

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
« _____ » _____ 2020р.

ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Вплив депресорно-диспергуючої присадки Rachen-DCFI-2 на
підвищення фільтруємості дизельного біопалива»**

Виконавець: _____ студентка групи ХП 205 М Горстка В.Ю.
Керівник: _____ д.х.н., проф., Чумак В.Л.
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
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ В.Л. Чумак

«_____» _____ 2020р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Горстки Вікторії Юріївни

1. Тема роботи: «Вплив депресорно-диспергуючої присадки Pachem-DCFI - 2» затверджена наказом ректора від «19» листопада 2019 р. № 2687/ст.
2. Термін виконання роботи: з 14 жовтня 2019 року по 09 лютого 2020 року.
3. Вихідні дані до роботи: паливо дизельне марки ДП-Л-Євро5-B0; метиловий та етиловий естер синтезований на основі соняшникової олії; депресорно-диспергуюча присадка Pachem-DCFI-2 для підвищення фільтруємості палив.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Сучасні дослідження в області підвищення якості палив. Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження. Розділ 3. Вплив присадки на ефективність дизельного палива з різним вмістом біопалива. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці і техніка безпеки. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.
6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	14.10.2019 р. – 28.10.2019 р.	
2.	Опрацювання літературних джерел по впливу присадки на низькотемпературні властивості палив.	28.10.2019 р. – 17.11.2019 р.	
3.	Проведення експериментального дослідження та побудова кривих за зразками.	17.11.2019 р. – 02.12.2019 р.	
4.	Опрацювання одержаних експериментальних результатів.	02.12.2019 р. – 14.12.2019 р.	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	14.12.2019 р. – 09.01.2020 р.	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	09.01.2020 р. – 07.02.2020 р.	
7.	Захист дипломної роботи	05.02.2020 р. – 07.02.2020 р.	

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: « 14» жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи _____ д.х.н., доц. Чумак В.Л.

Завдання прийняла до виконання _____ Горстка В. Ю.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи: «Вплив депресорно-диспергуючої присадки Pachem-DCFI-2 на підвищення фільтруємості дизельного біопалива»: 100 с., 20 рис., 11 табл., 56 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: процес підвищення низькотемпературних властивостей палив за допомогою впливу депресорно-диспергуючої присадки.

Мета роботи: дослідження впливу депресорно-диспергуючої присадки Pachem -DCFI-2 на низькотемпературні властивості дизельного палива у суміші з біопаливом.

Методи дослідження: визначення граничної температури фільтруємості сумішевого дизельного палива на автоматичному приладі для визначення граничної температури фільтруємості нафтопродуктів NEWLAB-200-SA за ДСТУ EN 116; визначення загальних характеристик біопалива, а саме густини при 15 °C за ГОСТ 3900 - 85 та кінематична в'язкість ГОСТ 33 – 2000.

В роботі досліджено процес впливу депресорно-диспергуючої присадки Pachem -DCFI-2 на низькотемпературні властивості дизельного палива як індивідуального, так і в суміші з біопаливом з відсотковим вмістом 5 та 7% відповідно. Отримані результати можна рекомендувати для використання даної присадки в процесах виробництва дизельного палива.

ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, БІОПАЛИВО, МЕТИЛОВІ ЕСТЕРИ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ЕТИЛОВІ ЕСТЕРИ ЖИРНИХ КИСЛОТ, ДЕПРЕСОРНО-ДИСПЕРГУЮЧА ПРИСАДКА.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В ОБЛАСТІ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ПАЛИВ	12
1.1. Дизельне паливо та його властивості	12
1.2. Основні характеристики дизельного палива.....	13
1.3 Асортимент, основні показники якості та склад вітчизняних дизельних палив.....	16
1.4. Види альтернативних палив.....	20
1.5. Фізико-хімічні властивості рослинних олій і палив на їх основі.....	24
1.6. Сировинна база виробництва біопалив. Основні групи сировинних джерел	29
1.6.1.Сировинні джерела рослинного походження.....	29
1.7. Біодизель як вид палива	30
1.8. Класифікація присадок	31
1.8.1. Промотори запалення (цетанопідвищуючі присадки	33
1.8.2. Антидимні присадки.....	35
1.8.3. Антинагарні і нагароочищуючі присадки	36
1.8.4. Антиржавіючі (захисні) присадки.....	36
1.8.5. Депресорні присадки	37
1.8.5.1. Механізм дії депресорних присадок.....	41
1.8.5.2. Механізм дії дисперсних присадок	42
1.8.6. Противозносні присадки	42
1.8.8. Миючі присадки для дизельних палив	44
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	47
2.1. Об'єкти дослідження	47
2.1.1. Паливо дизельне ДП-Л-Євро5-В0.....	47
2.1.2. Депресорно-диспергуюча присадка Pachen DCFI-2	48

2.1.3. Метилові та етилові естери соняшникової олії	49
2.2. Методи дослідження.....	50
2.2.1. Методика синтезу біодизелю	50
2.2.2. Метод визначення густини	56
2.2.2. Метод визначення кінематичної в'язкості чистих продуктів	57
2.2.3. Метод визначення гранична температура фільтруємості дизельного палива.....	59
2.2.4. Методика приготування і змішання присадки.....	62
Висновки до розділу 2	64
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПРИСАДКИ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З РІЗНИМ ВМІСТОМ БІОПАЛИВА	65
3.1. Низькотемпературні властивості чистих палив.....	65
3.2. Низькотемпературні властивості суміші палив.....	66
3.3. Низькотемпературні властивості чистих палив з додаванням присадки у кількості 0,05% об.....	67
3.4. Низькотемпературні властивості суміші палив з додаванням присадки у кількості 0,05% об.....	68
3.5. Низькотемпературні властивості чистих палив з додаванням присадки у кількості 0,1% об.....	69
3.6. Низькотемпературні властивості суміші палив з додаванням присадки у кількості 0,1% об.....	70
Висновки до розділу 3.	73
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	74
4.1. Токсичність відпрацьованих газів дизельного палива.....	74
4.2. Вплив відпрацьованих газів дизельного палива на організм людини та навколишнє середовище.....	77
4.3. Шляхи зниження викидів шкідливих речовин з відпрацьованих газів дизельного палива.....	78

Висновки до розділу 4	80
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ	82
5.1. Аналіз умов праці.....	82
5. 2. Розробка заходів з охорони праці.....	88
5.3. Розрахункова частина	90
Висновки до розділу 5	92
ВИСНОВКИ	93
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	95

ВСТУП

Актуальність теми. Дизельне паливо є одним з найпоширеніших видів палива в країні. Сукупний обсяг його споживання з кожним роком збільшується приблизно на 2 млн т. За останні два роки внутрішнє споживання дизельного палива збільшилася на 4010,5 тис. т, а середня річна швидкість росту склала 3%. Це пов'язано з природним збільшенням дизельної техніки в споживаючих галузях, основними з яких представляють видобувну галузь промисловості, сільське господарство, залізничний транспорт, армію і флот. Розвиток самих галузей випереджає темпи зростання використання дизельного палива, але техніка є лише одним з небагатьох факторів цього зростання. Безперервне збільшення споживання дизельних палив і їх частки в загальному обсязі палив відбувається за рахунок дизелізації автомобільного транспорту.

Застосування палив стандарту Євро-5 (Класу 5) крім їх екологічності характеризується рядом технологічних переваг: вони забезпечують поліпшення процесу і повноту згорання палива, зменшують рівень шуму і вібрації, знижують глибину корозії обладнання, сприяють більш плавному пуску двигуна, зменшують витрата палива, збільшують термін служби паливного обладнання.

Але є одна з найбільш актуальних проблем використання цього палива, що обумовлена як постійними вичерпанням нафтових копалин, так і безперервними підвищеннями вартості нафти на нафтопродуктів. Так за даними прогнозами організації країн – експортерів нафти запаси нафти в промислово розвинутих країнах вичерпаються уже в найближчому майбутньому. Тому ведуться розробки по використанню палив ненафтового походження (альтернативні палива), які можна використовувати як і у чистому вигляді, так і у суміші з традиційними паливами.

За останні роки підвищився інтерес до палив, які одержують з відновлювальних енергетичних ресурсів рослинного походження, сировина база яких практичне необмежена. У першу чергу – це біопалива, виготовленні з рослинних олій. Вартість таких палив не відрізняється від вартості традиційних палив або навіть нижче.

З рослинних культур найбільш перспективними для виробництва є ріпак та соняшник. Вони відрізняються порівно не поганим врожаєм та з агрономічної точки зору є бажаними культурами для покращення структури та родючості ґрунту. Одержаний при їх віджиманні шрот є цінним білковим продуктом, що може бути використаний для сільськогосподарського виробництва.

Використання біопалива на основі рослинних олій дозволить не лише замінити нафтове моторне паливо альтернативним, але і покращить показники токсичності відпрацьованих газів. При роботі дизельних двигунів на біопаливах відмічається помітне зменшення емісії токсичних компонентів відпрацьованих газів. У першу чергу це відноситься до викидів вуглеводнів, що не згорають та димності відпрацьованих газів, як при використанні біопалива знижуються у 1,5-2 рази. Крім того використання палив рослинного походження забезпечує кругообіг вуглекислого газу в атмосфері, що призводить до зменшення викидів в атмосферу парникових газів, і попереджує парниковий ефект, що призводить до глобального потепління.

Біопалива мають фізико-хімічні властивості, що відрізняються від традиційного дизельного палива. Тому при переводі двигунів, що адаптовані до роботи на дизельному паливі, на біопаливо, виникає ряд проблем. Одним з ефективних шляхів адаптації двигунів до роботи на біопаливі є використання суміші біопалива з традиційним нафтовим паливом. Але й при цьому виникає ряд у зміні фізико-хімічних властивостей. Однією з таких характеристик є зміна низькотемпературних властивостей суміші палив. Тому для вирішення цієї

проблеми є необхідним введення у паливо присадок певного типу, що коригують якісні характеристики.

Мета роботи. Дослідження впливу депресорно-диспергуючої присадки Pachem-DCFI-2 на низькотемпературні властивості дизельного палива у суміші з біопаливом.

Об'єкт дослідження. Процес підвищення низькотемпературних властивостей палив за допомогою впливу депресорно-диспергуючої присадки.

Предмет дослідження. Оцінити низькотемпературні властивості палива в залежності від вмісту депресорно-диспергуючої присадки.

Методи дослідження:

- визначення граничної температури фільтруємості сумішевого дизельного палива на автоматичному приладі для визначення граничної температури фільтруємості нафтопродуктів NEWLAB-200-SA за ДСТУ EN 116;
- визначення загальних характеристик біопалива, а саме густини при 15 °C за ГОСТ 3900 - 85 та кінематична в'язкість ГОСТ 33 – 2000.

Наукова новизна одержаних результатів.

- На основі експериментальних даних та результатів обчислень отримано величини характеристик густини, кінематичної в'язкості та граничної температури фільтруємості метилових та етилових естерів на основі соняшникової олії;
- Показано ефективний вплив присадки Pachem-DCFI-2 на граничну температуру замерзання та визначено оптимальний об'єм її додавання до сумішей дизельного палива для досягнення позитивних результатів.
- Для ефективної роботи сумішей дизельного палива підібрана оптимальна концентрація присадки Pachem-DCFI-2, яка покращує показник граничної температури фільтруємості та не погіршує інші важливі фізико-хімічні характеристики палива.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в процесах виробництва дизельного палива. Дані результати

дають можливість виготовляти якісне дизельне паливо з оптимальною собівартістю та покращеними низькотемпературними властивостями для використання їх у зимовий період та для зменшення кількості відпрацьованих газів у двигуні внутрішнього згорання.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження з визначення граничної температури фільтруємості, густини та кінематичної в'язкості чистих палив та сумішей цих палив, що містить ефективну присадку.

Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ В ОБЛАСТІ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ПАЛИВ

1.1. Дизельне паливо та його властивості

Дизельне паливо – це газогоазойлеві фракції переробки нафти з температурами кипіння від 200 до 350 °С. Це прозора, більш в'язка порівняно з бензином рідина від жовтого до світло-коричневого кольору. Його забарвлення залежить від концентрації смол.

Дизельне паливо – це горюча рідина; температурні границі займання – від 57 до 119 °С, а температура самозаймання — 300-330 °С. Гранично допустима концентрація парів дизельного палива в повітрі робочої зони — 300 мг/м³. Дизельне паливо належить до малотоксичних речовин: подразнює слизові оболонки й шкіру людини.[1]

Потреба в дизельному паливі, як і в бензині, дуже велика. Достатньо зазначити, що середня витрата його, наприклад, для автомобіля МАЗ-500 – 24 л на 100 км пробігу, для автомобіля КрАЗ – 55 л на 100 км пробігу, а витрати на придбання палива становлять 8-10 % собівартості перевезень. Оскільки намітилася тенденція переведення автомобілів на дизельне паливо, його значення для нашої країни зростатиме з року в рік.

