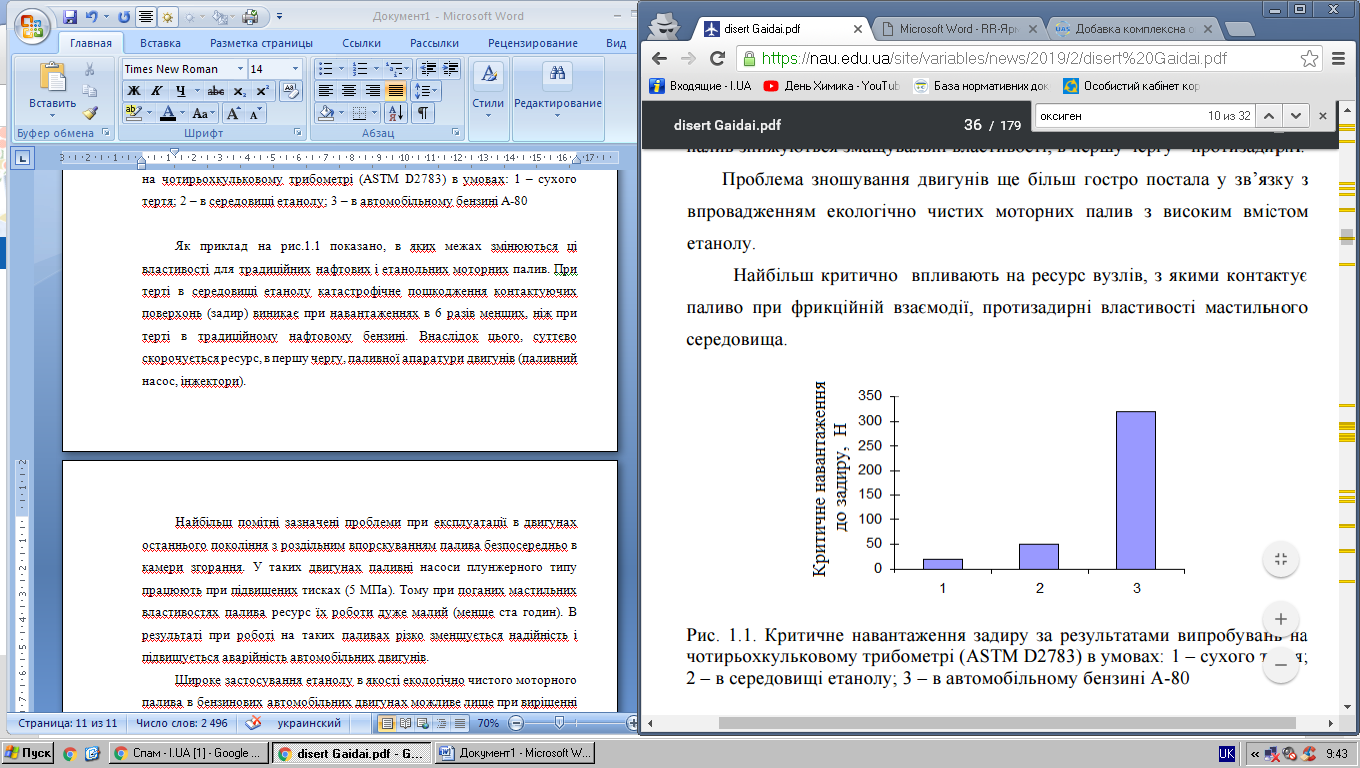
**

Рис. 1.6. Критичне навантаження задиру за результатами випробувань на чотирьохкульковому трибометрі (ASTM D2783) в умовах: 1 – сухого тертя; 2 – в середовищі етанолу; 3 – в автомобільному бензині А-80

Найбільш помітні зазначені проблеми при експлуатації в двигунах останнього покоління з роздільним вприскуванням палива безпосередньо в камери згорання. У таких двигунах паливні насоси плунжерного типу працюють при підвищених тисках (5 МПа). Тому при поганих мастильних властивостях палива ресурс їх роботи дуже малий (менше ста годин). В результаті при роботі на таких паливах різко зменшується надійність і підвищується аварійність автомобільних двигунів.

Широке застосування етанолу в якості екологічно чистого моторного палива в бензинових автомобільних двигунах можливе лише при вирішенні вказаних недоліків. Шляхом до цього може бути пошук універсальної добавки до палива, яка поліпшуватиме його фізико-хімічні та хіммотологічні характеристики, не погіршуючи екологічних [44].

**РОЗДІЛ 2**

**ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ**

**2.1. Загальна характеристика поверхнево-активних речовин (ПАР)**

Поверхнево-активними речовинами називають такі хімічні з’єднання, які при розчиненні або диспергуванні у рідині вибірково адсорбуються на поверхні розділу фаз, що у свою чергу визначає сукупність їх фізико-хімічних чи хімічних властивостей, які мають практичне значення.

До основних фізико-хімічних властивостей ПАР, на яких засновано багато технологічних процесів, у тому числі й ті, що виконуються на збагачувальних фабриках, можна віднести: зниження поверхневого натяжіння, поверхнева активність, критична концентрація міцелоутворення, змочування та гідрофобізація, емульгування, піноутворення, стабілізація та ін [45].

На властивості ПАР впливає не тільки число, але й порядок сполучення окремих атомів, що входять до складу молекул.

Властивостями, за якими відрізняються ПАР, є:

— зниження поверхневого натяжіння у дуже розбавлених розчинах у наслідок адсорбції та орієнтації молекул на поверхні розділу фаз;

— утворення міцел (рис. 2.1.) за умови привищення відповідної концентрації розчину ПАР у наслідок зниження вільної енергії системи.

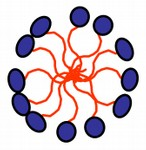


Рис. 2.1. Міцела

Усі синтетичні ПАР є дифільними сполуками, що складаються з гідрофобної та гідрофільної частини.

Гідрофільною частиною служать карбоксильна СОО-, сульфатна OSO-3 та сульфонатна SO-3 групи, а також поєднання гідрофільних залишків з группами ефірної — СН2 — СН2 — О — СН2 — СН2 — , полігліколевої — (СН2СН2О)n, або групами, які містять азот.

Гідрофобна частина складається переважно з парафінного ланцюга, прямого чи ветвистого, бензольного або нафталинового кільца з алкільними радикалами [46].

Можна стверджувати, що можливість використання ПАР носить майже універсальний характер, тому що кожний виробничий процес так або інакше пов'язаний із взаємодією поверхні.

Поверхнево-активні речовини, що застосовуються в даний час, діляться на 4 класи:

* аніонні ПАР (рис. 2.2.) — з’єднання, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів, що обумовлюють поверхневу активність. Серед них найбільше значення мають лінійні алкілбензосульфонат, сульфати і сульфоефіри жирних кислот;

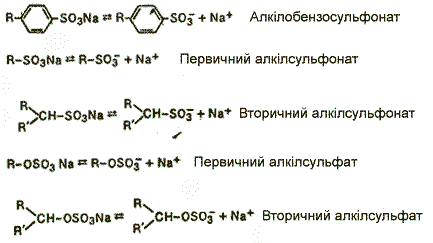


Рис. 2.2. Аніонні поверхнево-активні речовини

* амфотерні ПАР (рис. 2.3.) — з’єднання, які у водних розчинах іонізуються і поводяться залежно від умов (головним чином від рН — середовища), тобто в кислому розчині проявляють властивості катіонних ПАР, а в лужному розчині — аніонних ПАР. Серед основних амфотерних ПАР слід зазначити алкілбетаїни, алкіламінокарбонові кислоти, похідні алкіл імідазолінів, алкіламіноалкансульфонати;

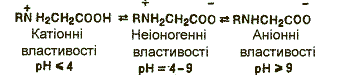


Рис.2.3. Амфотерні поверхнево-активні речовини

* неіоногенні ПАР (рис. 2.4.) — з’єднання, які розчиняються у воді, не іонізуючись. Розчинність неіоногенних ПАР у воді обумовлюється наявністю в них функціональних груп. Як правило, вони утворюють нітрати у водному розчині унаслідок виникнення водневих зв'язків між молекулами води і атомами кисню поліетіленгліколевої частини молекули ПАР. До них відносяться: полігліколеві ефіри жирних спиртів і кислот, полігліколеві ефіри амідів жирних кислот, що ацилюють або алкіловані полігліколеві ефіри алкіламідів.

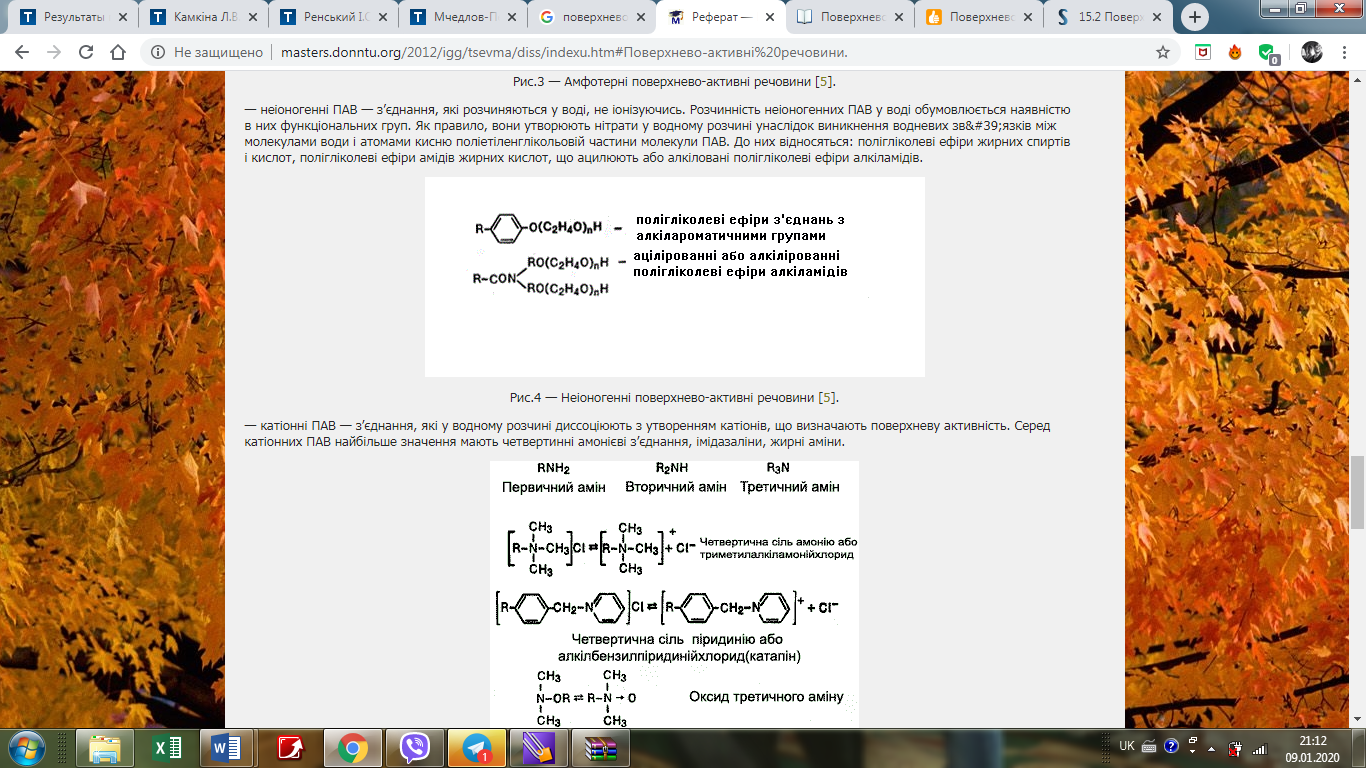


Рис.2.4. Неіоногенні поверхнево-активні речовини

* катіонні ПАР (рис. 2.5.) — з’єднання, які у водному розчині диссоціюють з утворенням катіонів, що визначають поверхневу активність. Серед катіонних ПАР найбільше значення мають четвертинні амонієві з’єднання, імідазаліни, жирні аміни [47].

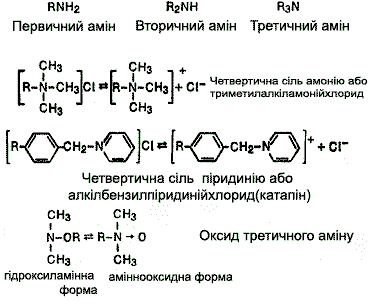


Рис.2.5. Катіонні поверхнево-активні речовини

**2.2. Емульсії**

Емульсіями називають вільнодисперсні системи, в яких дисперсійне середовище і дисперсна фаза рідкі. Умовою утворення емульсії є взаємна нерозчинність рідин, тому ці рідини повинні дуже відрізнятися за своєю полярністю. Найбільше значення мають емульсії, в яких одна з фаз — вода. Другу фазу утворює неполярна чи малополярна рідина, яку, незалежно від природи, називають маслом. Дисперсність емульсій змінюється у великих межах — від краплин розміром 10-7 м до таких, які можна побачити неозброєним оком.

Емульсії класифікують за полярністю фаз і за концентрацією дисперсної фази. У відповідності з першою класифікацією розрізняють два типи емульсій: 1) прямі (емульсії першого роду), які складаються з полярного дисперсійного середовища (вода) і неполярної дисперсної фази (масло); їх позначають м/в; 2) зворотні (емульсії другого роду), у яких дисперсійне середовище неполярне (масло), а дисперсна фаза полярна (вода), їх позначають в/м [48].

Тип емульсії легко встановити за властивостями дисперсійного середовища. Якщо емульсія не змочує гідрофобну поверхню, розбавляється водою, забарвлюється водорозчинним барвником (наприклад, синім метиленовим) і виявляє значну електричну провідність, то це емульсія типу м/в. Навпаки, якщо емульсія змочує гідрофобну поверхню, розбавляється маслом, забарвлюється маслорозчинним барвником (наприклад, суданом III) і не виявляє помітної електричної провідності, то це емульсія типу в/м.

Згідно з другою класифікацією емульсії розділяють на розбавлені — з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1 % від об'єму емульсії; концентровані — з концентрацією від 0,1 до 74 % об'єму; висококонцентровані — із вмістом дисперсної фази більшим, ніж 74 % об'єму. 74 % — це максимальна концентрація, коли в емульсії існують недеформовані сферичні краплини. При більшій концентрації відбувається деформування краплин, вони набувають форми многогранників (поліедрів), розділених тонкими плівками дисперсійного середовища. Висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації.

Емульсії, як і всі колоїдні і мікрогетерогенні системи, агрегативно нестійкі внаслідок великого надлишку поверхневої енергії на міжфазній поверхні. Агрегативна нестійкість їх виявляється у самодовільному злипанні крапель — коалесценції, яка може призвести до повного розшарування емульсії. Від коалесценції відрізняється процес оборотної коагуляції — флокуляції, коли утворюються агрегати краплин, які не злипаються, а зберігають свою індивідуальність і при певних умовах знову розходяться [49].

Для утворення концентрованої емульсії в системі необхідний емульгатор.

Емульгатор знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз, отже емульгатор повинен бути поверхнево-активною речовиною, але його дія не вичерпується зменшенням поверхневої енергії.

Кількісно ефективність емульгатора характеризується гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ), який визначається співвідношенням між дією полярних (гідрофільних) і неполярних (ліпофільних) груп, що входять у молекулу ПАР. Гідрофільні властивості, однаковаі для всього гомологічного ряду, визначаються взаємодією полярної групи з водою, ліпофільні – взаємодією неполярного ланцюга змінної довжини з органічним компонентом емульсії. Якщо переважає гідрофільність, то молекули ПАР втягуються у воду, довголанцюгові ПАР з переважаючими ліпофільними властивостями втягуються у масло, при певному балансі властивостей молекули розташовуються на поверхні поділу фаз. Для вираженої емульгуючої дії необхідна відносна врівноваженість з деяким дебалансом в бік полярності або неполярності. За правилом Банкрофта емульгатори, які краще розчиняються в воді, ніж в маслі, стабілізують прямі емульсії, і, навпаки, якщо розчинність емульгатора у маслі більша, ніж у воді, він стабілізує емульсію типу в/м [50].

Фізичний зміст емпіричних чисел ГЛБ полягає в тому, що вони характеризують відношення роботи адсорбції молекул із фази «масло» до роботи адсорбції із фази «вода» на поверхні поділу.

Дж. Девіс припустив, що внески різних функціональних груп в значення ГЛБ адитивні, і знайшов відповідні «групові» числа з даних про швидкості руйнування прямх і зворотних емульсій (табл. 2.1.). Результуюче зжначення обчислюється за форммулою:

Значення чисел ГЛБ сумішей ПАР обчислюються за адитивною схемою, і на основі цих даних розробляются оптимальні рецептури емульгаторів, причому і відповідне «масло» характеризується певними значеннями ГЛБ. Індивідуальні ПАР або суміші ПАР з низькими значеннями ГЛБ стабілізують зворотні емульсії, а з високими – прямі.

Згодом були розроблені методики експериментальної оцінки ГЛБ методами ядерного магнітного резонансу і газорідинної хроматографії. Мета створення шкали ГЛБ – вибір найбільш відповідного емульгатора. Тобто, тип емульсії буде залежати від числа ГЛБ емульгатора. Пряму емульсію можна отримати з числом ГЛБ від 10 до 16. Ефективними емульгаторами для отримання прямих емульсій є мила з числом вуглецевих атомів від 12 до 18, а також алкілсульфати. При значеннях ГЛБ від 3 до 6, як правило, утворюються зворотні емульсії в/м [51].

Таблиця 2.1.

Групові числа ГЛБ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Група | ГЛБ | Група | ГЛБ |
| -O-SO3Na | 38,7 | -CH3 | -0,475 |
| -COOK | 21,1 | -CH2- | -0,475 |
| -COONa | 19,1 | =CH-  -CH- | -0,475 |
| -COOH | 2,1 |  | -0,475 |
| -OH | 1,9 | -CH2-CH2-O- | 0,33 |
| -O- | 1,3 |  |  |

**РОЗДІЛ 3**

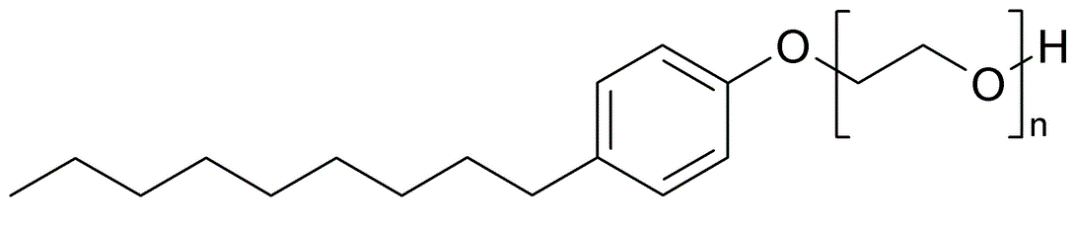
**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

**3.1. Вихідні речовини**

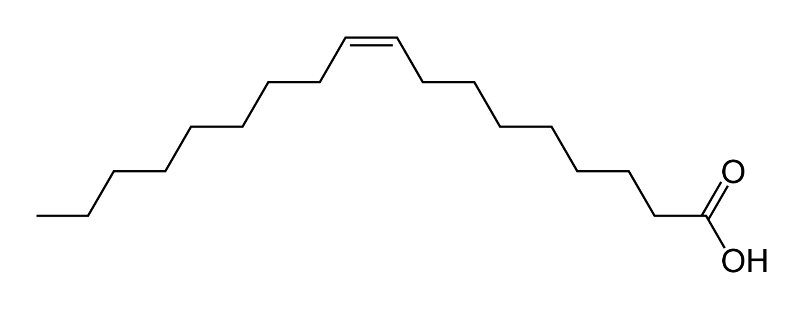
Автомобільний бензин А-95 «Premium» із вмістом кисню до 2,7% мас., клас В – світло-жовтого кольору рідна, прозора, чиста, октанове число за дослідним методом – 96,6, октанове число за моторним методом – 85,1, концентрація свинцю – менше 2,5 мг/л, густина при 150С - 733,8 кг/м3, концентрація сірки - 6,2 мг/кг, концентрація марганцю – менше 2,0 мг/кг, об’ємна частка вуглеводнів: олефінових – 17,4% об., ароматичних – 24,3% об., об’ємна частка бензолу – 0,76 %, масова частка кисню – 2,5 %, тиск насиченої пари – 66,7 кПа, фракційний склад: об’ємна частка бензину за температури 700С – 45 % об., об’ємна частка бензину за температури 1000С – 67,8% об., об’ємна частка бензину за температури 1500С – 93,5% об., температура кінця кипіння – 1770С, залишок у колбі – 1% об [52].

Етиловий спирт - одноатомнй [спирт](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82%D1%8B) з [формулою](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%84%D0%BE%D1%80%D0%BC%D1%83%D0%BB%D0%B0) [C](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%B3%D0%BB%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B4)2[H](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B4)5[OH](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%B3%D1%80%D1%83%D0%BF%D0%BF%D0%B0), другий представник гомологічного ряду одноатомних спиртів, при стандартних умовах – летка, горюча, безколірна прозора рідина. Зневоднений за допомогою цеоліту до концентрації 99,7% [53].

Неоніл АФ 9-10 – оксиетильований нонілфенол, технічна суміш ізомерів оксиетильованих алкілфенолів на основі тримерів пропілену наступного складу: C9H19C6H4O(C2H4O)nH. 9 - число атомів вуглецю в алкільному радикалі, 10 - середнє число молей окису етилену, приєднане до молю алкілфенолу. Є високоефективною неіоногенною поверхнево-активною речовиною (ПАР), ГЛБ = 0,33. Температура застигання – 6-100С, густина при 50 °С – 1040 ± 3 кг/м3 [54]. Структурна формула неонілу має наступний вигляд:



Олеїнова кислота (цис-9-октадеценова кислота) - мононенасичена жирна кислота. Відноситься до групи омега-9 ненасичених жирних кислот.  Речовина природного походження з формулою CH3(CH2)7CH=CH(CH2)7COOH. Масляниста рідина, легше води, без запаху, без кольору, може бути жовтуватого відтінку, нерозчинна у воді, але розчиняється в органічних розчинниках. ГЛБ = 2.1. Температура плавлення – 13-16°С. Є сильно вираженою неіоногенною поверхнево-активною речовиною [55]. Стуктурна формула олеїнової кислоти:



**3.2. Тиск насиченої пари**

Тиск насиченої пари ***-*** це максимальний тиск пари палива у повітрі, який встановлюється при динамічній рівновазі за певних умов співвідношення рідкої та парової фаз і температури.

По величині тиску насиченої пари можна отримати додаткову інформацію про запускові властивості бензинів, про їх схильність до утворення у паливній системі двигуна парових пробок, а також про можливі втрати від випаровування. Тиск насиченої пари вимірюють у паскалях (Па) та міліметрах ртутного стовпчика (мм. рт. ст.):

Тиск насиченої пари залежить від:

* складу палива;
* температури і співвідношення рідкої та парової фаз для палив неоднорідного вуглеводневого складу [56].

3.2.1. Сутність методу визначення тиску насиченої пари

Сутність методу полягає у вимірюванні тиску насиченої пари досліджуваного нафтопродукту в бомбі, яка складається з паливної та повітряної камер, при температурі 37,8 ± 0,10С.

Пробу бензину відбирають за ГОСТ 2517-85. Для визначення тиску насиченої пари використовують пробу, яка не піддавалась іншим дослідам.

Місткість сосудів, із яких відбирають пробу, має бути не менше 1 дм3 і не більше 8 дм3. Сосуд з продуктом відкривають після того, як сам сосуд і його вміст були охолоджені до температури від 0 до 40С.

Після відбору проби сосуд із пробою, яка залишилась, герметично закривають, швидко поміщують в холодне місце і зберігають там до закінчення досліджень [58].

3.2.2. Прилад для вимірювання тиску насиченої пари

Випробування проводять у відповідності з ГОСТ 1756 на ручному апараті для визначення тиску насиченої пари по методу Рейда SYP2002-II (рис. 3.1.). Прилад складається із термостату, двох бомб Рейда та двох манометрів. Характеристики апарату:

* двохпозиційний термостат для бомб Рейда;
* вертикальне розташування бомб;
* точний температурний контроль, в термостаті підтримується постійна температура 37,8°С
* Точність підтримки температури: ±0,1 °С
* Цифровий дисплей
* Потужність 1200 Вт



Рис. 3.1. Ручний аппарат для визначення тиску насиченої пари SYP2002-II

Визначення тиску насичених парів моторних палив проводиться в герметичній стандартній металевій бомбі Рейда шляхом заміру тиску по манометру при 37,80С.

Прилад для визначення тиску насичених парів складається з металевої бомби, манометра і водяної бані (рис 3.2.). Металева бомба має паливну і повітряну камери, які з'єднуються між собою. На верху повітряної камери знаходиться манометр.