Дизельні двигуни дуже поширені в усіх галузях економіки: їх установлюють на тракторах, самохідних шасі, автомобілях. Основні їх переваги над карбюраторними – висока економічність. Дизельне паливо дешевше за бензин, а витрати його на 30-40 % менші, надійність при експлуатації машин вища, пожежонебезпечність нижча. Проте дизельне паливо порівняно з бензином має такий недолік як набагато обмеженіша сировинна база.

Дизельне паливо виробляють переважно прямою перегонкою й каталітичним крекінгом із наступним очищенням. При цьому при прямій перегонці вихід бензину 10-15 %, дизельного палива 15-20 %; каталітичним крекінгом добувають бензину 40-50 %, дизельного палива 10-15 % від кількості переробленої нафти. Крім того, бензин виробляється не лише з нафти, а й із газів, вугілля, важких нафтопродуктів, у тому числі дизельного палива. Перехід автомобілів, сільгосптехніки та будівельно-дорожніх машин на дизелі також призводить до дефіциту дизельного палива [2].

Дизельне паливо повинне відповідати таким вимогам:

- мати оптимальну густину, поверхневий натяг, випаровуваність і самозаймистість;
- зберігати текучість при низьких температурах;
- бути хімічно і фізично стабільними;
- мати мінімальну корозійну дію;
- не містити води і механічних домішок, сірчаних з'єднань, водорозчинних кислот і лугів;
- мати тонке розпилювання та ефективне сумішоутворення й згоряння;
- повне згоряння без утворення диму, щоб двигун легко запускався й м'яко працював;
- якнайменше утворення нагару на клапанах, кільцях, поршнях і відкладень у зоні розпилювачів форсунки й у камері згоряння.

1.2. Основні характеристики дизельного палива

У виробництві дизельного палива використовуються десятки параметрів і характеристик цього продукту нафтопереробки. Але головними ключовими

показниками є ті, що впливають на його споживчі властивості та нормуються у Державних стандартах. Основними з них є ті, що впливають на експлуатацію дизельного палива.

Цетанове число – визначає потужності та економічні показники двигуна; звичайний діапазон значень цетанового числа коливається від 40 до 55. Фактично, ця цифра означає відрізок часу від подачі палива в циліндр до його займання. Більш високе цетанове число означає менший час займання, і, відповідно, краще горіння палива. Більш високе цетанове число підвищує екологічність відпрацьованих газів.

Цетановий індекс – цетанове число (розраховане), перед додавання підвищуючої присадки в дизельне паливо. Цетанопідвищуючі присадки по-різному впливають на фізичний і хімічний склад палива, тому слід уникати їх передозування. Щоб уникнути зміни складу, необхідно щоб різниця між цетановим числом і цетановим індексом була мінімальною.

Фракційний склад – впливає на повноту згорання палива, димність і токсичність відпрацьованих газів. При збільшенні вмісту легких фракцій в дизельному паливі підвищується критичний тиск займання робочої суміші, з'являються стукіт в циліндрах. Занадто важкі фракції згорають неповно і збільшують відкладення нагару в камері згорання.

В'язкість – визначає процес нагнітання і вприскування палива. Вона впливає також на змащувальні характеристики. Низька в'язкість палива призводить до швидкого зносу паливного насоса і форсунок. Та навпаки, висока в'язкість палива ускладнює холодний запуск, а також несприятливо позначається на паливній системі, приводячи до тріщин головок форсунок і підтікання палива, також може бути утруднений процес регулювання подачі палива.

Густина – визначає енергоємність палива. Чим вище густина палива, тим більше енергії виробляється в процесі його згорання і, відповідно, зростають показники ефективності і економічності. Вона залежить від температури

навколишнього середовища – при зниженій температурі густина збільшується, обсяг палива зменшується – відбувається усадка, і навпаки.

Низькотемпературні властивості – характеризують текучість палива при мінусовій температурі. Низькотемпературні властивості оцінюються за значеннями температури помутніння і застигання.

Температура помутніння – це температура, при якій змінюється фазовий склад палива, так як поряд з рідкою фазою з'являється тверда. При цій температурі паливо починає мутніти. При помутнінні дизельне паливо не втрачає свою текучість.

Температура застигання – це температура, при якій паливо повністю втрачає текучість. Температура застигання нижче температури помутніння на 5-10 °С.

Коксивність палива – характеризується чистотою двигуна і паливоподачею апаратури. При згорянні палива в двигуні утворюються нагар на стінках камери згоряння і впускних клапанах, а також відкладення на розпилювачі і голках розпилювальних форсунок. Нагароутворення в двигуні залежить від наступних показників застосовуваного дизельного палива: коксивність, вмісту фактичних смол і сірки, фракційний склад, кількості ненасичених і ароматичних вуглеводнів і зольності. Чим вище коксивність палива, тим більше утворюється нагару під час роботи дизеля.

Температура спалаху в закритому тиглі – найнижче значення температури палива, при якій над поверхнею утворюється займиста суміш парів, газів і повітря. Температура спалаху визначає умови безпечного застосування палива в двигунах, чим вона вища, тим менше ймовірність випадкового загоряння палива.

Масова частка сірки – визначає утворення нагару, корозію і зношення дизельного двигуна. Вміст сірки – головний екологічний показник дизпалива. Відпрацьовані гази сірки при взаємодії з водою утворюють кислоти. Сірка завдає шкоди не тільки природі, але й двигуну – продукти її згоряння провокують корозію

металу, а при контакті їх з моторним маслом утворюють тверді відкладення – закоксування двигуна.

Змащувальна здатність дизельного палива – характеристика, яка визначає термін служби елементів паливної системи. Використання палива з недостатніми змащувальними властивості може привести до швидкого зносу або заклинювання рухомих частин елементів паливної системи.

Вміст води і твердих завислих частинок. При зберіганні палива в неповній ємності вода може потрапити в паливо через конденсат, а під час перевезення палива в цистерні до нього можуть потрапляти механічні домішки, тому рекомендується обов’язково фільтрувати паливо перед заливкою його в паливний бак. Підвищений вміст в паливі водних фракцій і твердих завислих частинок істотно знижує термін служби фільтрів, а також всієї системи подачі палива в цілому [3].

1.3 Асортимент, основні показники якості та склад вітчизняних дизельних палив

Основними виробниками українського дизельного палива є Кременчуцький НПЗ і Шебелинський ГПЗ. Ввезення дизельного палива для продажу на український ринок здійснюється головним чином з Білорусії, Польщі, Росії, Литви, а також з країн Чорноморського та Середземноморського регіонів (Румунії, Болгарії).

Так , наприклад, імпорт нафтопродуктів з Білорусі у 2017 році становив 621 тис. тон, у 2018-му - близько 1,2 млн тон та у 2019 році - майже 1 млн. тон, що становить близько 80% від усього імпорту нафтопродуктів в Україну [4].

Якість дизельного палива в Україні відповідає стандартам – ДСТУ 3868-99, ДСТУ 4840:2007 і ДСТУ 7688:2015. ДСТУ 7688:2015 «Паливо дизельне Євро. Технічні умови» введено в дію з 01.01.2016 р. Цей стандарт скасовує з 01.07.2016 р. дію усіх попередніх стандартів та технічних умов.

Нафтопереробні заводи України виробляють за ДСТУ 3868-99 дизельне паливо двох марок: Л (літнє) – для експлуатації дизелів за температури навколишнього повітря не нижче мінус 5°C; З (зимове) – для експлуатації за температури не нижче мінус 15°C (табл. 1.1).

За вмістом сірки дизельні палива поділяються на чотири види:

- I.– масова частка сірки не більше як 0,05 %, (500 мг/кг);
- II.– масова частка сірки не більше як 0,10 %, (1000 мг/кг);
- III.– масова частка сірки не більше як 0,2 %, (2000 мг/кг);
- IV.– масова частка сірки не більше як 0,5%, (5000 мг/кг).

Таблиця 1.1

Характеристики дизельних палив за ДСТУ 3868-99

Показник	Норма для палива марки	
	Л	З
Цетанове число, не менше	45	45
Фракційний склад:		
50 % палива переганяється за температури, °С, не вище	280	280
96 % палива переганяється за температури, °С, не вище	370	370
Кінематична в'язкість за температури 20°C, мм ² /с, в межах	3-5	1,8-6,0
Температура застигання, °С, не вище	-10	-25
Температура займання в закритому тиглі, °С, не нижче, для:		
тепловозних, суднових дизелів і газових турбін дизелів	62	40
загального призначення	40	35

Продовження таблиці 1.1

Масова частка сірки, %, не більше, в паливі виду:		
I	0,05	0,05
II	0,10	0,10
III	0,20	0,20
IV	0,50	0,50
Масова частка меркаптанової сірки, %, не більше	0,01	0,01
Вміст сірководню	Відсутній	
Випробування на мідній пластинці	Витримує	
Концентрація фактичних смол, мг на 100 см ³ палива, не більше	40	30
Кислотність, мг КОН на 100 см ³ палива, не більше	5	5
Йодне число, г йоду на 100 г палива, не більше	6	6
Зольність, %, не більше	0,01	0,01
Коксівність 10 %-го залишку, %, не більше	0,30	0,30
Коефіцієнт фільтрації, не більше	3	3
Гранична температура фільтрації, °С, не вище	-5	-15
Вміст механічних домішок	Відсутній	
Вміст води	Відсутній	
Густина за температури 20°С, кг/м ³ , не більше	860	840

З 01.01.2018 українські НПЗ планують повністю перейти на виробництво дизельного палива екологічного класу Євро 5, яке відповідає загальним технічним вимогам, встановленим у європейських стандартах EN 590:2013 та ДСТУ 7688:2015. Так «Укргазвидобування» повідомило, що на потужні Шебелинського ГПЗ у 2018 році планується виробництво 110 тис. тон дизельного палива виключно якості Євро 5 [5].

За фізико-хімічними та експлуатаційними показниками дизельне паливо повинне відповідати вимогам ДСТУ 7688:2015, що зазначені в табл. 1.2.

Характеристики дизельних палив за ДСТУ 7688:2015

Показник	Значення для марок			Метод контролю
	Л	З	А	
Цетанове число, не менше	51	49	48	Згідно з ГОСТ 3122, ДСТУ ISO 5165 та ДСТУ-Н 7622, або ASTM D 613, або EN 15195, або EN 16144
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , у межах	820 - 845	800 - 845	800 - 840	Згідно з ДСТУ EN ISO 3675, або ДСТУ ISO 12185
Вміст сірки, мг/кг, не більше: Євро5 Євро4 Євро3	10 50 350			Згідно з ДСТУ ISO 20846, або ДСТУ ISO 20846
Масова частка води %, (мг/кг), не більше	0,02			Згідно з ДСТУ ISO 12937, або ГОСТ 2477
Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не нижче: Євро5 Євро4	55 55			Згідно з ДСТУ ISO 2719, або ГОСТ 6356, або ASTM D 93, або EN ISO 2719

Основні вимоги до дизельного палива відповідно зарубіжним специфікаціям наведені у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Показник	Значення показника в країнах		
	США	ЕС	Швеція
Цетанове число, не менше	48	54-58	51
Вміст сірки, мг/кг, не більше	500	10	50
Фракційний склад:			
температура початку кипіння, не менше	170	-	180
температура кінця кипіння, не менше	320	370	295
Вміст ароматичних вуглеводнів, % од., не менше	10	-	5-20

1.4. Види альтернативних палив

З поміж нетрадиційних палив, використання яких можливе у дизельних двигунах, виділяють нафтові палива і палива, які виготовляють з альтернативних джерел енергії. Альтернативні палива розділяють на три групи [6]. До першої групи відносяться змішані палива, що містять нафтові палива з добавкою палив ненафтового походження, наприклад спиртами, естерами тощо. Змішані палива за експлуатаційними властивостями близькі до традиційних нафтових. Друга група включає у себе синтетичні рідкі палива, що мають приблизні властивості до традиційних палив. Одержують ці палива при переробці твердих, рідких або газоподібних корисних копалин (вугілля, горючих сланців, природного газу тощо). До третьої групи відносять ненафтові палива (спирти, естери, газоподібні палива), які суттєво відрізняються за фізико-хімічними властивостями від традиційних нафтових палив.

До біопалив третьої групи відносяться рослині олії, продукти їх переробки, біоетанол, біометанол, біодиметиловий естер, біометил-трет-бутиловий естер (біоМТБЕ), біоетил-трет-бутиловий естер (біоЕТБЕ), синтетичні біопалива, біогаз,

біоводень [7]. Для виробництва палива на спиртовій основі необхідна менша кількість орних земель, ніж для виробництва палив на основі рослинних олій (рис1.1) [8]. Але за фізико-хімічними властивостями палива, які одержують з рослинних олій за своїми властивостями більш схожі до традиційного дизельного палива. Тому вони більш пристосовані для роботи у дизельних двигунах внутрішнього згорання.

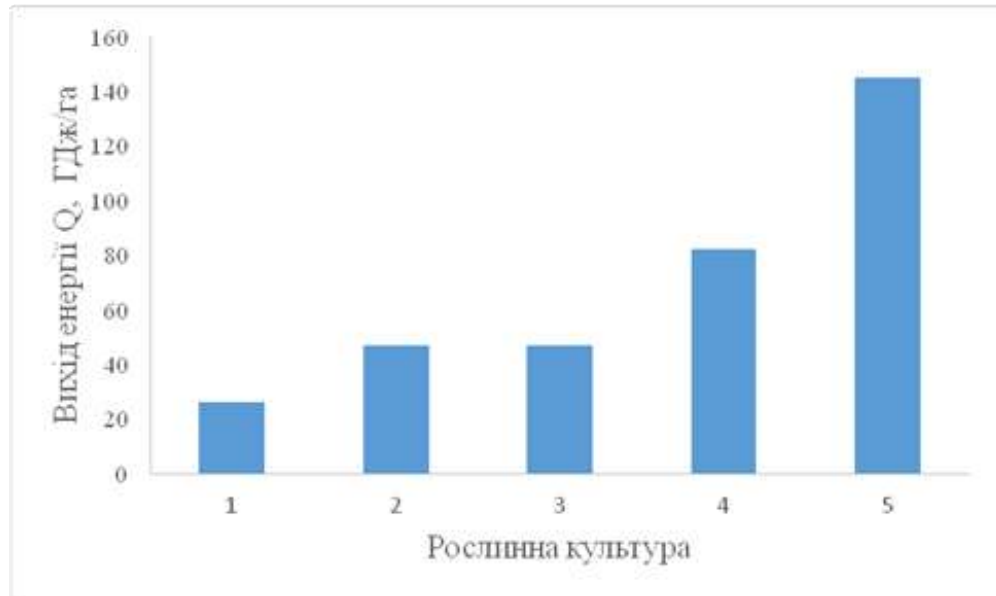


Рис.1.1. Середній розрахунковий вихід енергії біопалива з одного гектару землі для різних культур за умов ЕС-15: 1 – соняшник, 2 – ріпак, 3 – пшениця, 4 – картопля, 5 – цукровий буряк

Останнім часом для дизельних двигунів все більшого обороту застосування набирають палива, які виготовляють на основі рослинних олій [9]. Це обгрунтовано тим, що вони мають простий та екологічний процес виробництва, не високу собівартість та гарне самозаймання в умовах камер згорання дизельного двигуна.

Практичне використання рослинних олій та палив на їх основі проводять такі відомі фірми, як Allis Chalmers, General Motors, Harvester, Mercedes-Benz, Volkswagen, MAN, Porsche, Toyota, Komatsu, Volvo, Elsbett, Hatz Diesel, Isuzu, Perkins тощо [10].

На сьогоднішній час проводиться велика кількість досліджень по адаптації дизельних двигунів до роботи на рослинній олії та на естерах цих олій. Наприклад, в Україні цими розробками займається Харківський політехнічний інститут [11].

Рослинна база сировини для цих палив та естерів на їх основі вирощується у декількох кліматичних зонах. Рапс вирощують у Західній і Центральній Європі (Австрія, Німеччина, Польща, Франція, Чехія), у деяких районах Азії (Китай та Індія) і у Канаді. До провідних виробників сої відносять США, Бразилія, Аргентина і Китай. Соняшник культивують у Росії, Україні, Австрії, США, Канаді. Арахісове масло виготовляється у країнах Азії (Китай, Японія, Індонезія).

Найбільші промислові значення мають наступні види олій: бобова (соєва), рапсова, соняшникова, пальмова, кукурудзяна, касторова, конопляна, кунжутна, лляна, макова, мигдалева. Об'єм виробництва рослинних олій у світі до 2010 року досяг рівня 80 млн. тон у рік . З них виробництво лише соєвої, рапсової, соняшnikової і пальмової склало 39,6 млн. тон у рік [12]. Відсотковий вміст рослинних олій у перерахунку на суху масу складає : соняшника – 29-57%, сої – 15-26%, льону – 35-52%, гірчиці – 20-45%, арахісу – 41-57%, рапс – 35-50%, кунжут – 50-56%.

Характерним представником рослинних олій є соняшникова олія. Соняшник – однолітня рослина, що у сільському господарстві займає провідне місце як одна з основних масляних культур. Посівна площа даної сировини займає 11 тис гектарів або 0,1% від всієї площі сільськогосподарських культур.

Схема переробки насіння соняшнику зображена на рис 1.2. Одержана при такій переробці соняшникова олія може бути використана як самостійне паливо для дизельного двигуна, у сумішах з різним традиційними паливами або перероблене у метиловий або етиловий естер соняшnikової олії. Останній може бути використаний як чисте біопаливо.



Рис. 1.2. Схема переробки насіння соняшнику

Метиловий естер соняшникової олії одержують у результаті прямої переестерифікації жирних кислот з метиловим (для одержання метилових тільки метиловий спирт) спиртом при підвищеній температурі у присутності лужного каталізатора. При естерифікації з 1040 кг олії і 144 кг метанолу одержують 1 тону метилового естеру і близько 200 кг гліцерину. При виробництві насіння одержують шрот, що містить у своєму складі до 40% протеїну і 8% жиру.

1.5. Фізико-хімічні властивості рослинних олій і палив на їх основі

Рослинні олії являють собою жири насіння і плодів різних рослин, які одержують пресуванням або вилученням з використанням різних розчинників. Рослинні олії складаються на 95-97% з триацилгліцеринів – органічних сполук,

складних естерів гліцерину та моно- і диациогліцеринів. Ацилгліцерини у свою чергу містять у своєму складі молекули різних жирних кислот, як зв'язані з молекулами гліцерину $C_3H_5(OH)_3$ [13].

За своєю структурою молекули жирних кислот відрізняються один від одного лише атомами вуглецю і рівнем насиченості жирної кислоти. Тому властивості рослинних олій визначаються вмістом і складом жирних кислот, які утворюють гліцериди. Зазвичай це насичені або ненасичені жирні кислоти парною кількістю атомів вуглецю (C_{16} і C_{18}).

Рослинні олії при нормальних умовах можуть знаходитися у твердому стані, але частіше вони являють собою масляну рідину з підвищеною густиною ($\rho=900-1000 \text{ кг/м}^3$) і в'язкістю $\nu=30-40 \text{ мм}^2/\text{с}$ при температурі 40°C .

Жирні кислоти, що є основним компонентом рослинних олій, являють собою високомолекулярні кисневмісні сполуки з вуглеводневою основою. Тому всі рослинні олії є горючими і можуть використовуватися у якості моторних палив. Завдяки порівняно невисокій термічній стабільності і не малій температурі самозаймання, яка дорівнює $280-320^\circ\text{C}$, дозволяється використовувати їх у дизельних двигунах. При цьому цетанове число різних рослинних олій коливається у межах від 33 до 50 одиниць (табл. 1.4), що рівне до цетанового числа дизельних палив (40-55) [14].

Таблиця 1.4

Фізико-хімічні властивості рослинних олій

	Олія
--	------

Фізико-хімічні властивості	Рапсова	Арахісова	Соняшникова	Сої	Пальмова	Оливкова
Густина при 20 °С, кг/м ³	916	911-919	920-923	922-934	918	914
В'язкість кінематична, мм ² /с при 40 °С	36,0	36,5	30,7	32,0	-	-
Цетанове число	36	37	33	30	39	-
Нижча теплота згорання, МДж/кг	37,3	35,0	37,0	36-39	37,1	-
Температура самозаймання, °С	318	-	320	318	315	285
Температура замерзання, °С	-20	-2	-16	-15	+30	-6
Коксуємість 10-го залишку, %, не більше	0,40	-	0,51	0,44	-	0,20

Особливістю рослинних олій є наявність в їхньому складі достатньо великої кількості кисню (8-12%), що може привести до зниження теплоти згорання. Нижча теплота згорання рослинних олій складає 36-39 мДж/кг порівняно з 42-43 мДж/кг у дизельному паливі, який практично не містить кисню. Але наявність кисню у рослинних оліях значно покращує екологічні властивості цих палив. У дослідженнях дизелю, що працює на рослинній олії, відбувається зниження димності відпрацьованих газів і вміст у них продуктів неповного згорання палива.

Недоліком рослинних олій, що використовуються у якості палива для дизельних двигунів, є низька температура замерзання, що обумовлена наявністю у їх складі ненасичених жирних кислот. Найвищі низькотемпературні властивості проявляють рапсова і лляна (температура замерзання мінус 20 °С) та соняшникова олії (температура замерзання мінус 16 °С).

Важливою характеристикою рослинних олій є здатність змішуватися в любых пропорціях з більшістю органічних розчинників, у тому числі і у нафтопродуктах. Також слідує відмітити хороше змішання різних рослинних олій між собою. Завдяки цій властивості можливе одержання моторних палив з певними фізико-хімічними властивостями шляхом змішання різних компонентів у певних пропорціях.

Палива з рослинних олій мають досить високе біорозкладання. Потрапивши у ґрунт і природні водні басейни вони практично повністю розкладаються протягом декількох тижнів. Високі екологічні властивості проявляються через малий вміст сірки і поліциклічних ароматичних вуглеводнів [15].

Велика різноманітність у будові молекул ацилгліцеридів суттєво впливає на фізико-хімічні властивості соняшникової олії. У табл.1.5 наведено фізико-хімічні властивості соняшникової олії середнього складу. Густина олії складає $\rho=920-927$ кг/м³, кінематична в'язкість при 20 °С – $\nu=60,6$ мм²/с, йодне число дорівнює 119-136, а температура замерзання від мінус 16 до мінус 19 °С.

Наведенні дані свідчать про те, що рослинні олії мають фізико-хімічні властивості, які відрізняються від дизельних палива за ДСТУ 7688-2015. Тому для дизельних двигунів використовують не лише чисті олії, але і продукти переробки рослинних олій – їх рафінад, метилові і етилові естери цих олій. Фізико-хімічні властивості яких наведено у табл. 1.5.

Таблиця 1.5.

Фізико-хімічні властивості палив, які виготовляють з рослинних олій

Фізико-хімічні властивості	Палива на основі рослинних олій					
	Рафінаду соняшникової	Рафінаду соєвої	Метилового естеру рапсової	Етилового естеру рапсової	Метилового естеру соєвої	Метилового естеру пальмової
Густина при 20 °С, кг/м ³	920	923	877	895	884	870
В'язкість кінематична, мм ² /с при 40 °С	34,4	31,2	32,5	-	4,1	4,5
Цетанове число	40	47	48	-	46	62
Нижча теплота згорання, МДж/кг	-	-	37,8	36,8	-	40,1
Температура самозаймання, °С	202	220	230	-	141	174
Температура замерзання, °С	-20	-12	-1	-	-1	-
Коксуємість 10-го залишку, %, не більше	-	-	0,3	0,3	-	-

Не дивлячись на відмінність фізико-хімічних властивостей рослинних олій і палив на їх основі від властивостей традиційних дизельних палив вони розглядаються у якості перспективних палив. Це обумовлено високими екологічними властивостями палив з рослинних олій і відновленням сировинних ресурсів для виробництва цих палив. Тому і необхідне проведення досліджень роботи по адаптації дизелів до роботи на цих паливах [16].

Найбільш перспективними з альтернативних палив є ті, що одержані з газової сировини, вугілля і сланців, а також палива рослинного походження. Серед альтернативних палив перше місце у світі за споживанням займають зрідженні нафтові гази (пропан-бутанові суміші тощо), які одержують при переробці

нафтового газу (рис. 1.3) [17]. У США автомобілі, що працюють на цьому виді палива складають близько 90% парку. Зріджені пропан і бутан стали конкурентоспроможними з автомобільним бензином. В Україні зрідженні нафтові гази є найбільш розповсюдженим видом альтернативного палива.