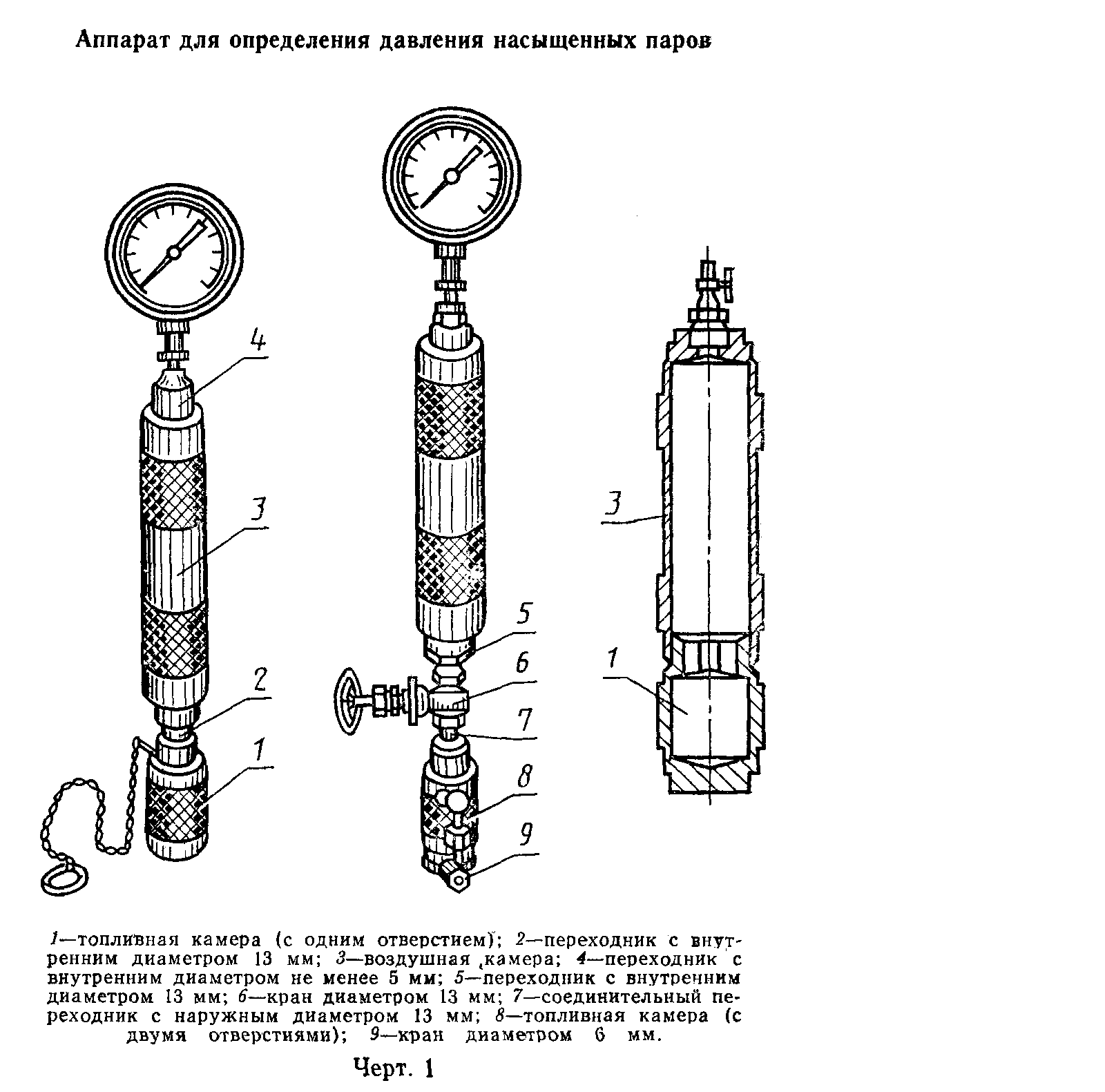


Рис. 3.2. Прилад для визначення тиску насиченої пари: 1 – паливна камера (з 1 отвором), 2 - перехідник з внутрішнім діаметром не 13 мм, 3 – повітряна камера, 4 – перехідник з внутрішнім діаметром не менше 5 мм, 5 – перехідник з внутрішнім діаметром 13 мм, 6 – кран діаметром 13 мм, 7 – з'єднувальний перехідник із зовнішнім діаметром 13 мм, 8 – паливна камера (з 2 отворами), 9 – кран діаметром 6 мм.

3.2.3. Підготовка до випробування

Підготовка нафтопродукту до проведення визначення тиску насиченої пари включає в себе такі пункти:

1. Насичення досліджуваного зразка повітрям.

Після того, як температура сосуда з досліджуваним продуктом досягне від 0 до 40С, його виймають із охолоджувальної бані і перевіряють об'єм, який має складати від 70 до 80% ємності сосуда. За наявності потрібного об'єму рідкого продукта, сосуд енергійно струшують, щоб забезпечити рівновагу досліджуваного бензина з повітрям і поміщують в охолоджуючу баню. Щільно закриту паливну камеру і прилад для переливання проб поміщують у водяну охолоджуючу баню до досягнення їх температури від 0 до 40С.

1. Підготовка повітряної камери при температурі 37,80С.

Приєднують пружинний манометр до повітряної камери. Останню безпосередньо перед приєднанням до паливної камери занурюють не менше ніж на 10 хв у водяну баню температурою 37,8±0,1 °С так, щоб висота стовпця води над верхнім краєм камери була не менше 25 мм. Не варто видаляти паливну камеру із бані до заповнення паливної камери досліджуваним продуктом.

1. Заповнення паливної камери.

Охолоджений сосуд з пробою виймають з бані, відкривають його і івставляють осолодження пристосування для переливання проби. Швидко перевертають охолоджену паливну камеру і надівають її зверху на трубку для зливу палива. Швидко перевертають всю систему так, щоб паливна камера зайняла вертикальне положення отвором вверх і щоб трубка для зливу палива була занурена в паливну камеру, а її кінець знаходився на відстані 6 мм від дна камери.

Паливну камеру заповнюють так, щоб паливо переливалось через край. Спосіб переливання проб зображено на рис.3.3.

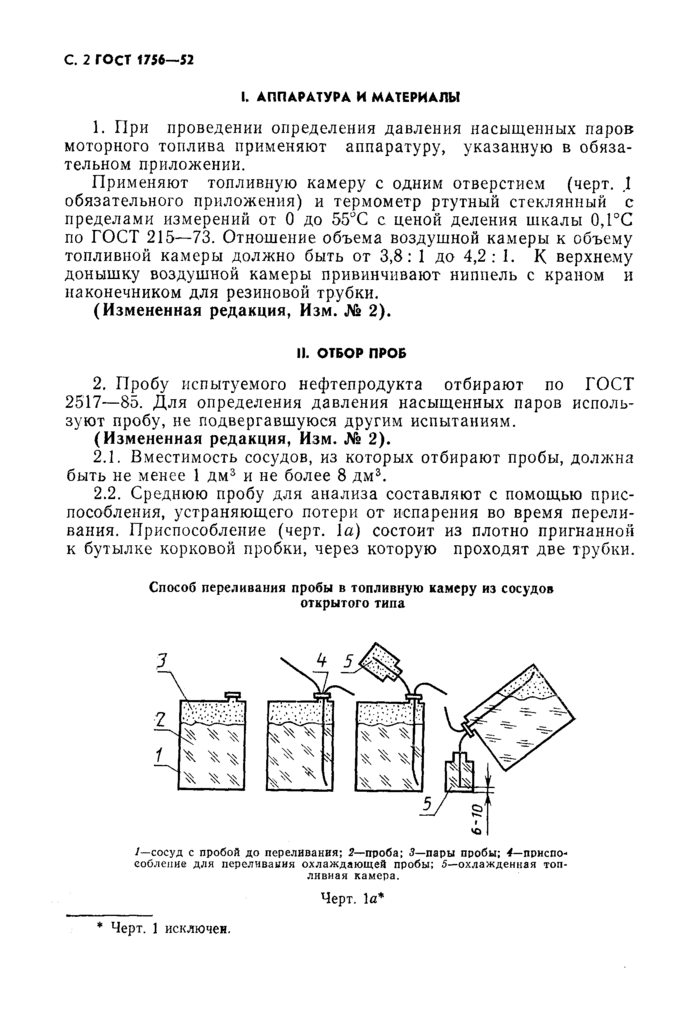


Рис. 3.3. Спосіб переливання проби в паливну камеру із сосудів відкритого типу: 1 – сосуд з пробою для переливання; 2 – проба; 3 – пари проби; 4 – пристосування для переливання охолодженої проби; 5 – охолоджена паливна камера.

Далі реєструють вихідну температуру повітря в повітряній камері та з’єднують повітряну камеру з паливною камерою. Збір приладу має бути закінчений не пізніше, ніж через 20 с після заповнення паливної камери.

3.2.4. Проведення дослідження

Зібраний апарат закидають, щоб проба, яка знаходиться в паливній камері, могла стікати в повітряну камеру, і сильно струшують в напрямку, паралельному поздовжній осі приладу. Апарат занурюють у водяну баню температурою 37,8±0,10С в нахиленому положенні так, щоб місце з’єднання паливної та повітряної камер знаходилося нижче рівня води і щоб можна було прослідкувати: чи є витік парів палива.

Переконавшись у відсутності витоку, занурюють апарат у воду на стільки, щоб рівень води був не менше ніж на 25 мм вище верхнього краю повітряної камери. Протягом усього досліду спостерігають за тим, щоб не було витоку пари.

Через 5 хв після занурення зібраного приладу у водяну баню потрібно злегка постукати по пружинному манометру і зняти показники манометра. Потім виймають апарат із бані, закидають, сильно струшують і, як можна швидше, не даючи прибору охолонути, знову поміщають в баню.

Струшування і зняття показників манометра повторюють не менше 5 разів з інтервалом не менше 2 хв до тих пір, поки принаймні 2 послідовних показники манометра не будуть ідентичними, що говорить про рівновагу. На це необхідно 20-30 хв.

Негайно від’єднують пружинний манометр, перевіряють його показники по ртутному манометру і реєструють отримане значення як тиск насиченої пари. Від’єднують повітряну камеру від паливної, від манометра та повністю звільняють їх від залишків досліджуваного бензину.

Повітряну камеру наповнюють водою з температурою вище 320С і дають їй стекти. Повторюю таке промивання не менше 5 разів. Паливну камеру після ретельного видалення залишків нафтопродукту занурюють в льодяну баню для наступного дослідження. Видаляють із трубки пружинного манометра рідину, яка залишилась [59].

* + 1. Результати визначення тиску насиченої пари спиртовмісного бензину

Для проведення дослідження використовувався спиртовмісний бензин із концентрацією етанолу 11% об. Об’єм вихідного бензину А-95 складав 1 л (1000 мл). Тобто, вміст етанолу складає 110 мл від загальної кількості бензину. Композиції поверхнево-активних речовин містять у своєму складі неоніл АФ 9-10 та олеїнову кислоту у різних співвідношеннях, відповідно до методу ізомолярних серій, сутність методу полягає у тому, що готують розчини обох компонентів однакової молярної концентрації і змішують у певному співвідношенні, при цьому сума концентрацій у взятому певному об’ємі завжди залишається постійною (у нашому випадку – 0,1% об.). Концентрація кожної ПАР у певній пробі спиртовмісного бензину наведені у табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Співвідношення концентрації неонілу та олеїнової кислоти в загальній суміші ПАР в спиртовмісному бензині, що містить 11% етанолу

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № проби | Концентрація неонілу | | Концентрація олеїнової кислоти | |
| % об. | мл | % об. | мл |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0,1 | 0,15 |
| 3 | 0,1 | 0,15 | 0 | 0 |
| 4 | 0,05 | 0,075 | 0,05 | 0,075 |
| 5 | 0,075 | 0,1125 | 0,025 | 0,0375 |
| 6 | 0,025 | 0,0375 | 0,075 | 0,1125 |

Результати проведення визначення тиску насиченої пари наведено в табл. 3.2. та графічно зображені на рис. 3.4.

Таблиця 3.2.