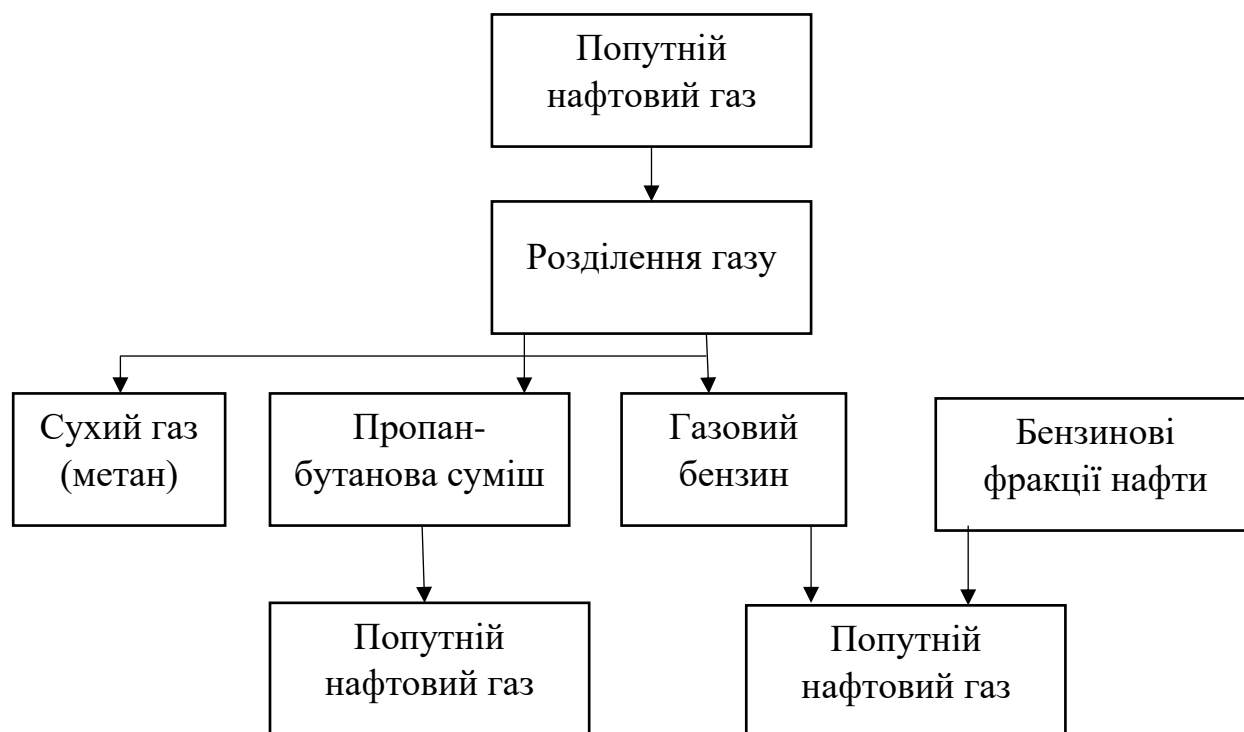


Рис.1.3 Схема переробки попутного нафтового газу.

Одним з найбільш перспективних енергоносіїв є природний газ, світові запаси якого складають 136 трлн м³. При цьому, що середньорічний світовий видобуток природного газу складає приблизно 2 трлн м³. В Україні видобуток газу за останні 10 років скоротився і стабілізувався на рівні 18 млрд м³. Таким чином самозабезпечення України газом на сьогодні становить близько 22%, а решта задовольняється імпортом з Росії та Туркменістану. За 2019 рік в Україні було видобуто 209 млрд м³ природного газу.

1.6. Сировинна база виробництва біопалив. Основні групи сировинних джерел

У якості сировини для виробництва біопалив може бути використано будь-яка сировина біологічного походження. Класифікувати сировинну фазу можна на 6 груп:

- сировина рослинного походження;
- сировина тваринного походження;
- сировина мікробного походження;
- вуглекислий газ + вода + сонячна енергія;
- вода + енергія сонця.

1.6.1.Сировинні джерела рослинного походження

Їх поділяють їх на дві групи за умовами виростання: наземна сировина та водна сировина. За запасами біомаси ці групи цілком однакові, але водну сировину на сьогодні використовують в усіх сферах людської діяльності в значно меншій мірі, ніж наземну.

Тому класифікація його поки не розглядається, хоча слід зазначити, що воно представляє великий інтерес для виробництва біопалив і роботи з ними ведуться інтенсивно.

Наземна сировина ділиться на однорічну і багаторічну. У обох випадках для виробництва біопалив використовують як цілі рослини, так і окремі їх частини – насіння, плоди, стебла, гілки тощо.

З сировини рослинного походження виробляють тверді, рідкі та газоподібні біопалива.

1.7. Біодизель як вид палива

Біодизель являє собою сумішню алкілестерів жирних кислот, які одержують шляхом переестерифікації тригліцеридів жирних кислот або естерифікацією вільних жирних кислот. Маючи приблизно однаковий з традиційним дизельним паливом енергетичний потенціал, біодизель має ряд переваг, як у екологічному так і в технологічному відношенні: не токсичний, практично не містить сірки та канцерогенного бензолу; при попаданні у воду не спричиняє шкоди рослинам та тваринам; розкладається природніх умовах; забезпечує значне зниження шкідливих викидів у атмосферу при спалюванні, як у двигунах внутрішнього згорання, так і у технологічних агрегатах; збільшує цетанове число палива і його змащувальні властивості, що значно збільшує ресурс двигуна; має високу температуру спалаху, що робить використання відносно безпечним; його сировиною є відновлювальні ресурси; біодизель може використовуватись у звичайних двигунах внутрішнього згорання, як самостійно, так і у суміші зі звичайним дизельним паливом, без зміни конструкції двигуна. [18]

Для виробництва біодизельного палива зазвичай використовують метанол, а біодизель ототожнюють з метиловими естерами жирних кислот. Також для виробництва біодизелю можливе використання й інших спиртів, таких як етиловий, пропіловий або бутиловий. Використання етилового або бутилового спиртів є більш привабливим, оскільки забезпечило б повну біовідновлювальність біодизелю.

У якості джерела тригліцеридів можуть слугувати як харчові так і нехарчові рослинні олії, тваринні жири, відпрацьована кулінарна олія та відходи жирів та олій з високим вмістом жирних кислот (10-35%). Отже, тригліцериди можуть відрізнятися за свої жирнокислотним складом, як і за довжиною вуглеводневого ланцюга жирних кислот так і за їх ненасиченістю [19].

1.8. Класифікація присадок

З розвитком автомобілебудування і посиленням екологічних вимог до експлуатації транспортних засобів виробництво сучасних дизельних палив виявилось практично неможливим без використання присадок різного функціонального призначення. На сьогоднішній день присадки є необхідним елементом технічної культури виробництва і застосування палив. Світовий асортимент присадки включає кілька десятків типів, відрізняються між собою за призначенням, і десятки тисяч товарних марок [20].

В основному присадки змінюють властивості дизельних палив за допомогою деяких хімічних речовин. Умовно присадки можна розділити на два типу:

- що використовуються для доведення якості дизельних палив до вимог стандартів. До них відносять протизносні, цетанопідвищуючі і депресорно-диспергируючі присадки;
- що поліпшують експлуатаційні властивості палива понад вимоги специфікації і надають паливу відмінну якість, тобто свій «бренд».

Для поліпшення показників дизельного палива до них можуть бути додані спеціальні присадки (перекис тетраліну, перекис ацетилену тощо). Добавка незначної кількості цих речовин в паливі усуває окремі його недоліки.

Присадки – це речовини, які додаються до нафтопродукту (палива або мастильного матеріалу) для надання йому спеціальних властивостей або підсилення природних.

Загальну класифікацію присадок, що використовуються для покращення роботи палив можна подати наступною схемою, яка наведена на рис.1.4.



Рис.1.4. Класифікація присадок, що використовуються у паливах

1.8.1. Промотори запалення (цетанопідвищуючі присадки)

Промотори запалення використовуються для покращення згорання дизельних палив у камері згорання. Їх використовують у дизельних паливах, які добувають із нафти нафтового походження, а також у паливах з газових конденсатів, що розповсюджені у місцях нафтовидобутку. До підвищення цетанового числа (ЦЧ) дизельних палив потрібно відноситися з певною обережністю. Так при експлуатації дизеля вимоги до цетанового числа не збільшуються, тому що відбувається відхил від оптимального значення цетанового числа в ту чи іншу сторону, що призводить до погіршення режиму роботи двигуна і зниженню його економічності.

Промотори запалення впливають на робочий процес дизеля і токсичність відпрацьованих газів (ВГ). Але вплив це неоднозначно і залежить від типу двигуна (особливо способу сумішоутворення), режиму його роботи і величини ЦЧ. Чим вище ЦЧ палива, тим швидше воно запалюється і тим менше період затримки запалення (ПЗВ). Має бути витримана деяка оптимальна тривалість ПЗВ. При занадто високому значенні ЦЧ вона занадто мала, і на підготовку горючої суміші відводиться мало часу. В результаті паливо впорскується в уже палаючу суміш, яка містить продукти згорання, які ускладнюють доступ кисню до нових порцій палива. Тому воно не встигає згоряти повністю і в ВГ міститься багато продуктів неповного згорання, а економічність двигуна падає. При малому ЦЧ, навпаки, тривалість ПЗВ велика і суміш добре готується, але менше часу залишається на власне горіння. При цьому горіння відбувається інтенсивніше і супроводжується швидким наростанням тиску в камері згорання, що в свою чергу веде до стуку, підвищеного зносу двигуна, небезпечних поломок поршневих кілець і прориву картерних газів.

ЦЧ впливає не тільки на економічність двигуна, а й на його екологічні характеристики. При малому ПЗВ меча температура в камері згорання і, отже, менша емісія оксидів азоту. Проте димність ВГ при цьому може збільшитися. Неоднозначність впливу ЦЧ на димність ВГ добре продемонстрована на рис.1.5.

Таким чином, для кожного двигуна існує своє певне оптимальне значення ЦЧ, і передозування промотора займання є шкідливим.

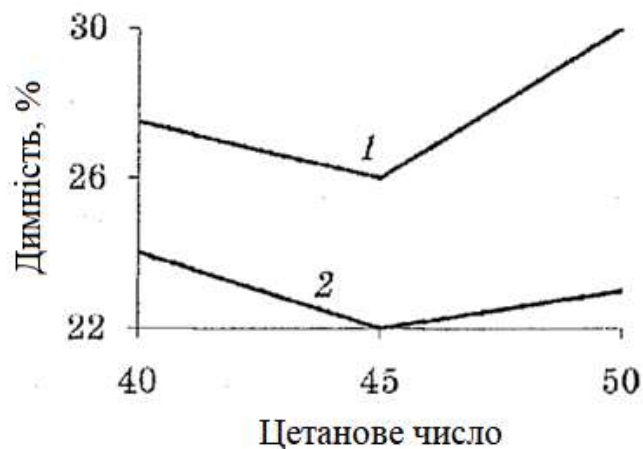


Рис. 1.5. Вплив цетанового числа на димність відпрацьованих газів двигуна Sofim DI (1 і 2 – різні палива)

Разом з тим необхідно відмітити, що у поєднанні з відповідним регулюванням двигуна підвищення ЦЧ являється бажаним, так як позитивно впливає на економічні і екологічні характеристики двигуна. На рис. 1.6 наведений вплив цетанового числа на експлуатаційні характеристики дизельного палива.

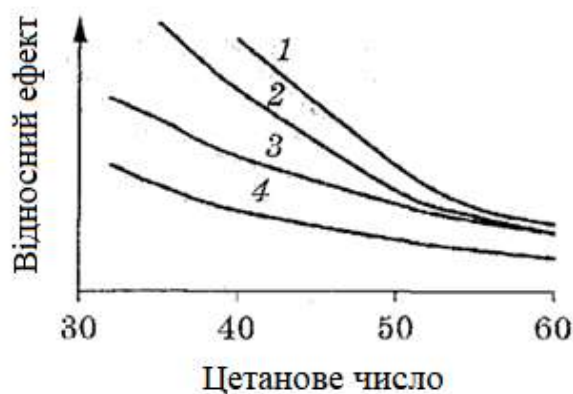


Рис. 1.6. Вплив цетанового числа на експлуатаційні характеристики дизельного палива:
1 – пускові властивості; 2 – запах відпрацьованих газів; 3 – осадження; 4 – димність відпрацьованих газів.

Механізм дії промоторів займання полягає в легкому гомолітичному розпаді їх молекул зі зв'язками O-O або O-N з енергією активації близько 150 кДж/моль.

Утворені вільні радикали ініціюють запалення палива. Дані присадки діють тільки на початкових стадіях процесу горіння, тому і називаються промоторами горіння. При введенні промотора займання в концентрації до 1% ЦЧ палива може піднятися на 10-12 одиниць [21].