Результати вимірювання тиску насиченої пари спиртовмісного бензину з композиціями ПАР (табл. 3.2.)

|  |  |
| --- | --- |
| № проби спиртовмісного бензину | Отримане значення тиску насиченої пари, Па |
| 1 | 57879 |
| 2 | 59841 |

Продовження таблиці 3.2.

|  |  |
| --- | --- |
| 3 | 56898 |
| 4 | 57879 |
| 5 | 55917 |
| 6 | 54936 |

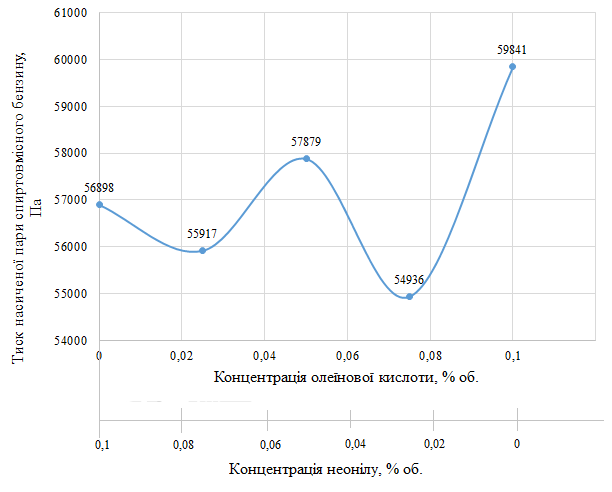
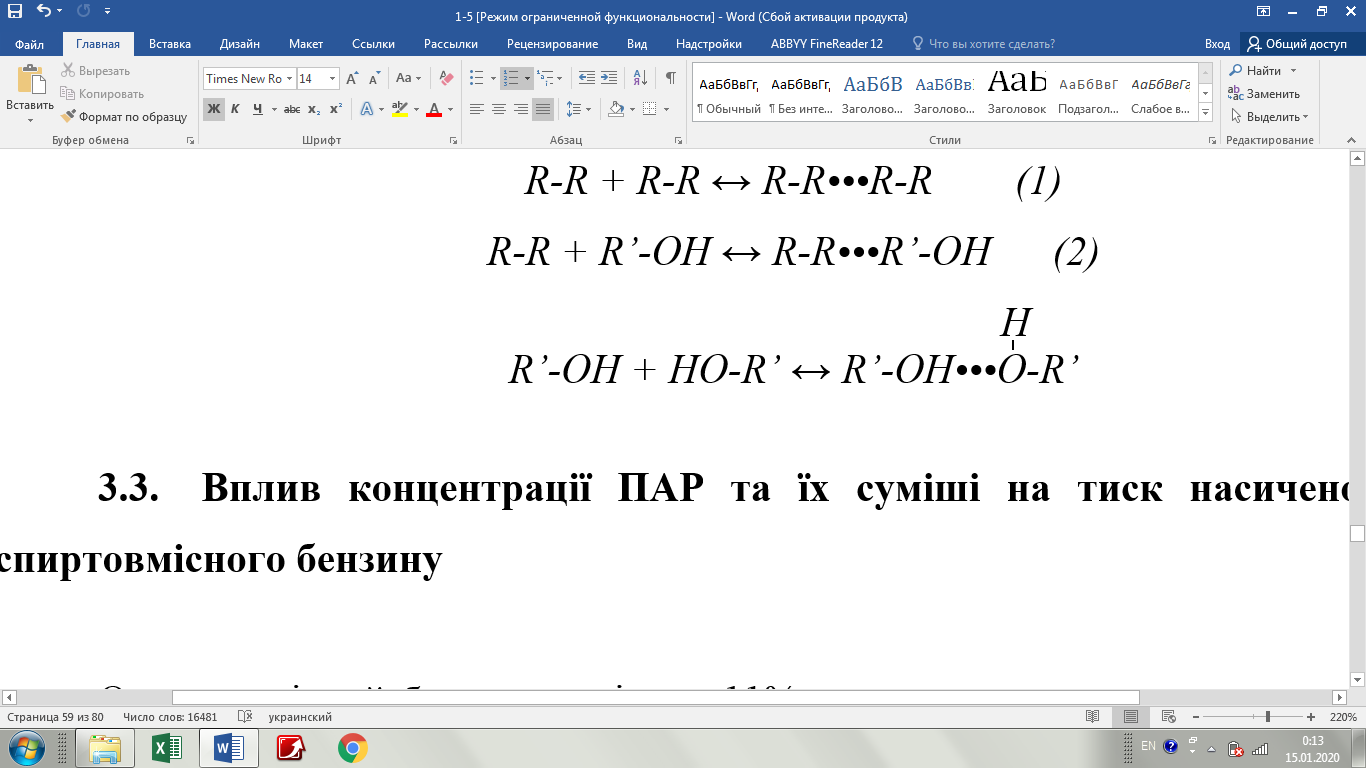


Рис. 3.4. Графік залежності тиску насиченої пари спиртовмісного бензину від концентрації суміші ПАР при їх сумарній концентрації 0,1% об.

*R-R + R-R ↔ R-R•••R-R* (1)

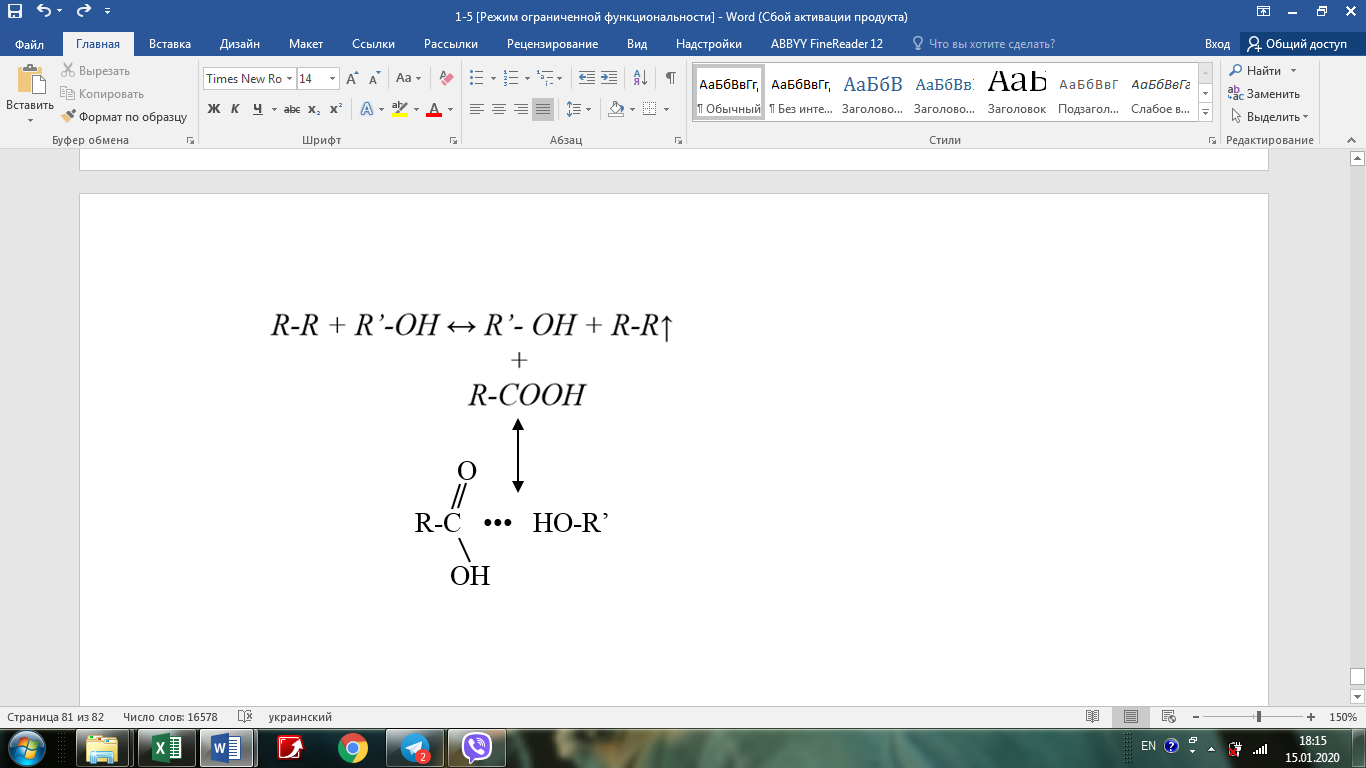
*R-R + R’-OH ↔ R-R•••R’-OH* (2)

(3)

У рівнянні 1 спостерігається дисперсійний зв’язок між молекулами вуглеводню, який є сильним зв'язком.

У рівнянні 2 виникає асоціація за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

У рівнянні 3 між молекулами спирту виникає водневий зв’язок. Зогляду на міцність кожного з вищерозглянутих сил взаємодії, найбільш слабкий зв’язок буде при взаємодії вуглеводню з етиловим спиртом. Саме тому процес додавання олеїнової кислоти до спиртовмісного бензину буде мати такий вигляд:

 (4)

Зміщення рівноваги

Зміщення рівноваги асоціації відбувається вправо за принципом Ле-Шательє, за рахунок сил міцного водневого зв’язку одного з продуктів.

За цих умов можна припустити, що вивільнюється додаткова кількість вуглеводню і тому зростає тиск насиченої пари.

У разі застосування неіоногенного неонілу цього не спостерігається, оскільки асоціація спирту з вуглеводнем значна:

*R - R + R’ - OH ↔ R’ - OH + R - R*↓

*+*

O

O

H

n

O

O

H-O-C2H5

n

H

•••

Зміщення рівноваги

*C9 H19*

*C9H19*

(5)

* 1. **Вплив концентрації ПАР та їх суміші на тиск насиченої пари спиртовмісного бензину**

Оксигенвмісний бензин з вмістом 11% етанолу створює тиск насиченої пари 57879 Па.

При додаванні 0,1% об. олеїнової кислоти, тиск насиченої пари збільшився, відповідно до даних табл. 3.3., ∆Рнас.пари становить 1026, тобто відбувається позитивне відхилення від закону Рауля.

У разі додавання неонолу, тиск насиченої пари зменшується, що можна пояснити відносно сильнішим вуглеводневим зв’язком спирту з вуглеводнем.

* 1. **Поверхневий натяг**

Робота, яку необхідно витратити для збільшення поверхні рідини на оди­ницю, називається поверхневим натягом. Поверхневий натяг можна розглядати також як силу, що діє на одиницю довжини контуру, який обмежує поверхню та намагається її скоротити по дотичній до поверхні. Розмірність поверхневого натягу Дж/м2 або Н/м.

Робота утворення нової поверхні, яка здійснюється системою в умовах ізотермічного та оборотного процесу (максимальна робота) йде за рахунок зміни ізохорно-ізотермічного потенціалу:

*- Аmax = ∆F,* а для одиниці поверхні (*S*) 

Таким чином, поверхневий натяг являє собою вільну енергію одиниці поверхні [60].

3.4.1. Прилади і матеріали

Проби спиртовмісного автомобільного бензину А-95 з вмістом етилового спирту 11% №1-6, сталагмометр Траубе з діаметром 0,54, штатив.

3.4.2. Методика визначення поверхневого натягу

Визначення поверхневого натягу автомобільного бензину проводиться за методом підрахунку крапель.

Відповідно до методу, вимірювання проводять на приладі – сталагмометрі Траубе (рис. 3.5.). Прилад являє собою піпетку, що закінчується капіляром та має 2 риски, що обмежують нижню кульку сталагмометра. Для визначення поверхневого натягу досліджувану рідину засмоктують у прилад вище горішньої мітки і дозволяють вільно витікати.

Коли меніск рідини опуститься до горішньої мітки, починають рахувати краплі. Підрахунок проводять до тих пір, поки меніск не дійде до нижньої мітки. Таким чином визначають число крапель, утворених при витіканні певного об’єму рідини, обмеженого двома мітками. Об’єм краплі тим більший, чим більший поверхневий натяг рідини σ та менша густина ρ.

За допомогою сталагмометра найчастіше проводять порівняльне визначення поверхневого натягу, тобто визначають σ досліджуваної рідини за відомим поверхневим натягом стандартної рідини σ0.

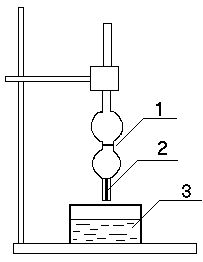


Рис. 3.5. Схема установки сталагмометричного визначення поверхневого натягу: 1 – верхня мітка; 2 – нижня мітка; 3 – бюкс із досліджуваною речовиною

У якості стандартної рідини використовуємо воду. Значення σ0 беремо з довідника, у відповідності до температури навколишнього середовища (табл. 3.3.) [61].

Таблиця 3.3.

Поверхневий натяг води σ0 в Дж/м2

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t, 0C | 16 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
| σ0 \* 103 | 73.7 | 73.1 | 72.9 | 72.7 | 72.6 | 72.4 | 72.3 |

Визначивши число крапель для води n0 та для досліджуваної рідини n, знаючи густину рідин та поверхневий натяг води σ0, розраховують поверхневий натяг досліджуваної рідини за формулою:

3.4.3. Результати проведення вимірювання поверхневого натягу спиртовмісного бензину

Результати методу підрахунку крапель за допомогою сталагмометра Траубе набедені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4.