1.8.2. Антидимні присадки

Використовуються для зниження емісії чорного диму (частинок сажі) з ВГ дизельного двигуна. На предпламеневих стадіях горіння в камері згоряння відбувається інтенсивний крекінг палива, в результаті чого утворюється сажа. Потім вона вигорає, але з певних причин не повністю. При роботі двигуна на суміші, що містить велику кількість вуглеводнів, деяка кількість сажі згорає лише після робочого ходу поршня, в результаті чого виділяється велика кількість тепла. Частина сажі в складі чорного диму викидається в атмосферу. Викиди незгорілого палива у вигляді сажі означають механічне недопалювання і зниження ККД двигуна, але крім того, сажа є переносником канцерогенних поліциклічних ароматичних вуглеводнів, сорбуючи їх на своїй поверхні.

Крім чорного диму на деяких режимах роботи двигуна або при такому його стані, коли в камеру згоряння може потрапляти велика кількість оливи, утворюється так званий сизий дим, що містить продукти хімічного недопалювання: альдегіди, вуглеводні, оксид вуглецю.

Принцип дії антидимних присадок в ідеалі полягає у вигоранні сажі до закінчення згоряння основної маси палива і початку стадії розширення робочої суміші. Існує дві групи гіпотез механізму дії антидимних присадок [21]. Згідно з однією з них (фізичної) присадки надають антикоагулюючу або диспергуючу дію на частки сажі, завдяки чому ті інтенсивніше вигорають. Друга група гіпотез охоплює можливі варіанти хімічного впливу присадки на горіння сажі: каталітична дія, газифікація гідроксильних радикалами тощо.

1.8.3. Антинагарні і нагароочищуючі присадки

Ці присадки призначені для зменшення нагароутворень в камері згоряння дизельного двигуна, вони запобігають закоксованості поршневих кілець. Рекомендовані концентрації присадок при постійному застосуванні - 0,005-0,02%. У великих концентраціях (0,05-0,1%) ці присадки здатні виступати як нагароочистні, що здатні видаляти з деталей двигуна нагар, який утворився раніше. При такій нагароочистці можливе тимчасове підвищення димності і токсичності ВГ, так як частина нагару, що видаляється, не встигає вигоряти і викидається в атмосферу.

Принцип дії полягає у поєднанні комплекс факторів: в загальному випадку присадка модифікують структуру нагару, надають каталітичну дію на його вигорання і змиває частки нагару та продукти його перетворення [22].

1.8.4. Антиржавіючі (захисні) присадки

Потреба в антиржавіючих присадках може виникнути при перекачуванні палива по трубопроводах, при тривалому зберіганні в баках автомобілів або металевій тарі, а також при значному обводненні, наприклад на судах морського і річкового флоту. Корозійний вплив палив на метали призводить до забруднення палив продуктами корозії у вигляді механічних домішок, що погіршують прокачування палив і їх протизносні властивості. Крім того, від корозії страждає матеріал трубопроводів, резервуарів і паливних баків.

У паливах, що переганяються прямогоно присутня достатня кількість гетероатомних сполук, що забезпечують захисну дію. Вважається, що при дотриманні правил підготовки техніки до зберігання захисні присадки не дуже

потрібні. Однак палива, що пройшли глибоке гідроочищення, доводиться покращувати спеціальними присадками.

Захисні присадки необхідно вводити в спиртовмісні палива, які характеризуються зниженою антикорозійною стійкістю. У зв'язку із зростанням обсягів виробництва таких палив роль захисних присадок підвищується. У промислово розвинених країнах захисні присадки вводять у великій кількості в палива, що транспортуються по трубопроводах. Цим досягається збільшення пропускної спроможності трубопроводів, зменшення їх корозійного зносу і запобігання забруднення палив продуктами корозії.

Для надання паливу захисних властивостей за рахунок утворення на поверхні металу захисних плівок допускається введення в паливо антикорозійних присадок. Антикорозійні присадки за принципом дії діляться на дві групи. Механізм дії перших (нітровані оливи, алкілсульфонати двохвалентних металів) полягає в утворенні на поверхні, що захищається міцної хемосорбційної плівки, що перекриває доступ повітря і вологи. Механізм других (естери і солі органічних кислот) – зниження поверхневого натягу на межі паливо-вода і поліпшення змочуваності металів паливом за рахунок чого вода витісняється з поверхні металу [20].

1.8.5. Депресорні присадки

Поліпшення низькотемпературних властивостей дизельних палив має великий інтерес і велике практичне значення. Це пов'язано більшою мірою з особливостями клімату України, а також з недостатніми потужностями НПЗ по виробленню зимових і арктичних дизельних палив [23].

Найбільш актуальним і перспективним способом регулювання низькотемпературних властивостей різних сортів і класів ДП є застосування депресорних і депресорно-диспергуруючих присадок. Цей спосіб вважається

найбільш технологічно і економічно виправданим і сприяє розширенню ресурсів ДП, підвищує гнучкість і ефективність нафтопереробки [24].

Призначення традиційних депресорних присадок – зниження температури застигання (t_z) і граничної температури фільтрування (ГТФ) дизельних палив. В основному депресори вводяться в дизельне паливо безпосередньо на НПЗ, але можуть бути використані і кінцевим споживачем для поліпшення низькотемпературних властивостей палив [25]. Вони є більш безпечними, ніж розведення палива гасом або бензином, однак вимагає знання особливостей застосування присадок. Депресори не впливають на температуру помутніння палив (t_n). Це означає, що депресори перешкоджають не виникненню самих кристалів парафінів, а тільки збільшенню їхньої кількості. При тривалому зберіганні палив утворені дрібні кристали осідають, і в результаті чого утворюється два шари: верхній, світлий, і нижній, мутний, збагачений парафінами. Розшарування палив не може бути попереджене додаванням депресорів.

У якості депресорних присадок найбільшого поширення набули:

- сополімери етилену с полярними мономерами (сополімер етилену с вінілацетату, сополімер етилену з естером акрилової кислоти);
- сополімери алкіл (мет) акрилатів, поліалкіл (мет) акрилатів;
- сополімери поліолефінового типу (сополімери етиленпропілен, етиленпропілен-дієн та продукти їх деструкції, сополімери α -олефінів, модифіковані поліолефіни);
- сополімери малеїнового ангідриду;
- сополімери вінілацетату з фумарової кислотою;
- сополімери ароматичних вуглеводнів, що складаються з двох або трьох мономерів;
- хімічні речовини неолімерних типу (алкілнафталіни; естери багатоатомних кислот і спиртів; аміді, що містять довгі алкіл) [26].

Основна частина промислово вироблюваних депресорів для ДП – сополімери етилену з вінілацетату. Такі сополімери характеризуються статистичним розподілом мономерних ланок у макромолекулі, різної молекулярної масою (від 103 до 105 а.е.м.) і різним співвідношенням мономерів, завдяки чому забезпечується широке варіювання як фізико-хімічних, так і експлуатаційних властивостей присадки. Важливими показниками етилену з вінілацетату є: молекулярна маса, склад сополімера, молекулярно-масовий розподіл і розгалуженість макромолекул. Вважаються оптимальними наступні показники сополімера: молекулярна маса 2500-5000, вміст вінілацетатних груп 30-40%, число бічних метильних груп близько 8,5 на 100 груп CH_2 - [27].

В даний час активно ведуться дослідження з пошуку сполук, що знижують t_n . Відомо, що депресори на основі поліалкілметакрилатів, поліалкілакрилатів, а також їх сополімери здатні знижувати t_n зимових сортів ДП всього лише на 3-5 °C [28]. Фірмою BASF розроблений депресор Keroflux 4617, дана присадка здатна знизити t_n як у літніх, так і у зимових ДТ не більше ніж на 5 °C.

При тривалому зберіганні палив утворені в обсязі дрібні кристали осідають, і в результаті утворюються два шари: верхній – світлий і нижній – мутний, збагачений дрібними кристалами парафіну [29]. Обидва шару рухливі, однак якщо паливо відбирається зверху, то запуск двигуна і його правильна робота може бути істотно ускладнена, а якщо для запуску використовується паливо, відібране знизу, то двигун не запуститься взагалі. Розшарування палив не може бути попереджене введенням депресорів. Для запобігання розшарування палив з депресорними присадками при холодному зберіганні використовуються диспергируючі присадки [30].

Диспергатори парафінів (диспергируючі присадки) – порівняно новий вид присадок. Головне завдання диспергируючих присадок – запобігання розшарування палив з депресорними присадками при холодному зберіганні [30]. Як диспергатори парафінів можуть виступати високомолекулярні аміді і іміді,

четвертинні амонієві солі і аміни типу поліалкіленполіамін [31]. Як правило, молекула диспергатора містить довгий вуглеводневий радикал і гідрофільну функціональну групу.

Депресорно-диспергуючі присадки, найчастіше, є композиції, що складаються з компонентів різного функціонального призначення: депресорний компонент відповідає за зниження ГТФ і t_3 дизельного палива, а диспергуючий компонент запобігає об'єднанню кристалів з палив при негативних температурах n -алканів в більші агрегати і тим самим сприяє збереженню агрегативної стійкості ДП при температурах, нижче t_n . Іншими словами, Депресорно-диспергуючі присадки одночасно виконують дві функції: поліпшують низькотемпературні властивості ДП і підвищують їх агрегативну стійкість при негативних температурах за рахунок утворення дрібних поляризованих кристалів, що дозволяє паливу, навіть при досить низьких температурах, проходити через фільтруючі елементи дизельного двигуна, не роблячи негативного впливу на його роботу.

Основним критерієм оцінки ефективності дії – є показник седиментаційної стійкості дизельних палив з депресорно-диспергуючими присадками при температурах нижче температур їх помутніння. Відзначено, що між лабораторними методами оцінки депресорних присадок і поведінкою палива в двигуні при негативних температурах кореляція спостерігається не завжди, і це залежить впершу чергу від конструкції паливної системи.

Головним чинником, який впливає на ефективність дії депресорних і депресорних-диспергируючих присадок є фракційний склад. Вважається, що палива з нормальним і широким діапазоном википання (різниця між значеннями температур википання 90% і 20% фракції становить 100 °С і більше) забезпечують хороше змішання депресорної присадки в паливі, а в паливах вузького фракційного складу (різниця між значеннями температур википання 90 % і 20% фракції – менше 100 °С) ефективність присадок значно знижується [32].

В даний час лише імпортні виробники готові надати великий асортимент якісних депресорів, диспергаторів і депресорно-диспергируючих присадок під будь-який вітчизняне базове ДП – це присадки таких фірм як: Clariant (серія Dodiflow), BASF (серія Keroflux), Innospec (серія OFI), Infineum (R410, R430, R490, R442M), Lubrizol (ADX-3856) тощо. У більшості випадків виробники присадок емпірично підбирають унікальну рецептуру депресора і диспергатора під паливо конкретного НПЗ.

Принцип дії традиційних депресорів полягає в наступному: *n*-парафіни, що містяться у паливі при зниженій температурі здатні легко кристалізуватися. Початок кристалізації проявляється в помутнінні палива. Потім кристали ростуть і при певних розмірах і концентраціях утворюють просторову структуру (грати). У результаті цього процесу паливо втрачає свою текучість і погано прокачується через системи трубопроводів і фільтрів. Депресорні присадки взаємодіють на поверхні із кристалами і перешкоджають їхньому збільшенню і асоціації.

1.8.5.1. Механізм дії депресорних присадок

Принцип дії традиційних депресорів полягає в наступному: *n*-алкани, що містяться в паливі при зниженні температури здатні легко кристалізуватися. Початок кристалізації проявляється в помутнінні палива. Потім кристали ростуть і при певних розмірах і концентраціях утворюють просторову структуру (грати). У результаті цього процесу паливо втрачає свою рухливість і погано прокачується через системи трубопроводів і фільтрів. Депресорні присадки сорбуються на поверхні кристалів і перешкоджають їхньому росту і асоціації. Механізм дії депресорів остаточно не вивчений. Найбільш поширені два передбачуваних механізму дії [30]. Перший механізм передбачає співкристалізація парафіну і депресора, коли молекула депресора своєю неполярною частиною вбудовується в кристал парафіну, а полярна частина, яка перебуває зовні, в середовищі, заважає

новим молекулам парафіну осісти на кристалі [33]. Другий механізм передбачає адсорбцію депресора, в цьому випадку навпаки, молекула депресора сорбується своєю полярною частиною на поверхні кристала, в той час як неполярна частина повернена в середу і не дає зближенню кристалів парафіну і їх асоціації в впорядковану структуру, тому кристали набувають зіркоподібну форму і не можуть злитися в більші утворення. У обох випадках передбачається взаємодія молекули депресора (або її частини) із зростаючим кристалом. Тому, поки кристали не почали утворюватися, дія депресорів не може проявитися. Це і пояснює відсутність впливу традиційних депресорів на температуру помутніння палива. Розмір кристалів парафінів в присутності депресорів становить десятки мкм, введення диспергатора знижує їх розмір на порядок.