Результати проведення підрахунку витікання крапель досліджуваного спиртовмісного бензину

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № проби | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Кількість крапель | 96 | 95 | 94 | 93 | 95 | 94 |

Кількість крапель води – 34;

Густина бензину – 710 кг/м3;

Густина води – 1000 кг/м3;

Температура навколишнього середовища складає 200С, тож σ0 = 72,7 \* 10-3

Розрахунок поверхневого натягу для кожної проби спиртовмісного бензину:

Графічне зображення розрахованих експериментальних даних визначення поверхневого натягу спиртовмісного бензину методом підрахунку крапель, зображене на рис. 3.6.

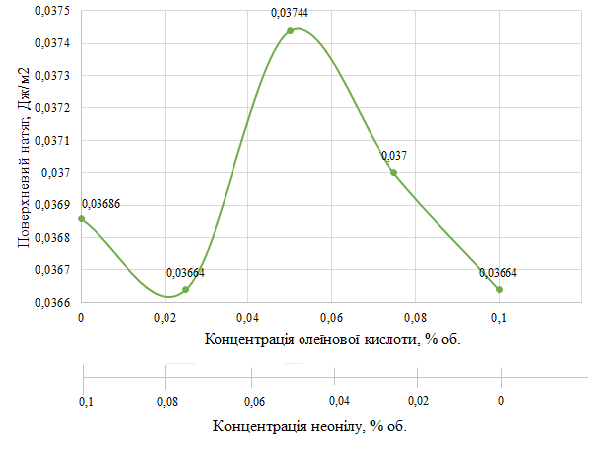


Рис. 3.6. Графік залежності поверхневого натягу спиртовмісного бензину від концентрації поверхнево-активних речовин

* 1. **Висновки до розділу**

Згідно з (рис 3.5.) можна зробити висновки, що показник тиску насиченої пари проби №2 (концентрація 0,1% об. олеїнової кислоти і повна відсутність неонілу) є найбільш оптимальним значенням для роботи двигуна автомобіля, а саме для легкості його запуску в холодну пору року. Тобто, кращий вплив на оксигенатний бензин мають не композиції ПАР, а чиста поверхнево-активна речовина з вищим значенням гідрофільно-ліпофільного балансу.

Разом з тим, показник поверхневого натягу є одним з найменших для проби №1, де відсутня суміш ПАР. Оскільки показник поверхневого натягу є меншим у неполярних рідин, а кислота – це полярна система, що має слабкі міжмолекулярні зв’язки, тож можна зробити висновки, що величина поверхневого натягу може слугувати мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини.

Отже, після додавання олеїнової кислоти в систему зі спиртом за принципом Ле Шательє рівновага зміститься в бік спирту, то тиск насиченої пари спиртовмісного бензину збільшується за рахунок вуглеводню, який вивільниться.

**РОЗДІЛ 4**

**ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

**4.1. Вплив автомобільних бензинів на навколишнє середовище**

Могутнє зростання автомобільного транспорту у розвинутих країнах призвело до суттєвого забруднення навколишнього середовища, і насамперед повітряного басейну. У зв’язку з цим на перше місце серед вимог, що висуваються до автомобільних бензинів, є екологічні. Україна прийняла й здійснила низку програм, які направлені на вирішення екологічних проблем. Повний перехід на виробництво та застосування неетильованих бензинів не тільки знизив викиди в атмосферу високотоксичних сполук свинцю, але й сприяв обладнанню автомобілів каталітичними системами нейтралізації відпрацьованих газів та до мінімуму знизив їх токсичність.

Токсичними викидами автомобілів є відпрацьовані гази, картерні гази та пари палива із впускної системи й паливного баку, причому основна частка належить відпрацьованим газам. Крім основних продуктів згорання бензину - Н2О і СО2 - відпрацьовані гази містять оксид вуглецю, оксиди азоту, сірки, незгорілі вуглеводні та продукти їх неповного окиснювання, елементарний вуглець (сажу), продукти згорання різних додатків, наприклад оксиди свинцю і галогеніди свинцю при використанні етильованих бензинів, а також азот й невикористаний на згорання палива кисень повітря. Чисельні компоненти із домішок до основних продуктів згорання є токсичними сполуками, які забруднюють навколишнє середовище.

Склад цих газів та вміст токсичних компонентів залежить від багатьох факторів, включаючи склад суміші і хімічний склад застосовуваних бензинів.

Під час згоряння бензину, що містить оксигенати, через наявність у них зв’язаного кисню у 2–4 рази порівнянно із згорянням вуглеводневого палива зростають викиди NОх та альдегідів. Експерименти і термодинамічні розрахунки засвідчують, що оптимальна кількість зв’язаного кисню у бензині, яка забезпечувала б зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у викидних газах, одночасно не підвищуючи емісію NОх та альдегідів, має становити ~ 2 %. Це означає, що концентрація оксигенатів в бензині обмежується 10–15 % [61].

Зараз токсичність бензинів та продуктів їх згорання визначається в основному вмістом в їх складі ароматичних вуглеводнів, особливо бензолу, олефінових вуглеводнів й сірки. Ароматичні вуглеводні більш токсичні у порівнянні з парафіновими. При їх згоранні утворюються поліциклічні ароматичні вуглеводні (бензпірени), які характеризуються канцерогенними властивостями. Незгорілі вуглеводні, що містяться у відпрацьованих газах, у повітряному середовищі під впливом різних факторів (підвищеної вологості, сонячного світла, тощо) сприяють утворенню стійких аерозолів, які отримали назву «сморід». Високий вміст сірки в бензині збільшує викиди оксидів сірки, які шкідливо діють на здоров’я людини, на тваринний й рослинний світ [62].

Токсичність відпрацьованих газів залежить від наявності в них шкідливих речовин (табл. 4.1.). Гранично допустимі концентрації деяких шкідливих речовин у атмосферному повітрі населених пунктів наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.1.

Склад відпрацьованих газів бензинових двигунів

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ***Компонент*** | ***% об’єму*** |
| Азот | | 74-77 |
| Кисень | | 0,3-8 |
| Пара води | | 3-5,5 |
| Диоксид вуглецю | | 5-12 |
| Оксид вуглецю | | 5-10 |
| Оксиди азоту | | 0-0,8 |
| Вуглеводні | | 0,2-3 |
|  | Альдегіди | 0-0,2 |
| Сажа | | 0 - 0,4\* |
| Бенз-α-пірен | | 10-20\*\* |
| \* - у г/м3;  \*\* - у мкг/м3 | | |

Сумарна токсичність відпрацьованих газів оцінюється індексом токсичності, який наводить екологічну шкоду різних речовин до найбільш вивченого компонента - оксиду вуглецю (СО). Індекс токсичності засвідчує, у скільки разів порівнювальна речовина є небезпечнішою за оксид вуглецю, шкідливість якого приймається за одиницю.

Таблиця 4.2.

Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин в атмосферному повітрі населених пунктів

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Речовина | Гранично допустимі концентрації, Mr/MJ | |
| максимальна одноразова | середньодобова |
| Диоксид азоту NO2 | 0,085 | 0,085 |
| Пилюка нетоксична | 0,5 | 0,150 |
| Сажа, кіпоть | 0,15 | 0,05 |
| Диоксид сірки SO2 | 0,50 | 0,05 |
| Сірководень H2S | 0,008 | 0,008 |
| Оксид вуглецю CO | 3,00 | 1,00 |
| Бенз-α-пирен С20Н12 | - | 1,0 \* 10-6 |
| Формальдегід НСНО | 0,035 | 0,012 |
| Нітробензол C6H5NO | 0,008 | 0,008 |

Відносна токсичність відпрацьованих газів умовно виражається так:

*CO : CH : H2S : NOX : С : RHCO : Pb* = 1 : 1,26 : 3,16 : 16,5 : 41,1 : 41,5 : 22400

З урахуванням відносної токсичності викидів та складу відпрацьованих газів за параметрами CO, CH, NOX і С індекс токсичності відпрацьованих газів для бензинового двигуна складає 584, а дизеля - 642, що спростовує утверджену думку про суттєву екологічну перевагу дизеля, особливо з переходом на неетильований бензин.

Розширення масштабів виробництва і застосування оксигенатних бензинів призвело до відчутного негативного впливу на екологію [63]. Це зумовлено розчинністю оксигенатів у воді та їхньою стійкістю до біологічного розщеплення.

**4.2. Вплив поверхнево-активних речовин на довкілля**

Поверхнево-активні речовини поділяються на ті, що швидко руйнуються в навколишньому середовищі і на ті, що не руйнуються і можуть накопичуватись в організмах в неприйнятних концентраціях.

Один з основних негативних ефектів ПАР в навколишньому середовищі – зниження поверхневого натягу. Наприклад, в океані зниження поверхневого натягу призводить до зниження показника утримання СО2 в масі води. Тільки деякі ПАР вважаються безпечними (алкілглікозиди), оскільки продуктами їх дегідратації є вуглеводи. Однак при адсорбції ПАР на поверхні частинок землі, піску, ступінь та швидкість їх дегідратації знижується в багато разів. Так, майже всі ПАР, що використовуються в промисловості та побуті, мають позитивну адсорбцію на частинках землі, піску та глини і за нормальних умов вони можуть вивільняти (десорбувати) йони важких металів, які утримуються цими частинками і тим самим підвищувати ризик потрапляння цих речовин в організм людини [64].

4.2.1. Негативний вплив на живі системи

За останні роки в індустріально розвинутих країнах значний розвиток одержала така галузь хімії, як виробництво поверхнево-активних речовин.

Ще в 1936 р. опубліковано дані щодо бактерицидної дії катіонних ПАР. В 1949 р. були встановлені показники токсикометрії аніонних, неіоногенних та катіонних поверхнево-активних речовин. Проте негативний їх вплив на якість довкілля виявлено тільки в 60-і роки минулого століття. У зв'язку з цим почалися інтенсивні дослідження токсикологічних властивостей поверхнево-активних речовин — поширених забруднювачів води і водойм [65].

Токсиколого-гігієнічні дослідження ПАР за часів СРСР почали інтенсивно розвиватись в кінці 60-х на початку 70-х років минулого століття у зв'язку з широким використанням детергентів у виробництві синтетичних мийних і чистячих засобів та забрудненням ними об'єктів довкілля (поверхневих та підземних вод, атмосферного повітря населених місць).

Згідно з дослідженнями, вчені виділити органи тварин та людей, які найбільш піддаються впливу поверхнево-активних речовин. До них належать печінка, кровотворна система, нервова система, шлунково-кишковий тракт, сечовидільна система.

Знежирення шкіри під впливом поверхнево-активних речовин є причиною виникнення дерматитів.

Незалежно від шляху надходження в організм детергенти впливають на обмінні процеси, зокрема на ліпідний, білковий та вуглеводний. Гіперхолестерінемія у експериментальних тварин є показником несприятливої дії детергентів на організм.

Синтетичні ПАР в організмі тварин знижують фільтруючу здатність нирок та активність підшлункової залози.

Надходження детергентів в організм може впливати на стан серцево-судинної системи [66].

Розвиток хімії промислового органічного синтезу зумовив появу в останні роки нових груп ПАР, які одержали свою назву за основними компонентами їх синтезу — азот-, бор-, фосфор-, фторвмісні та інші. Представники цих груп відрізняються хімічною будовою, фізико-хімічними властивостями. Нові синтезовані детергенти також впливають на імунний статус організму.

Більшість предстаників синтетичних поверхнево-активних речовин володіють антимікробними властивостями. Крім природної стійкості деяких мікроорганізмів до біоцидних препаратів, мікроорганізми швидко адаптуються до несприятливих факторів, в тому числі і до впливу антимікробних засобів. Цей феномен пояснюється, в першу чергу, виживанням в умовах контакту з біоцидом найбільш стійких (резистентних) штамів бактеріальної популяції. У підсумку, внаслідок мутації, виживають клітини, що мають змінений ген. Описано випадки розмноження потенційно патогенних мікроорганізмів у розчинах, призначених для дезінфекції, адаптації до терапевтичних доз антибіотиків і полірезистентності до десятків антимікробних засобів. Антимікробна дія ПАР залежить, перш за все, від типу з'єднання. Найбільш високу бактерицидну дію виявляють катіонні речовини, неіоногенні - слабку, аніоноактивні займають проміжне положення.

У дипломній роботі в якості композицій поверхнево-активних речовин використовувалися такі представники аніонних та неіоногенних ПАР як олеїнова кислота та неоніл АФ 9-10 відповідно.

Аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) впливають, головним чином, на грампозитивні бактерії. Антимікробний ефект АПАР залежить від їх хімічної будови. Чим більше атомів вуглецю, тим сильніше дія з'єднання. Активність аніонних сполук посилюється при зниженні рН середовища .