1.8.5.2. Механізм дії диспергуючих присадок

Однозначної механізму дії диспергуючих присадок немає, проте існує теорія, згідно з якою вважається, що на поверхні зародження кристалів утворюються електричні заряди, завдяки яким вони будуть відштовхуватися один від одного, не виростаючи в більші утворення, імовірно, тому в молекули присадок у великій кількості включаються полярні функціональні групи, наприклад, аміневі [30]. Вважається також, що депресори спільно з диспергаторами сприяють кристалізації і утворенню поляризованих дрібних кристалів [28]. За рахунок електростатичних сил відштовхування кристали додатково диспергуються і рівномірно розподіляються по всьому об'єму палива.

1.8.6. Протизносні присадки

Коли говорять про протизносні присадки до палив, то мають на увазі одну з двох проблем:

1. Зношення клапанів в двигунах, що працюють на неетелованому бензині. При переході на бензини, що не містить свинець, власники автомобільної техніки зіткнулися з підвищеним зносом клапанів, виготовлених з м'якої сталі, які встановлювалися на двигунах старих моделей. Зношення клапанів призводив до зменшення компресії в циліндрі і, відповідно, втрати потужності, перевитрати палива, підвищення токсичності відпрацьованих газів. Однак в нових двигунах проблема зносу не так актуальна, тому протизносні присадки для них не потрібні [34].

2. Зношення деталей паливної апаратури глибокогідроочищених дизельних і реактивних палив. Це актуально у зв'язку з розробкою глибокогідроочищених реактивних палив Т-6і Т-8В, а також з різким зниженням концентрації сірки в дизельних паливах. Багато сірковмісних сполуки, що містяться в паливах, переважно сульфіді і бензотіофени, характеризуються досить високими протизносними властивостями. Тому з їх видаленням мастильні властивості палив істотно погіршуються.

Принцип дії протизносних присадок полягає в створенні міцної трибохімічної плівки на поверхні, що захищає. Плівка складається з продуктів механохімічних перетворень присадки на поверхні металу. Спосіб її формування залежить від режиму тертя. При рідкому режимі цілком достатній ефективності адсорбції (фізична адсорбція, хемосорбція) присадка поліпшує змащувальні властивості палива. У режимі граничного тертя шар змащувальної рідини постійно порушується і виникає загроза схоплювання поверхонь, що труться. При мікросхоплюваннях оголюється так звана ювенільна поверхня, що володіє високою вільною енергією і відповідно каталітичною активністю. На цій поверхні змащувальний матеріал зазнає істотних хімічних зміни, і утворюється шар принципово нової речовини, що складається з продуктів перетворення палива, присадки і металу пари, що треться, яка володіє високою механічною стійкістю, а

при стиранні постійно відновлюється. У цьому випадку найбільш ефективні присадки, що містять активні полярні групи.

1.8.7. Миючі присадки для дизельних палив

Дизельні палива, одержувані за існуючими в даний час технологіям, не можуть забезпечити чистоту паливної системи двигуна в процесі його експлуатації. Навіть незначної кількості відкладень в системі подачі палива може порушити роботу двигуна і зробити її неефективною і неекономічною [35].

Для поліпшення експлуатаційних властивостей і екологічних показників дизельних палив застосовуються багатофункціональні миючі присадки. Ці присадки здатні поліпшити якість палив одночасно за кількома показниками [36]. Застосування багатофункціональних миючих присадок дозволяє знизити витрату палива на 3-5%, зменшити токсичність вихлопних газів на 10-15% і, як наслідок, продовжити ресурс каталізаторів і сажевих фільтрів автомобіля, знижуючи ризик дорогого ремонту при виході їх з ладу [35]. Однак, головне завдання, яке покладається на цей тип присадок – запобігання утворенню відкладень на розпилювальних форсунках дизельних двигунів і забезпечення рівномірної подачі палива. Відкладення в дизельних двигунах за своїм складом і властивостями близькі до відкладень в бензинових двигунах, проте їх утворення більш небезпечно, ніж у бензинових ДВЗ, так як порушує роботу всієї паливної системи високого тиску [37].

Велика частина випускаються в даний час дизельних автомобілів оснащена системою впорскування Common-rail (CRDi), це так звані «рампові дизелі». Встановлено, що миючі присадки ефективніше в автомобілях, оснащених системою уприскування CRDi. Особливістю таких двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) є наступне:

— подача палива в трубопровід (в «рампу» під тиском до 2500 атм (в звичайному двигуні - 100 - 400 атм.);

— впорскування палива в камеру згоряння двома порціями: мала забезпечує початок згоряння, основна – горіння всього заряду, що дає більш плавне горіння палива і його економію до 20%.

У якості миючого компоненту таких присадок використовують циклічні аміни на основі алкенілсукцінімідів різної будови з молекулярною масою алкільного радикала більше 1000 [38]. Одним їм з найважливіших властивостей похідних циклічних амінів, які дозволяють використовувати їх в складі миючих присадок до ДП, є їх висока термічна стабільність до 300 °С. У якості розчинників, як правило, використовуються легкі вуглеводневі фракції, які добре розчиняють активні компоненти присадки і, в подальшому, забезпечують простоту дозування [30].

Миючі присадки, як правило, представляють собою пакет присадок, до складу яких входять: активний компонент (термостійке ПАР), інгібітор корозії, деємульгатор, антиоксидант, антипінних добавка і при необхідності: модифікатор тертя, протизносні присадка і розчинник. Основний показник ефективності, за яким оцінюють роботу миючих присадок в дизельному двигуні – коефіцієнт закоксованості паливних форсунок.

Механізм дії миючих присадок, як і будь-якої поверхнево-активної речовини, полягає в сорбції молекул гідрофільної частиною на забрудненій поверхні, при цьому в паливо «звернені» олеофіліні (полярні) частини молекули. Можливий також варіант диспергування забруднення з металевої поверхні [9].

Асортимент багатофункціональних миючих присадок до ДП невеликий і в основному представлений імпортними присадками таких фірм, як BASF (Keropur DP 4510C, Keropur DP серії 5000), Afton Chemical (Hitec 4661, 4669, 4678), InnoSpec (OCTIMISE G2003) [30].

Висновки до розділу 1. Для поліпшення показників палив до них додають спеціальні присадки. Добавка незначної кількості цих речовин в паливі усуває окремі його недоліки та підвищує природні показники нафтопродуктів. Так, у дизельному паливі присадки проявляють властивості модифікаторів запалення та модифікаторів горіння, антикорозійні й миючі властивості, а також є присадками для експлуатації палив за низьких температур.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Під час проведення дослідження даної роботи було використано такі об'єкти, а саме:

- паливо дизельне марки ДП-Л-Євро5-B0;
- присадка депресорно-диспергуюча Rachen-DCFI-2;
- метилові естери на основі соняшникові олії;
- етилові естери на основі соняшnikової олії.

Паливо дизельне та депресорно-диспергуюча присадка були взяті у випробувальній лабораторії у місті Києві ТОВ «Глобус-Петролеум».

Біодизель було синтезовано у Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Методика його одержання описана нижче.

2.1.1. Паливо дизельне ДП-Л-Євро5-B0

Паливо дизельне призначене для дизельних двигунів внутрішнього згорання з займанням паливо-повітряної суміші від стиснення.

Якість палива відповідає:

- вимоги технічного регламенту Митного союзу ТР ТС 013/2010 «Про вимоги до автомобільного та авіаційного бензину, дизельного і суднового палива, палива для реактивних двигунів і мазуту» щодо екологічного класу К5.
- вимогам європейського стандарту EN 590 «Палива для двигунів внутрішнього згорання. Паливо дизельне. Технічні вимоги і методи випробувань».

Для експлуатації в умовах помірного клімату відповідає наступним вимогам: ДТ-Л-К5, Сорт С – гранична температура фільтрування не вище мінус 5 °С. Дане паливо містить змащувальну присадку, а металовмісні присадки відсутні.

Технічні вимоги і норми для дизельного палива наведені у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Окремі показники дизельного палива

Показник	Фактичне значення	Одиниці вимірювання
Густина при 15 °С	825,7	кг/м ³
Температура спалаху в закритому тиглі	68	°С
Вміст сірки	8,0	мг/кг
Гранична температура замерзання	Мінус 6	°С
Кінематична в'язкість при 40 °С	2,57	мм ² /с

Дані результати перенесено з паспорту якості №1363, від 23.09.2019 року ВАТ «Мозирський нафтопереробний завод», Республіка Білорусь, Гомельська обл.

2.1.2. Депресорно-диспергуюча присадка Rachen DCFI-2

Rachen DCFI-2 являє собою присадку до середніх нафтових дистилатів, що запобігає осадженню парафінів, і тим самим поліпшує текучість в низьких температурах. Ця присадка є депресантом типу WAFI. Завдяки спеціально підібраним компонентам, що знижують температуру блоку холодного фільтра (CFPP), а саме температуру, при якій можуть виникнути перебої в подачі палива до двигуна, в системах живлення, які оснащені сітковим фільтром. Rachen DCFI-2

рідина бурштинового кольору. Фізико-хімічні властивості даної присадки наведені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2.

Фізико-хімічні властивості депресорно-диспергуючої присадки
Pachem DCFI-2

Параметр	Значення	Одиниці вимірювання
Густина	870-910	кг/м ³
Температура спалаху в закритому тиглі	Більше 23	°C
Температура самозаймання	Вище 230	°C
Температура замерзання	Не менше мінус 30	°C
Кінематична в'язкість при 40 °C	Менше 7	мм ² /с

2.1.3. Метиллові та етилові естери соняшникової олії

Метиллові та етилові естери соняшникової олії, що використовувались у даній дипломній роботі відповідають вимогам «ДСТУ 6081:2009 Паливо моторне. Естери метиллові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів» та «ДСТУ 7178:2010 Паливо альтернативне. Естери етилові жирних кислот олій та жирів для дизельних двигунів». Значення окремих показників наведено нижче.

Густину вимірювали з використанням ареометрів згідно з ГОСТ 3900. Густина метилових естерів соняшникової олії при температурі 15 °C та 20 °C становила відповідно 884,1 кг/м³ та 880,8 кг/м³ відповідно. Густина етилових естерів соняшникової олії при температурі 15 °C та 20 °C становила відповідно 878,7 кг/м³ та 875,5 кг/м³ відповідно.

Кінематичну в'язкість визначали за допомогою капілярного скляного віскозиметра типу ВПЖ-2 за ДСТУ ГОСТ 33. Кінематична в'язкість метилових естерів дорівнює 4,301 мм²/с, а етилових 4,407 мм²/с.

Граничну температуру фільтрованості за ГОСТ 22254 та ДСТУ EN 116.

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Методика синтезу біодизелю

Біодизельне паливо є сумішшю естерів жирних кислот на основі нижчих спиртів. Технологія одержання біодизелю являє собою переестерифікацію тригліцеридів рослинних олій чи тваринних жирів за участю метанолу або етанолу з утворенням естерів та гліцерину.

Переестерифікацією тригліцеридів називають реакції обміну структурних елементів (гліцерину і жирних кислот). Виділяють 4 способи проведення процесу переестерифікації жирів:

1. міжмолекулярна переестерифікація, яка перебігає за рахунок обміну замісників жирних кислот між різними молекулами тригліцеридів;
2. внутрішньомолекулярна переестерифікація, що перебігає за рахунок переміщення замісників жирних кислот всередині молекули тригліцериду з α - в β -положення і навпаки, тощо;
3. алкоголіз – процес переестерифікації тригліцеридів, що перебігає шляхом обміну замісників між гліцеридовим залишком та спиртом;
4. ацидоліз – процес переестерифікації тригліцеридів при якому відбувається обмін між замісниками тригліцериду і кислоти [39].

При проведенні переестерифікації рослинних олій методом алкоголізу тригліцерид реагує зі спиртом у присутності лужного або кислотного каталізатора з утворенням суміші естерів жирних кислот і гліцерину (рис.2.1).

За стехіометричною реакцією на 1 молекулу тригліцериду необхідно 3 молекули спирту. Надлишок спирту сприяє більш повному завершенню процесу переестерифікації, збільшення виходу естерів та створення умов для кращого їх відділення від гліцерину.