Неіоногенні ПАР характеризуються слабшою антимікробною дією; деякі з них зовсім не активні. Характер впливу на мікроорганізми залежить від хімічної будови НПАР, адже деякі їх представники не тільки не пригноблюють мікроорганізми, але навіть стимулюють зростання останніх. У присутності неіоногенних ПАР в значних концентраціях не спостерігається спороношення у міцеліальних грибів, хоча і відбувається їх зростання.

За ступенем впливу на організм людини неоніл АФ 9-10 належить до помірно небезпечних речовин (3 клас небезпеки). З січня 2005р. неоніл заборонений Єврокомісією до використання в концентрації більше 0,1% в промислових засобах очищення, косметиці та інших галузях застосування на території ЄС. При тривалому потраплянні в шлунок негативно впливає на нервову систему і на слизову оболонку шлунково-кишкового тракту, не викликає роздратування неушкодженої шкіри.

4.2.2. ПАР якзабруднювачі стічних вод

Одним з найбільших забруднювачів водойм є синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР). Детергенти СПАР належать до великої групи речовин, що знижують поверхневе натягання води. Вони є складовими синтетичних миючих засобів (СМЗ), що широко застосовуються у побуті й промисловості. Разом зі стічними водами СПАР потрапляють у материкові води і морське середовище.

СМЗ містять поліфосфати натрію, у яких розчинені детергенти, а також ряд додаткових інгредієнтів, токсичних для водних організмів: ароматизатори, вибілювальні реагенти (персульфати, перборати), кальциновану соду, карбоксиметилцелюлозу, силікати натрію.

У залежності від природи й структури гідрофільної частини молекули СПАР поділяються на аніоноактивні, катіоноактивні, амфотерні й неіоногенні.

Останні не утворюють іонів у воді. По токсичності катіонні СПАР значно переважають аніонні. У склад комерційних СПАР звичайно входять одна чи більше груп поверхнево-активних агентів, декілька зв’язуючих компонентів. Групи, забезпечуючи такі властивості компонентів, виконують дві функції: зменшення поверхневої плівки рідини, в якій вони розчиняються, і утворюють стійку емульсію або суспензію з частинками забруднень, які видаляються, та зниження жорсткості води за рахунок утворення з водою розчину лугу, в якому миючі властивості поверхнево-активних груп особливо ефективні.

Особливо важливе значення мають поліфосфатні зв’язуючі агенти, що входять до складу СПАР. Фосфорні компоненти легко гідролізуються з утворенням нетоксичних монофосфатів. Утворені продукти гідролізу не представляють загрозу для людей і тварин, які знаходяться у воді. Але потрібно враховувати ефект дії фосфатів на рослинність. Вони є поживним середовищем для рослин і можуть викликати їх інтенсивний ріст, зокрема розростання рослин, що створює досить значні проблеми. Це виражається в забрудненні раніше чистих водойм, де по мірі відмирання рослин починається їх гниття, вода збіднюється киснем. В свою чергу низький вміст кисню погіршує умови існування інших гідробіонтів.

Найбільш розповсюдженими серед СПАР є аніоноактивні речовини. На їхню частку припадає більше 50% усіх вироблених у світі СПАР. Присутність СПАР у стічних водах промисловості пов'язана з використанням їх людиною [67].

**4.3. Заходи з безпеки для навколишнього середовища**

Для зменшення викидів шкідливих речовин в конструкції сучасних автомобілів саме й передбачена система каталітичної нейтралізації, яка забезпечує допалювання незгорілих вуглеводнів та оксид вуглецю до СО2, а оксиди азоту відновлювати до азоту.

Для обмеження забруднення навколишнього середовища державними органами розроблюються і вводяться в дію жорсткі норми по допустимому вмісту шкідливих речовин в атмосфері, воді й ґрунті. Дотримання цих норм багато в чому залежить від токсичних викидів автомобілів, також жорстко регламентуючих законодавчими актами. Цими вимогами обумовлені, регламентуються та постійно жорсткішають додаткові вимоги до екологічних властивостей бензинів, які виражаються у обмеженнях:

* за вмістом окремих токсичних речовин;
* за груповим складом;
* за вмістом легких вуглеводнів;

Ці обмеження забезпечують надійність роботи каталітичної системи нейтралізації і сприяють зменшенню впливу автомобільного парку на забруднення навколишнього середовища, які включають:

* зниження викидів речовин (бензолу, свинцю, поліароматичних вуглеводнів, діоксинів), які підвищують ризик ракових захворювань;
* зниження реактивності викидів - здатності утворювати у атмосфері під впливом сонячного світла шкідливі аерозолі (смороду).

Зниженню токсичних викидів сприяє введення у бензини миючих додатків, які за рахунок підтримання чистоти паливної системи сприяють зниженню вмісту СО та незгорілих вуглеводнів у відпрацьованих газах. Серед екологічних показників найважливішім є вміст в бензинах сполук свинцю [68].

Слід відзначити, що окремі властивості можуть формуватися під впливом не однієї конкретної вимоги, а цілої низки (рис. 4.1).

З метою вирішення екологічних проблем в Україні розроблено більш жорсткі вимоги для вітчизняних бензинів до рівня європейських норм (EN 228).

Більш суворою стала норма і на вміст загальної сірки - до 0,05%, введена норма на вміст бензолу - не більше 5%, а також ароматичних вуглеводнів, норма яких складає для А-92 і А-95 - не більше 45%, А- 98 - не більше 48%. Відповідно до прийнятої Програми з січня 2005 р. виробляються тільки неетильовані автомобільні бензини.

При роботі з неонілом рекомендовано користуватися засобами індивідуального захисту: спеціальний захисний одяг, засоби індивідуального захисту ніг і рук, а також не допускати збільшення його концентрації понад 0,1% об.

Одним з найефективніших способі збереження навколишнього середовища при роботі з ПАР є якісна утилізація відходів на хімічних підприємствах, дотримання вимог правил техніки безпеки при поводженні з отруйними речовинами, а також контроль і дотримання діючих стандартів щодо гранично допустимої концентрації цих речовин в кінцевій продукції [69].

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Ефективність та стабільність процесів горіння | Детонаційна стійкість | Цілісність деталей |
| Забезпечення заданого складу паливо-повітряної суміші у двигунах | Випаровування | Втрати, емісія парів у навколишнє середовище |
| Чистота деталей зношування | Обмеження вмісту сполук сірки | Ефективність каталітичних систем нейтралізації, емісія токсичних компонентів |
| Чистота деталей | Обмеження вмісту ароматичних і олефінових вуглеводнів, бензолу, свинцю | Ефективність каталітичних систем нейтралізації, емісія токсичних компонентів |
| Стабільність характеристик паливоподачі в умовах експлуатації | Хімічна і фізична стабільність | Втрати, емісія токсичних компонентів |
| Довговічність деталей двигуна й автомобіля | Антикорозійні властивості | Безпека зберігання та транспортування |
| Стабільність характеристик паливоподачі в умовах експлуатації | Миючі властивості | Емісія токсичних елементів |
| Стабільність характеристик паливоподачі в у мовах експлутації, зношення деталей | Чистота | Емісія часток |

Рис. 4.1*.* Властивості автомобільних бензинів, які забезпечують ефективність і безпеку їх застосування

**4.4. Висновки до розділу**

У сучасному світі, в умовах збільшення випуску автомобільного транспорту, виникає проблема забруднення навколишнього середовища великою кількістю постійних викидів відпрацьованих газів. На цьому фоні одним з альтернативних способів вирішення поставленої проблеми є використання оксигенатів, у якості домішок до автомобільних бензинів.

Під час застосування спиртовмісних бензинів спостерігається менше виділення токсичних речовин, порівняно з нафтовим паливом, але тільки у разі загальної концентрації спирту в паливі до 15% об. Проте, оксигенатний бензин несе за собою і негативне значення для навколишнього середовища. Це пов’язано зі стійкістю кисневмісних домішок до біологічного розщеплення, а також їх розчинністю у воді.

Задля підвищення експлуатаційних характеристик бензину, використовуємо суміші поверхнево-активних речовин, таких як олеїнова кислота та неоніл, у сумарній концентрації 0,1% об. Дані представники ПАР відносяться до аніонної та неіоногенної групи.

Олеїнова кислота, як і всі АПАР має середню антибактерцидну дію, тому часто застосовується в застосовується в медицині, косметології, а також у харчовій промисловості при виробництві ароматизаторів. Не має шкідливого впливу на живі організми і навколишнє середовище.

Використання неонілу, на відміну від олеїнової кислоти, спостерігається більш негативними якостями, так як дана речовина відноситься до 3 класу небезпеки (помірно небезпечна речовина).

**РОЗДІЛ 5**

**ОХОРОНА ПРАЦІ**

**Вступ**

Під час дослідження характеристик якості спиртовмісного бензину А-95 використовувались суміші поверхнево-активних речовин. В якості присадки застосували неонол - суміш оксиетильованих алкілфенолів на основі ізомерів пропілену та олеїнову кислоту, яка належить до класу мононенасичених жирних кислот. Використання бензину та спирту є досить небезпечним з точки зору пожежної безпеки. Також одним з небезпечних факторів при роботі являється електричний струм, який може заподіяти шкоду здоров’ю працівникам та обладнанню, яке встановлене в даному приміщенні. Саме тому розробка заходів з охорони праці в даній дипломній роботі є актуальною та необхідною.

Дослідження проб автомобільного спиртовмісного бензину відбувалось інженером у лабораторному приміщенні №4 на робочому місці №7 у випробувальній лабораторії «10 Хіммотологічний Центр МОУ» в м. Києві.

**5.1 Аналіз умов праці**

5.1.1. Організація робочого місця

Організація робочого місця — це система заходів щодо його [планування](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D1%83%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8F), оснащення засобами і предметами праці, розміщення їх в певному порядку. Продуктивність праці [робітника](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D0%B1%D1%96%D1%82%D0%BD%D0%B8%D0%BA) залежить і від правильної організації його робочого місця.

Організація робочого місця передбачає:

* правильне розміщення робочого місця у виробничому приміщенні;
* вибір ергономічно обґрунтованого робочого положення, виробничих меблів з урахуванням характеристик людини;
* раціональну компановку обладнання на робочих місцях;
* урахування характеру й особливостей трудової діяльності [70].

Параметри лабораторії, в якій проводились дослідження: ширина а = 7 м, довжина b = 10 м, висота h = 8 м. Площа приміщення S становить 70 м2, a об’єм V = 560 м3.

Оскільки кімната налічує 11 робочих місць, а за нормою на одного працівника мінімальна площа виробничого приміщення повинна становити не менше 4,6 м2, а об’єм - 15 м3, так як встановлене обладнання на робочих місцях для проведення аналізу не містить ВДТ, тож можна зробити висновки, що умови праці з організації робочого місця є оптимальними.

5.1.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників

Основні шкідливі та небезпечні виробничі чинники, що діють на інженера випробувальної лабораторії на його робочому місці:

* наявність шкідливих хімічних речовин;
* підвищений рівень шуму на робочому місці;
* підвищений рівень виникнення вибуху;
* підвищений рівень ураження електричним струмом;
* підвищена температура обладнання, матеріалів [72].

5.1.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників, {що діють на робочому місці суб’єкта ДП/ДР}

Найбільш небезпечним виробничим чинником, що діє на робочому місці з-поміж наведених вище є наявність шкідливих хімічних речовин в повітрі робочої зони.

5.1.3.1. Мікроклімат робочої зони

Мікроклімат виробничих приміщень — це умови внутрішнього середовища цих приміщень, що впливають на тепловий обмін працюючих з оточенням. Як фактор виробничого середовища, мікроклімат впливає на теплообмін організму людини з цим середовищем і, таким чином, визначає тепловий стан організму людини в процесі праці.

Мікрокліматичні умови виробничих приміщень характеризуються такими показниками:

* Температура повітря;
* Відносна вологість;
* Швидкість руху повітря;

Згідно з вимогами норм та стандартів категорія тяжкості робіт, що виконуються в лабораторії є легкою.

Таблиця 5.1.

Порівняльна характеристика фактичних значень параметрів мікроклімату із встановленими санітарними нормами в холодну пору року

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показник | Санітарна норма | Фактичне значення в лабораторії |
| Температура повітря, 0С | 16-24 | 20 |
| Відносна вологість | 40-60 | 50-55 |
| Швидкість руху повітря, м/с | 0,1-0,3 | 0,1 |

5.1.3.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Шкідливі речовини - речовини, які при контакті з організмом людини внаслідок порушення технологічного процесу викликають професійні захворювання, виробничі травми або відхилення стану здоров'я. Шкідливі речовини у повітря робочої зони поступають у вигляді пару, газів та пилу.

Для виконання експериментальної частини дипломної роботи використовувались поверхнево-активні речовини, етиловий спирт, а також бензин А-95.