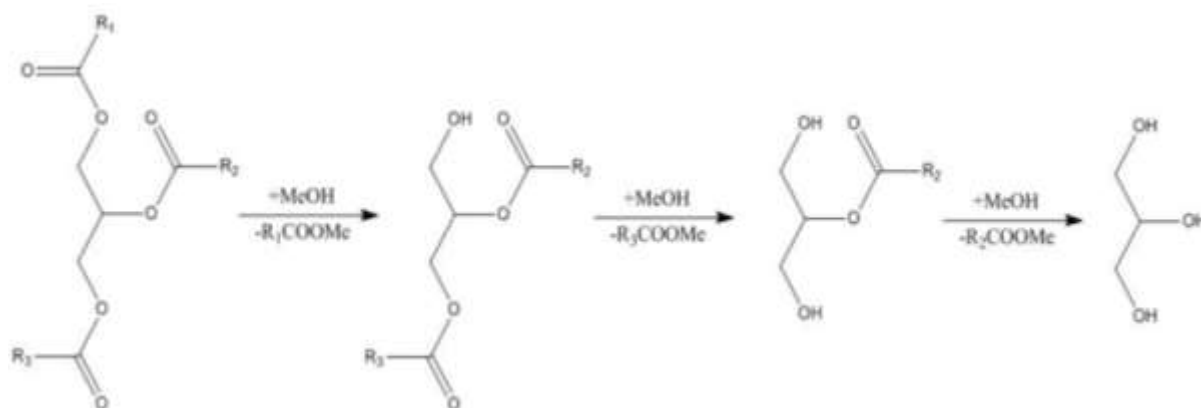


Рис. 2.1 Реакція переестерифікації олії чи жирів за участю метилового спирту, де R₁, R₂, R₃ – алкільний залишок жирних кислот.

Реакцію за участю кислотного каталізатора необхідно проводити при підвищеній температурі, яка близька до температури кипіння спирту. Для цього використовують сильні кислоти, які є корозійно агресивними та можуть призвести до побічних реакцій утворення естерів зі спиртів з виділенням води. До переваг даного каталізатора можна віднести те, що він вступає у реакції як переестерифікації, так і у реакцію естерифікації жирних кислот.

Лужний каталізатор використовується для олій з не високим значенням кислотного числа. У присутності цього каталізатора реакція перебігає швидше та у більш м'яких умовах, на відміну від реакції на кислотному каталізаторі. Недоліком даного каталізатора є те, що він має високу чутливість до води, яка у свою чергу омилює тригліцериди до мил лужних металів та жирних кислот. Останні впливають на вихід продукту – естерів жирних кислот та на втрату каталізатора.

Перед початком роботи за формулою (2.1) необхідно розрахувати кількість калій гідроксиду, що піде на переестерифікацію 1000 г олії:

$$m_{KOH} = 0,02 \cdot 1000 + KЧ \cdot \frac{1000}{1000}, \quad (2.1)$$

де КЧ – кислотне число олії; 1000 – маса олії.

Розрахувати за формулою (2.2) кількість метилового спирту, який піде на реакцію при застосуванні 2х кратного надлишку спирту

$$m_{MeOH} = \frac{2 \cdot 3 \cdot M(MeOH) \cdot 1000}{M(олії)}, \quad (2.2)$$

де 2 – кратність надлишку спирту; 3 – молярне співвідношення між спиртом та олією у реакції; $M(MeOH)$ – молярна маса метилового спирту; 1000 – маса олії; $M(олії)$ – молярна маса олії (середнє значення 890 г/моль) [40].

Порядок виконання роботи

За допомогою пінцету внести у круглодонну колбу на 2 л необхідну кількість калій гідроксиду, обережно влити розраховану кількість метилового або етилового спирту (6 моль спирту на 1 моль олії). Колбу щільно закрити пробкою, обережно перемішати під витяжною шафою до повного розчинення. Після цього додати у колбу 1 л соняшникової нерафінованої олії та кипілки, для рівномірного кипіння.

До колби з одержаною метанольною сумішшю приєднуємо зворотній холодильник, ставимо її у водяну баню та включаємо мішалку. Схема установки представлена на рис. 2.2. Температуру бані визначаємо за допомогою термометра. Процес кипіння суміші проводимо протягом 1 години спостерігаючи за тим, щоб реакційна суміш завжди кипіла. Після 1 години виключаємо електроплитку, вважаючи реакцію завершеною, виймаємо реакційну суміш та даємо охолонути.

Для етанольної суміші нагрівання суміші не потрібно проводити, так як реакція перебігає при температурі не вище ніж 20 °С. Тому колбу з реакційною сумішшю встановлюємо на магнітну мішалку, та перемішуємо на середніх обертах

200-500 об/хв. Як і у випадку з метанолом процес перемішування проводимо протягом 1 години.

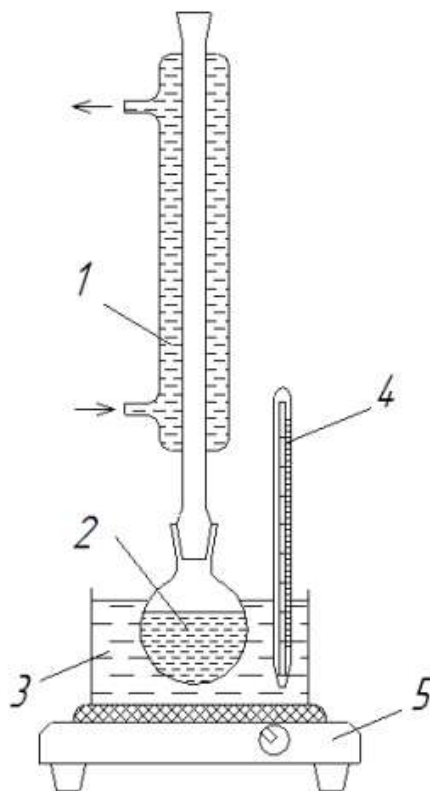


Рис. 2.2. Лабораторна установка для метанольної переестерифікації: 1 – водяний холодильник Лібіха, 2 – реакційна колба, 3 – масляна баня, 4 – термометр, 5 – електрична плитка.

Поки реакційна суміш охолоджується паралельно необхідно зібрати ділильну воронку. Для цього необхідно змастити шліфи ділильної воронки за допомогою вакуумного мастила та перевірити її на герметичність. Після чого закріпити її на штативі.

Охолоджену реакційну суміш обережно перелити у ділильну воронку, так щоб рідина не потрапила на відкриті ділянки шкіри. Ділильну воронку залишити на 24 години до повного розділення суміші, яка має розділитися на два шари, а саме на верхній, який має світло-жовте забарвлення (естеровий) та нижній – темно-коричневий (гліцериновий) (рис.2.3).



а)



б)

Рис. 2.3. Розділення шарів на верхній естеровий та нижній гліцериновий
(а – метаноловий та б – етаноловий)

Наступного дня проводимо розділення цих шарів. Для цього необхідно відкрити кран воронки та злити гліцериновий шар, пам'ятаючи про те, що між гліцериновим та естеровим шарами є різка зміна в'язкості, яка може призвести до більш швидшого стікання суміші.

Після цього у попередньо зважену посудину необхідно вмістити естеровий шар шляхом переливання з ділильної воронки. Зважуємо ємності з одержаними гліцериновим та естеровим шарами та розраховуємо їх масу.

Далі за формулами 2.3 та 2.4 розраховуємо ефективність переестерифікації за виходом естерового шару $W_{ЕШ}$ та виходом естерів:

$$W_{ЕШ} = \frac{m_{ЕШ}}{m_{олії}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де $m_{ЕШ}$ - маса естерового шару, г ; $m_{олії}$ - маса олії, г.

$$W_{Естерів} = \frac{m_{ЕШ} \cdot 0.95}{m_{олії}} \cdot 1,005 \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

де $m_{ЕШ}$ - маса естерового шару, г; 0,95 – теоретичний вміст метилових естерів у естеровому шарі; $m_{олії}$ - маса олії, г; 1,005 – коефіцієнт перерахунку максимальної кількості метилових естерів на 1 г олії.

Верхній естеровий шар не є чистим продуктом, адже містить у своєму складі домішки, що не осіли у гліцериновому. Тому необхідно зробити процес очищення. У даному випадку процес очищення проводимо за допомогою промивання гарячою водою.

Для цього необхідно злити у колбу одержаний естеровий шар, помістити кипілки та залити його окропом. Потім перемішуємо суміш за допомогою магнітної мішалки протягом 10 хв. Утворену емульсію вливаємо у ділильну воронку, де спостерігаємо її розшарування на два шари (рис. 2.4). Нижній мутний шар зливаємо, а для верхнього проводимо повторне очищення за допомогою гарячої води. Процес очищення проводимо до тих пір, поки нижній шар не буде мати прозорого забарвлення.

Верхній шар зливаємо у посуд для продуктів та проводимо його сушіння за допомогою сульфату натрію (Na_2SO_4) у кількості 10% мас. від одержаної кількості естерів. Через одну добу після осушування необхідно відфільтрувати одержані естери за допомогою фільтрувального паперу. Вміст метилових та етилових естерів відповідає відповідно до вимогам «ДСТУ 6081:2009 Паливо моторне. Естери метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів» та «ДСТУ 7178:2010

Паливо альтернативне. Естери етилові жирних кислот олій та жирів для дизельних двигунів».



Рис. 2.4. Розділення естерового шару після першої очищення за допомогою гарячої води

2.2.2. Метод визначення густини

Визначення густини чистих палив проводились відповідно до ГОСТ 3900 [41]. Суть методу полягає у зануренні ареометру у випробувальний продукт, визначення показника за шкалою ареометру при температурі випробування і перерахунку результату на густину при 15 °С. Ареометри, які використовувались у даній роботі відкалібровані та мають відповідні сертифікати. Для визначення густини у циліндр для ареометрів наливаємо випробувальне паливо, уникаючи утворення пазирів повітря. Чистий та сухий ареометр обережно опускаємо у

циліндр зі зразком, не допускаючи змочування верхньої частини стержня ареометру. Коли ареометр устаткувався, відраховуємо показники по верхньому краю меніска, при цьому очі знаходяться на одному рівні з меніском (рис. 2.5). Результати ареометру відповідають густині продукту при температурі випробування. Перерахунок результатів проводимо відповідно до вимог ГОСТ 3900.

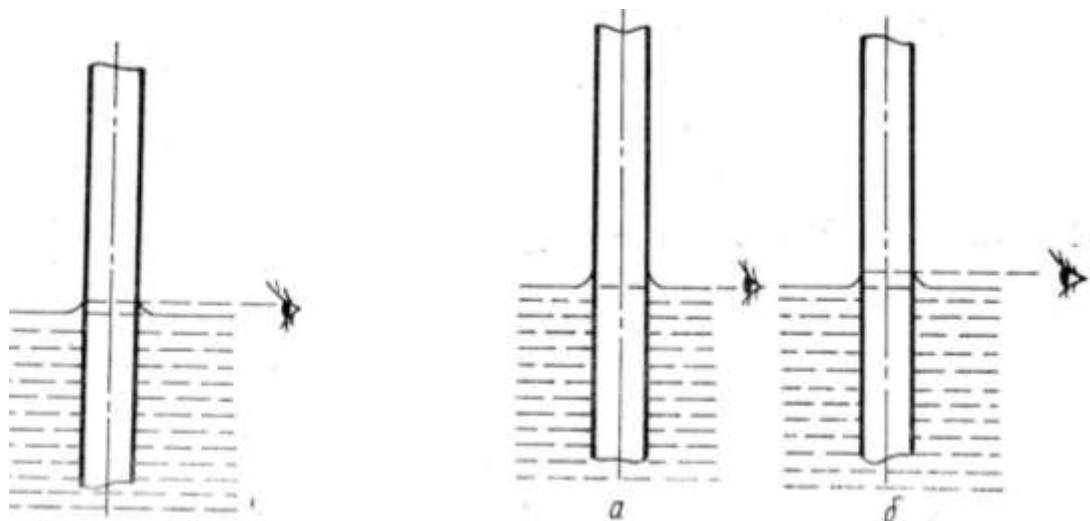


Рис. 2.5. Рівень очей для визначення густини

2.2.3. Метод визначення кінематичної в'язкості чистих продуктів

Кінематична в'язкість об'єктів дипломної роботи визначалась за ГОСТ 33-2000 [42]. Цей стандарт установлює метод визначення кінематичної в'язкості нафтопродуктів, прозорих та непрозорих рідин визначенням часу стікання певного об'єму рідини під дією сили тяжіння через калібрований капілярний віскозиметр.

Метод визначення кінематичної в'язкості проводимо у такому порядку. Включаємо термостат та очікуємо вихід бані на задану температуру (40 °C). При досягненні заданої температури чистий, сухий віскозиметр (рис.2.6.) заповнюємо досліджуваним зразком. Для цього опускаємо кінець коліна 1 з капіляром в пробу. Отвір 2 віскозиметра затискаємо гумовою грушою, а вільний отвір другого коліна закриваємо пальцем та засмоктуємо зразок у віскозиметр до мітки M_1 .