Етиловий спирт - [органічна](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8) сполука, представник ряду одноатомних [спиртів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82) складу С2Н5ОН. За [звичайних умов](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD) є безбарвною, легкозаймистою рідиною.

Згідно з Національним стандартом [України](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%97%D0%BD%D0%B0) [ДСТУ](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%A1%D0%A2%D0%A3) 4221:2003 етанол — це токсична речовина з [наркотичною](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%80%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B8%D0%BA) дією, за ступенем впливу на організм людини належить до четвертого класу небезпечних речовин. Має [канцерогенні](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BD%D1%86%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BD) властивості. У разі вдихання парів спирту у великих концентраціях здатен викликати головний біль, подразнення очей та дихальних шляхів, а також ЦНС. У разі внутрішнього вживання викликає цілий ряд негативних впливів на внутрішні органи людини, такі як печінка, серцево-судинна система, головний мозок, дихальна система, травна система тощо.

Бензин — рухлива, горюча здебільшого безбарвна рідина з характерним запахом; питома вага 0,700—0,780 кг/л; легко випаровується, утворює з [повітрям](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%B2%D1%96%D1%82%D1%80%D1%8F) у певних концентраціях [вибухові](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B8%D0%B1%D1%83%D1%85) суміші. У випадку тривалого впливу парів на організм людини здатен викликати головний біль, запаморочення, нудоту [72].

5.1.3.3. Природне та штучне освітлення

Одним із істотних чинників сприятливих умов праці є корректне освітлення. Погана якість освітлення робочої зони призводить до зниження зору працівників, а значить до погіршення виконання поставлених завдань.

У даних умовах на робочому місці освітлення є комбінованим. У кожному з лабораторних приміщень природне освітлення здійснюється у вигляді бічного освітлення з наявністю сонцезахисних засобів - плівки з металізованим покриттям або жалюзі з вертикальними ламелями, що регулюються. Штучне освітлення здійснюється з використанням люмінесцентних джерел світла у світильниках загального освітлення, які розташовуються над робочими поверхнями у рівномірнопрямокутному порядку.

5.1.3.4. Виробничий шум

Так як до лабораторного приміщення входить моторна установка для визначення октанового числа бензину, то даний прилад є джерелом виробничого шуму. За походження це є механічний вид шуму.

Джерелом механічного шуму являються механічні вібрації поверхонь машин і обладнання, а також удари деталей, конструкцій тощо.

Відповідно до норм, роботі, що вимагає зосередження, робота з підвищеними вимогами до процесів спостереження та дистанційного керування виробничими циклами: робочі місця за пультами у кабінетах нагляду та дистанційного керування без мовного зв’язку по телефону; у приміщеннях лабораторій з шумним устаткуванням, шумними агрегатами обчислювальних машин еквівалентний рівень шуму складає 75 дБА, а максимальний рівень шуму, що коливається у часі та передається, не повинен перевищувати 110 дБА, в той час, як фактично це значення складає 125 дБА [73].

5.1.3.5. Електробезпека

Електробезпекою є система організаційних та технічних засобів, які забезпечують захист персоналу від шкідливого та небезпечного впливу електричного струму, електричної дуги, електромагнітного поля і статичної електрики.

У виробничих приміщеннях забезпечення електробезпезпеки здійснюється шляхом організаційних та технічних заходів, наявністю відповідних конструкцій електроустановок, застосуванням відповідних технічних засобів та засобів захисту. Лабораторія, в якій проводять аналіз бензину, відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки [74]. Ураження електричним струмом пов’язані з помилками в знятті напруги, недотриманням вимог щодо безпечного виконання робіт, недостатнім знанням правил безпеки, порушенням виробничої дисципліни, невідповідністю будови електроустановок умовам їх застосування.

**5.2. Розробка заходів з охорони праці**

5.2.1. Нормалізація повітря робочої зони

Для зменшення впливу наявних у повітрі робочої зони шкідливих речовин пропонуємо проводити:

* герметизацію виробничого устаткування, роботу технологічного устаткування під розрідженням, локалізацію шкідливих виділень за рахунок місцевої вентиляції аспіраційних укриттів;
* нормальне функціонування систем опалення, загально обмінної вентиляції, кондиціонування повітря, очисних викидів в атмосферу;
* попередні та періодичні медичні огляди робітників, які працюють в шкідливих умовах, профілактичне харчування, дотримання правил особистої гігієни;
* контроль за вмістом шкідливих речовин у повітрі робочої зони. Для І класу небезпеки – 1 раз у 10 днів; ІІ класу небезпеки – 1 раз у місяць; ІІІ та ІV класу небезпеки – 1 раз у квартал. При встановленій відповідності вмісту шкідливих речовин ІІІ, ІV класів небезпеки рівню ГДК допускається проводити контроль не рідше 1 разу на рік;
* використання засобів індивідуального захисту [75];

**5.3. Пожежна безпека**

Небезпечними факторами для виникнення пожежі в лабораторії є порушення правил пожежної безпеки, правил поводження з електронагрівальними приладами, наявність легкозаймистих та горючих речовин, таких як етиловий спирт та бензин А-95 у нашому випадку.

При поводженні з автомобільним бензином потрібно проявляти максимальну обережність, уникати відкритого полум’я, іскор, паління, його межі вибуховості складають 1,2-9%, самозаймання - +257 0С, а температура спалаху є нижче 0 0С, що вказує на 1 клас горіння горючих матеріалів, тобто це легкозаймиста речовина [76].

Приміщення лабораторії відноситься до В-І зони вибухонебезпечності та П-І класу зони.

Для гасіння різних типів пожеж використовують вогнегасники з водою, вода з домішками, дисперсною піною, вуглекислим газом, порошком, аерозольні, а також ящики з піском. Кожна кімната лабораторії має в наявності порошковий вогнегасник типу ВП-2(з), вуглекислотний вогнегасник ОУ-5 та ящик з піском.

Лабораторне приміщення оснащене системою пожежної сигналізації. Дана система сигналізації налічує димові сповіщувачі лінійної дії, тобто має інфрачервоний випромінювач і приймач-перетворювач, які розташовуються на протилежних кінцях кімнати у верхній частині стіни.

У робочому приміщенні виконуються усі вимоги з пожежної безпеки відповідно до вимог НАПБ.А.01.001 95 “Правила пожежної безпеки в Україні”.



*Рис. 5.1.* План евакуації Випробувальної лабораторії «10 Хіммотологічного Центру МОУ»

**5.4. Розрахункова частина**

*Розрахунок зони надзвичайної ситуації при вибухах газоповітряних, паливоповітряних сумішей у приміщенні.*

У приміщеннях вибухонебезпечних об'єктів (цехах деревообробки, лакофарбових, складах палива, котелень, елеваторах) можливі вибухи і вибухове дефлаграційне горіння, у всьому об’ємі, оскільки межі приміщення не дають можливості розширюватися продуктам горіння.

Надмірний тиск вибуху для конкретних пальних речовин, що складаються з атомів С, H, N, CI, Br, І, F визначається за формулою:

де Рmaх - максимальний тиск вибуху стехіометричної ГПС, ППС у замкнутому об’ємі, визначається за довідником. Якщо дані відсутні, то приймають Рmaх = 900 кПа; Р0 - початковий тиск у приміщенні, кПа (приймають Р0 = 101 кПа); М - маса ГПС, що потрапила у приміщення в наслідок аварії, кг (М = 8\*103 кг); z - коефіцієнт участі пальної речовини у вибуху в приміщенні, дорівнює: 0,5 - для пальних газів, промислового пилу; 0,3 - для легко займистої речовини (ЛЗР) і пальних рідин, нагрітих до температури спалаху і вище та при температурі нижче температури спалаху при утворенні аерозолю, що є у нашому випадку; Vво - вільний об’єм приміщення, м3 (Vво = 7\*10\*8\*0,8 = 448 м3); ρп(г) - щільність пари (газу) при Р0, кг/м3, визначається залежністю:

де Мр - молярна маса речовини, г/моль (Мр = 114 г/ моль); tп - температура повітря в приміщенні, °С (tп = 18°С); φ - коефіцієнт негерметичності приміщення і не адіабатичності процесу горіння, дорівнює 3;

Сстх - стехіометрична концентрація газів чи пари, визначається за формулою:

де β - стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння, дорівнює:

(nс, nн, nо, nг – кількість атомів С, Н, О та галогенів у молекулі пального).

За розрахованою величиною надмірного тиску в 20,563 кПа зона руйнування лабораторного приміщення буде середньою. Ураження людей ударною хвилею – легкі  і характеризуються вивихами, тимчасовим пошкодженням слуху, контузією.

Для запобігання виникнення даної ситуації, рекомендується налагодити систему вентиляції лабораторного приміщення, регулярне проведення інструктажів, повторних інструктажів з правил техніки безпеки при роботі на лабораторному обладнанні, правил техніки безпеки при роботі з вибухонебезпечними речовинами, а також правил протипожежної безпеки.

**5.5. Висновки до розділу «Охорона праці»**

При розробці даного розділу було проаналізовано умови праці лаборанта на виробничій платформі 10 Хіммотологічного Центру МОУ і сформовано основні заходи щодо покращення цих умов, а саме влаштування звукоізолюючих кожухів, проводити постійний контроль за вмістом шкідливих речовин у повітрі, проводити регулярні інструктажі та перевірки знань персоналу з правил техніки безпеки під час роботи в лабораторії та з легкозаймистими речовинами, контролювати проходження попередніх та періодичних медичних оглядів робітників, налагодити вентиляцію повітря. Невідкладне виконання останнього показало, що фізичне здоров’я усіх працівників значно покращилося, що позитивно вплинуло на якість роботи.

**ВИСНОВКИ**

Сучасні автомобільні бензини повинні задовольняти ряду вимог, що забезпечують економічну і надійну роботу двигуна, і вимогам експлуатації:

* мати хорошу випаровуваність, що дозволяє отримати однорідну паливо-повітряну суміш оптимального складу при будь-яких температурах;
* мати груповий вуглеводневий склад, що забезпечує стійкий, бездетонаційний процес згоряння на всіх режимах роботи двигуна;
* не зраджувати свого складу і властивостей при тривалому зберіганні і не мати шкідливого впливу на деталі паливної системи, резервуари, гумовотехнічні вироби та ін.

В останні роки екологічні властивості палива висуваються на перший план.

Відсотковий вміст етилового спирту в автомобільному бензині А-95 складає 11%, що забезпечує зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у викидних газах, одночасно не підвищуючи емісію NОх та альдегідів та недопускання до збіднення бензино-повітряної суміші й погіршення експлуатаційних характеристик автомобіля.

Використання етилового спирту в автомобільних бензинах має і ряд недоліків:

* під час згоряння бензину, що містить спирт, через наявність у нього зв’язаного кисню у 2–4 рази порівнянно із згорянням вуглеводневого палива зростають викиди NОх та альдегідів;
* гігроскопічність спирту і як результат – фазова нестабільність;
* висока корозійна активність;
* у разі використання такого палива в автомобілях більш старого зразка є висока імовірність забивання фільтра паливного наносу;

Одним зі шляхів вирішення проблеми екологічності було запропоновано введення композицій поверхнево-активних речовин, складу олеїнова кислота – неоніл АФ 9-10, до системи спиртовмісного бензину.

Досліджено вплив аніонної (олеїнова кислота) та неіоногенної (неонолу) та їх суміші на тиск насиченої пари оксигенатного бензину – А-95 + 11% етанолу.

Під час проведення експериментальних досліджень використовувався метод ізомолярних серій при сталій сумарній концентрації ПАР 0,1% об.

Показано, що найбільше підвищення тиску насиченої пари спостерігається при додаванні олеїнової кислоти (ГЛБ = 2.1). Це можна пояснити міжмолекулярною взаємодією аніонної ПАР з етиловим спиртом, за рахунок міцних водневих зв’язків, що призводить до зміщення рівноваги в системі вуглеводень-спирт – в бік асоціації спирт-ПАР і вивільнення додаткової кількості вуглеводню в бензин і, таким чином, збільшення тиску насиченої пари.

Олеїнова кислота підвищує тиск насиченої пари, а неоніл (ГЛБ = 0,33) знижує, що може бути пояснене міцністю асоціації спирту з вуглеводнем при додаванні неіоногенної ПАР. У випадку неонілу та його сумішей такого не спостерігається, більше того, спостерігається антагонізм.

Додавання ПАР викликає зміну поверхневого натягу. Найбільше зниження поверхневого натягу спостерігається у разі додаванні олеїнової кислоти концентрації 0,1% об. І графічна залежність графіків залежності тиску насиченої пари та поверхневого натягу – дзеркально протилежне один одному, що підтверджує зазначену точку зору.

Результати проведення аналізу тиску насиченої пари та поверхневого натягу показують, що використання розроблених сумішей ПАР, а також неіоногенної ПАР в складі спиртовмісних бензинів є менш ефективним, ніж чистої аніонної ПАР тієї ж сумарної концентрації. Важливим чинником являється число гідрофільно-ліпофільного балансу. Виходячи з отриманих даних, кращий вплив на експлуатаційні характеристики бензину, зокрема підвищення тиску насиченої пари, що в свою чергу полегшує запуск та роботу холодного двигуна, має речовина з вищим числом ГЛБ.

Визначення дзеркального відображення між собою залежності Р нас.пари – σ(ПАР) дозволили сформулювати припущення відносно механізму дії, що складає наукову новизну роботи.

Отримані спостереження призначені для покращення умов запуску двигуна в холодну пору і вибору необхідних ПАР.

**СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Лужков, Ю. М. Альтернативные источники энергии – будущее Москвы [Текст] / Ю. М. Лужков // Автогазозаправочный комплекс + Альтернативное топливо. – 2005. – № 3. – С. 3–5. – Библиогр.: с. 5.
2. Hamid H. Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates / H. Hamid, M. A. Ali. – New York: Basel, 2004. – 375 p
3. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза - Учеб. для вузов. — 2-е изд., перераб. — М.: Химия, 1985. — 510 c.
4. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Справочник под ред. Школьникова, М.: Издательский центр «Техинформ» Международной Академии Информатизации, 1999
5. Чулков П.В. Моторные топлива: ресурсы, качество, заменители. Справочник. – М.: Политехника, 1998, 416 с., ил
6. Караулов А.К., Худолий Н.Н. Бензины и дизельные топлива для автомобилей. – К.: Радуга, 2004 – 64 с.
7. Данилов А.М., Митусова Т.Н. Все об автомобильных бензинах: производство, состав и экологические характеристики бензинов. Вестник нефтяных компаний «Мир нефтепродуктов», 2004, №1.
8. Итинская Н.И., Кузнецов Н.А. Справочник по топливу, маслам и техническим жидкостям. – М.: «Колос», 1982. – 208 с., ил.
9. Бойко Е. В. Химия нефти и топлив: учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2007. 60 с.
10. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учеб. пособие / С. А. Ахметов [и др.] ; ред. С. А. Ахметов. - СПб.: Недра, 2006. 871 с.
11. Strou М.-Н. PAOs Under Pressure // Lubes n'Greases.- 2007.- 3.- P. 14-19.
12. Данилов А.М. Введение в химмотологию. - М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2 0 0 3 . - 4 6 4 с.
13. Цветков О.Н., Бобковский Е.И., Назарова Т.И., Школьников В.М. ПАОМ-4 впервые в России // Мир нефтепродуктов.- 2003.- № 3.- С. 10-11.
14. Лужков, Ю. М. Альтернативные источники энергии – будущее Москвы [Текст] / Ю. М. Лужков // Автогазозаправочный комплекс + Альтернативное топливо. – 2005. – № 3. – С. 3–5. – Библиогр.: с. 5.
15. Гутаревич, Ю. Ф. Использование этилового спирта в двигателях с искровым зажиганием / Ю. Ф. Гутаревич, А. Г. Говорун, А. А. Корпач // Двигателестроение. – 2004. – № 1. – С. 40–42. – Библиогр.: с. 42.
16. Naidenko, O.V. Ethanol-Gasoline Fuel Blends: Impact on Human Health and Engine Performance [Text] / O.V. Naidenko // EWG: The power of information. – 2009. – P. 13.
17. Луканин, В. Н. Двигатели внутреннего сгорания. В 3 кн. Кн. 1. Теория рабочих процессов : учебник для вузов / В. Н. Луканин [и др.] ; под ред. В. Н. Луканина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 2005. – 479 с.
18. Забрянский Е.И., Зарубин А.П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. – М.: Химия, 1965. – 212 с.
19. Автомобильный справочник: пер. с англ. ООО «СтарСПб» – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ООО «Книжное издательство «За рулем», 2012. – 1280 с.
20. Емельянов, В. Е. Автомобильный бензин и другие виды топлива: свойства, ассортимент, применение / В. Е. Емельянов, И. Ф. Крылов. – М.: Астрель: АСТ: Профиздат, 2005. – 207 с.
21. Данилов А.М, Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив, Москва, Химия, 1996.
22. Марков, В. А. Спиртовые топлива для дизельных двигателей / В. А. Марков, Н. Н. Патрахальцев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2010. – № 1 (13) – С. 22–26.
23. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: свойства, ассортимент, применение. - М.: ООО «Издательство Астрель»: 000 «Издательство ACT», 2003 -79 с.
24. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. - М.: «Химия», 2007 - 224 с.
25. Alan R. Katritzky and Ekaterina V. Gordeeva. Traditional Topological Indices vs Electronic, Geometrical, and Combined Molecular Descriptors in QSAR/QSPR Research. – 2006.
26. Кравцов, А.В. Системный анализ химико-технологических процессов: учебное пособие [Текст] / А. В. Кравцов, Э. Д. Иванчина, Е. Н. Ивашкина [и др.]. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 96 с.
27. J. Baskar Babujee. Topological Indices and New Graph Structures. Applied Mathematical Sciences, Vol. 6, 2012, no. 108, p. 5383-5401.
28. Бензин // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
29. Бойко П. Спиртова галузь: є перспективи розвитку / П. Бойко. // Харчова і переробна промисловість. – 2001. – №6. – С. 22–24.
30. Алифатические спирты - антидетонационные добавки к бензинам / В.П. Баранник, В.В. Макаров, А.А. Петрыкин, А.В. Шамонина. // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №6. – С. 22–23.
31. Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.І. Береза, Катализ и нефтехимия, 2006, №14, ст.53-70
32. Данилов А.М, Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив, Москва, Химия, 1996.
33. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В., Моторные топлива из альтернативних сырьевых ресурсов, Москва, Химия, 1989.
34. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Рос. хим. журн., 2003, 47 (6), 4.
35. Krull M.Dr., Reimann W.Dr., Pat. 1134274 EP, Publ.19.09.01.
36. Agarwal A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines / A. K. Agarwal. // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. – №33. – С. 233–271
37. Gasoline/alcohol blends: exhaust emission, performance and Burnrate in multi-valve production engine / [A.B. Taylor, D.P. Mocan, A.J. Bell та ін.]. // SAE paper no. 961988. – 1996
38. Антидетонационная эффективность многокомпонентных кислородсодержащих композиций / [С.А. Карпов, Л.Х. Кунашев, В.М. Капустин та ін.]. // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №6. – С. 25–28.
39. Карпов С.А. Качество автомобильных бензинов в свете современных эксплуатационных требований / С.А. Карпов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – №8. – С. 16–19.
40. Elfasakhany A. Alcohols as Fuels in Spark Ignition Engines: Second Blended Generation / A. Elfasakhany. – Bahnhofstrabe, Deutschland, Germany: Lambert Academic Publishing. – 2017. ISBN: 978-3-659-97691-9.;
41. Гутаревич Ю.Ф. Теоретичне дослідження екологічних показників та паливної економічності автомобільних двигунів при використанні сумішевого бензину / Ю.Ф. Гутаревич, В.С. Устименко. // Вісник НТУ. – 2002. – №7. – С. 64–68.
42. Емельянов В.Е. Этанолсодержащее топливо / В.Е. Емельянов, В.В. Макаров. // Мир нефтепродуктов. – 2006. – №1. – С. 40.
43. Гутаревич Ю.Ф. Етиловий спирт як моторне паливо / Ю.Ф. Гутаревич, А.Г. Говорун, А.О. Корпач, О.А. Сябро // Автошляховик України. – 1999. – №1. – С. 7–10.
44. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир. 2005. – 288 с., ил.
45. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
46. Гурвич Л.М. Дисперсный состав загрязнений в растворах технических моющих средств // Межоперционная очистка изделий. – Киев-Бровары, 1989. С. 55-56.
47. Гурвич Л.М., Шерстнев Н.М., Топчиев Д.А. Мнофункциональные композиции ПАВ и полиэлектролитов для добычи и транспорта нефти // Получение и применение реагентов для процессов добычи нефти и газа на базе нефтехимического сырья. – Уфа : БашВХО, 2007.
48. Демченко П.А. Научные основы составления композицый поверхностно-активных материалов: ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – Т. ХІ, 4, (1996). – с. 381-387.
49. Закупра В.А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ. – М.: Химия, 1997. - 367 с.
50. Подплетня О.А., Хмельникова Л.І. Аналітична, фізколоїдна хімія та метрологія. - Навч. посібник. — Дніпропетровськ: Роял Принт , 2015. — 238 с.
51. К. Р. Ланге. Поверхностно-активные вещества: Синтез, свойства, анализ, применение. — СПб: Профессия, 2004. — С. 214. — 240 с.
52. Лебедевас, С. В. Исследования по применению в транспортном секторе Литвы смесевых спиртовых топлив [Текст] / С. В. Лебедевас, Г. В. Лебедева, С. П. Кулманаков // Ползуновский вестник. – 2009. – № 1-2. – С. 22–30.
53. Кочірко Б.Ф. Автомобільні палива. Довідник. Київ: видавництво Європейського університету, 2007. - 125 с.
54. ТУ 2483-077-05766801-98. Неонолы. Технические условия.
55. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія : підручник. — Вид. 3-тє, стереотипне. — Львів : Центр Європи, 2006. — С. 413. — [ISBN 966-7022-19-6](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B5%D1%86%D1%96%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0:%D0%94%D0%B6%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%BB%D0%B0_%D0%BA%D0%BD%D0%B8%D0%B3/9667022196).
56. Гончаров А. І., Корнілов М. Ю. Довідник з хімії. — К.: Вища школа, 2004.- 304 с.
57. Возняк Л.В., Гімер П.Р., Мердух М.І., Паневник О.В. Гідравліка. **Івано-Франківськ : ІФНТУНГ, 2012. — 327 с. : іл.**
58. Хафизов Ф.Ш., Краснов А.В. Давление насыщенных паров для нефтепродуктов. Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". — 2012. — №3 — с. 406-412.
59. ГОСТ 1756-52 «Методы определения давления насыщенных паров»
60. Ренський І.О., Пономарьов М.Є., Бережницька О.С., Рудницька Г.А. Поверхневі явища та дисперсні системи.  — К.: НТУУ «КПІ», 2012. — 84 с.
61. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія. -  2-ге вид., випр. і доп. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. – 500 с.
62. Чиркинян Ж.Н., Присяжнюк Л.Е. Пособие для работников нефтепродуктообеспечения. – Ужгород 2002. – 393 с.
63. Ужесточение стандартов качества моторних топлив в мире и пути решения возникающих проблем (Информационно-аналитический материал), Москва, ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2001.
64. Ласкорин Б.Н. Развитие производства и защита окружающей среды: В сб. «Общество и природная среда». – М.: Знание, 2010. – с. 152-168.
65. Журн. Oil & Gas, Мир нефтепродуктов, 2000, 3,19.
66. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник. / под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
67. Корольов В.А. Очищення грунтів від забруднень. - М.: МАЇКИ Наука / / Інтерперіодіку, 2001. - 365 с.
68. Потрохов О.И. Влияние пыли СМС на иммунобиологическую систему работающих // Гигиена и санитария. --1983. --№1. --С. 17-20.
69. Smith A., Lough A.K. Micellar solubilization of fatty acide in agnosus media contalning bile salts and phospholipids // Brit.J.Nutr. --1996. --V. 35, №1. --P. 77-87/
70. Купчик М.П., Ганзюк М.П., Степанець І.Ф. та ін. Основи охорони праці. – К.: Основи, 2000. – 416 с.
71. Міждержавному стандарту ГОСТ 12.0.003-74 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».
72. Безпека життєдіяльності (забезпечення соціальної, техногенної та природної безпеки): Навч. посіб./ В.В. Бегун, І.М. Науменко – К.: Освіта, 2004. – 328 с.
73. ДСН 3.3.6.037-99 Санитарные нормы производственного шума, ультразвука и инфразвука
74. Желібо Є.П., Завіруха Н.М., Зацарний В.В. Безпека життєдіяльності: Hавч. посіб. для студ. ВЗО 1–4 рівнів акредитації / За ред. Є.П. Желібо і В.М. Пічі. – К.: Каравела; Л.: Новий світ-2000, 2001. – 320 с.
75. ДСТУ 2156-93. Безпечність промислових підприємств. Терміни та визначення.
76. Козлов К.А. Прогностические оценки опасностей субъектов (регионов) РФ. – Управление риском. - 2001. - №6. – с.41-47.