Встановлюємо заповнений віскозиметр в нагріту баню термостату і витримуємо у бані мінімум 15 хв, до тих пір, поки він не прогріється до температури випробування.

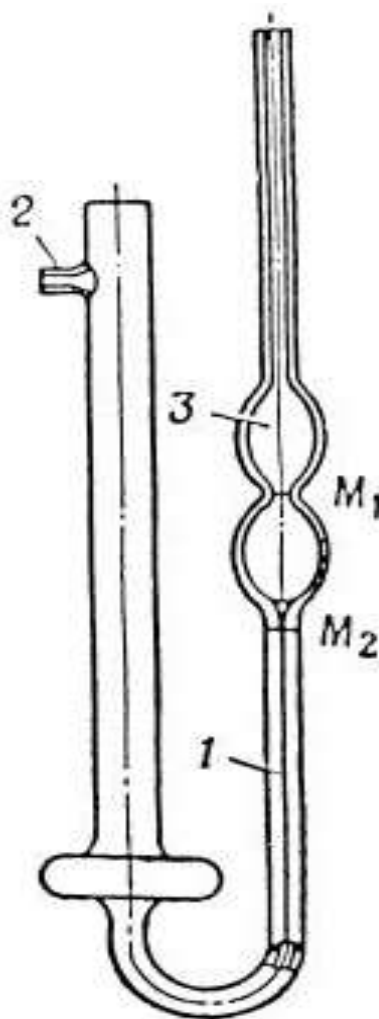


Рис. 2.6. Віскозиметр типу ВПЖ-2

Після того, як зразок досяг температурної рівноваги, доводимо об'єм зразку до $1/3$ верхнього резервуару 3. При вільному стіканні зразку, секундоміром визначаємо з точністю до 0,1 с час, необхідний для переміщення меніску від мітки M_1 до мітки M_2 . Час стікання рідини повинен бути не менше 200 с. Проводимо повторне визначення часу стікання зразку. Якщо два вимірювання збігаються з

установленою величиною, то розраховуємо середнє арифметичне цих двох результатів.

Кінематичну в'язкість ν , мм²/с, розраховуємо за формулою:

$$\nu = Ct, \quad (2.5)$$

де C – калібрована постійна віскозиметру, мм²/с²; t – середнє арифметичне значення часу стікання, с.

2.2.4. Метод визначення гранична температура фільтруємості дизельного палива

Однією з основних проблем при експлуатації дизельного палива у холодний період є погіршення його низькотемпературних властивостей. Основними низькотемпературними властивостями дизельних палив є:

- Температура застигання – температура, при якій паливо втрачає свою рухливість;
- Температура помутніння – температура, при якій у паливі починають випадати парафіни;
- Гранична температура фільтруємості (ГТФ) – найнижча температура, при якій паливо після охолодження у певних умовах здатне проходити через фільтрувальний пристрій з установленою швидкістю.

Гранична температура фільтруємості – це саме та температура, при якій паливо після охолодження у певних умовах поки не застигло, але уже не здатне прокачуватися по паливній системі. Тому саме ГТФ є основним параметром, який нормалізується у вимогах стандарту ДСТУ 7688-2015 відносно використання дизельних палив в залежності від кліматичних умов.

У відповідності до вимог про сезонне використання дизельного палива на території України до граничної температури фільтруємості, з 1 листопада по 31 березня, необхідно використовувати дизель з ПТФ не нижче «мінус 5». Тому

враховуючи сезонність ринку дизельного палива на території України, велику кількість залишків «літнього» палива, а також деяку невідповідність постачальників у заявлених ними характеристик палива, необхідно приділяти особливу увагу низькотемпературним властивостям дизельного палива.

В Україні ГТФ визначається відповідно до ГОСТ 22254 [43] та ДСТУ EN 116:2012 [44]. Цей стандарт поширюється на паливні дистилати, які призначенні для використання у дизельних двигунах, враховуючи ті, що мають у своєму складі присади, які підвищують їхні низькотемпературні властивості.

Суть методу полягає у тому, що частину палива поступово охолоджують за певних умов, пропускають його при зниженні температури на кожний 1 °C через фільтрувальну касету в піпетку при постійному вакуумі і фіксують кінцеву температуру, при якій паливо не проходить фільтр зі швидкістю менше ніж за 60 секунд, або коли паливо вже не буде повністю стікати у випробувальну місткість раніше, ніж відбудеться охолодження на 1 °C.

У роботі використовувалось автоматичне апарат NewLab 200 SA - Lin-Tech (рис.2.7).

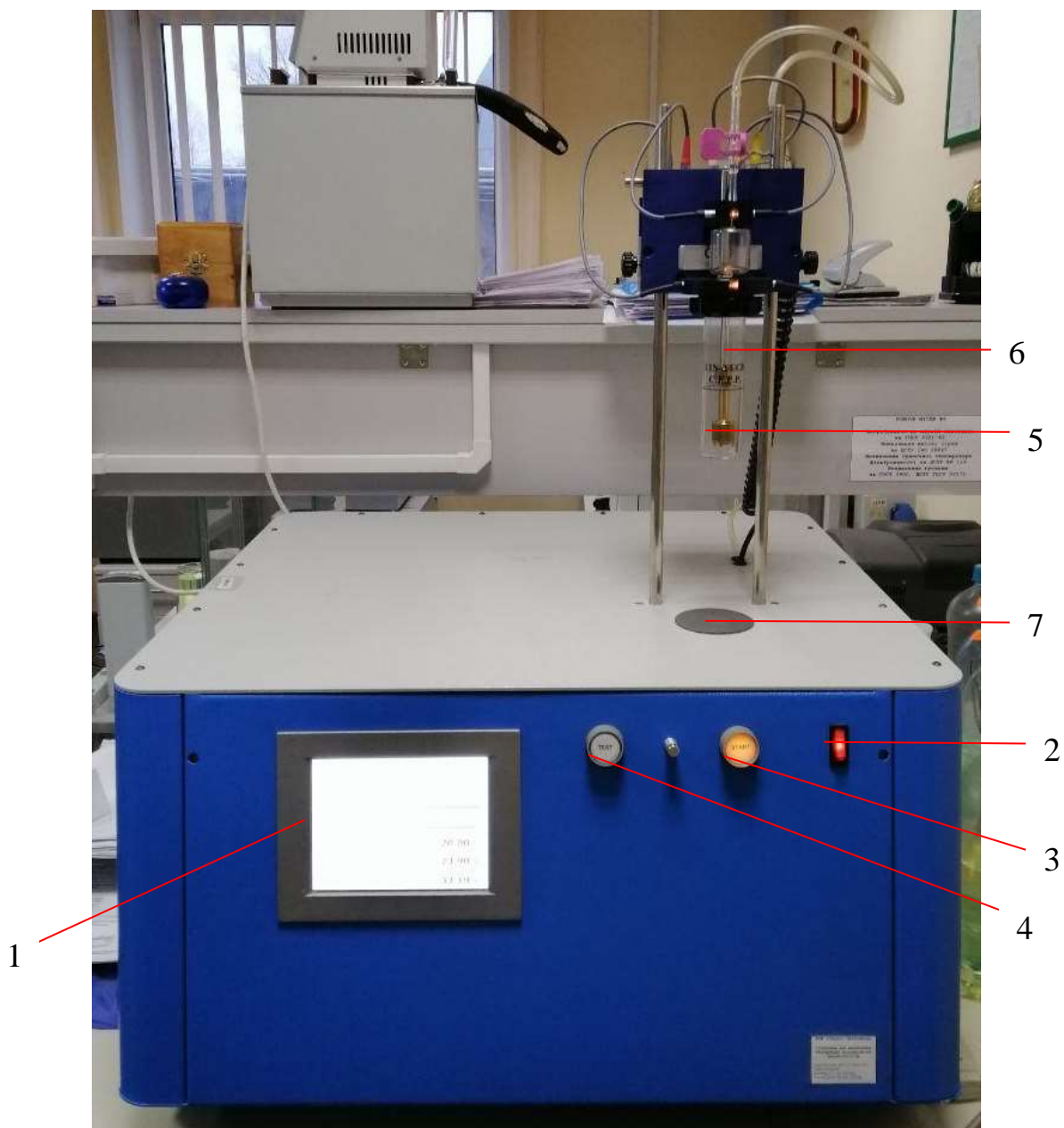


Рис. 2.7. Автоматичний апарат NewLab 200 SA. 1 – Панель управління, 2 – кнопка ВКЛ/ВИКЛ, 3 – кнопка START, 4 – кнопка TEST, 5 – фільтр, 6 – вимірювальний стаканчик, 7 – баня.

Для визначення граничної температури фільтруємості необхідно пробу палива, що буде випробовуватися, фільтруємо через сухий паперовий фільтр (біла стрічка) за температури 15 °С. Металевий фільтр розбираємо та промиваємо н-гептаном всі його деталі та термометр.

У випробувальний стаканчик профільтруємо досліджуване паливо, до мітки, що зображена на ньому, а саме 45 см³. Попередньо промитий металевий фільтр встановлюємо на скляну піпетку та за допомогою зажиму прикріплюємо стаканчик зі зразком, таким чином щоб нижній край фільтрувального пристрою лежав на дні випробувальної місткості, а термометр установлюємо таким чином, щоб нижній його кінець був на відстані 1,5 мм від дна стаканчика .

Вмикаємо апарат натисненням червоного вимикача на панелі та вакуум натисненням кнопки «Pump» на боковій панелі. У меню Analysis Parameters вводимо назву проби, методику роботи, задаємо параметри при яких буде проводитися дослідження та натискаємо клавішу START. При цьому не опускаємо аналітичну голову в баню. Після виходу бані на режим і звукового сигналу опускаємо зразок у баню і натискаємо клавішу TEST. Після чого прилад автоматично, за попередньо заданими параметрами, проводить дослідження.

Так як температура помутніння нам не відома, починаємо проводити випробування за температури зразку 10 °С. Оскільки аналізатор працює автоматично, очікуємо на завершення випробування, після чого результат з'являється на дисплеї. Результати дослідження визначення граничної температури фільтруємості наведено у розділі 3.

2.2.5. Методика приготування і змішання присадки

Під час експерименту використовувалась попередньо приготовлені зразки, а саме:

- чисте дизельне паливо (B0);
- чисте дизельне паливо (B0) + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки;
- чисте дизельне паливо (B0) + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки;
- 5%-й розчин метилових естери жирних кислот у дизельному паливі (B5M);

- 5%-й розчин метилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки (B5M);
- 5%-й розчин метилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки (B5M);
- 5%-й розчин етилових естери жирних кислот у дизельному паливі (B5E);
- 5%-й розчин етилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки (B5E);
- 5%-й розчин етилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки (B5E);
- 7%-й розчин метилових естери жирних кислот у дизельному паливі (B7M);
- 7%-й розчин метилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки (B7M);
- 7%-й розчин метилових естерів жирних кислот у дизельному паливі + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки (B7M);
- 7%-й розчин етилових естери жирних кислот у дизельному паливі (B7E);
- 7%-й розчин етилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки (B7E);
- 7%-й розчин етилових естери жирних кислот у дизельному паливі + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки (B7E);
- метилові естери жирних кислот (B100M);
- метилові естери жирних кислот (B100M) + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки;
- метилові естери жирних кислот (B100M) + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки;
- етилові естери жирних кислот (B100E);

- етилові естери жирних кислот (B100E) + 0,5 см³ 10%-го розчину присадки;
- етилові естери жирних кислот (B100E) + 1,0 см³ 10%-го розчину присадки.

Для приготування 5%-х розчинів було взято 95 см³ чистого нафтового дизельного палива та 5 см³ чистого біопалива, а саме метиловий чи етиловий естер. Для 7% - х розчинів необхідно взяти 93 см³ нафтового палива та 7 см³ біопалива.

Висновки до розділу 2

В даному розділі описано синтез біопалива на основі тригліцеридів соняшникової олії. Синтез проводили шляхом переестерифікації тригліцеридів метиловим та етиловим спиртами з подальшим відділенням гліцеринового шару, промивкою гарячою водою та сушкою з фільтацією, відповідно до вимог (ДСТУ 6081) та (ДСТУ 7178). Ці естери змішували з нафтовим дизельним паливом та присадкою Rachen DCFI-2. Проводили дослідження з граничної температури фільтруємості та інших властивостей за методами і методиками описаними вище. Отримані результати наводяться у розділі 3.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ПРИСАДКИ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З РІЗНИМ ВМІСТОМ БІОПАЛИВА

Результати всіх досліджень було проведено згідно з пунктом 2.4. метод визначення гранична температура фільтруємості дизельного палива.

3.1. Низькотемпературні властивості чистих палив

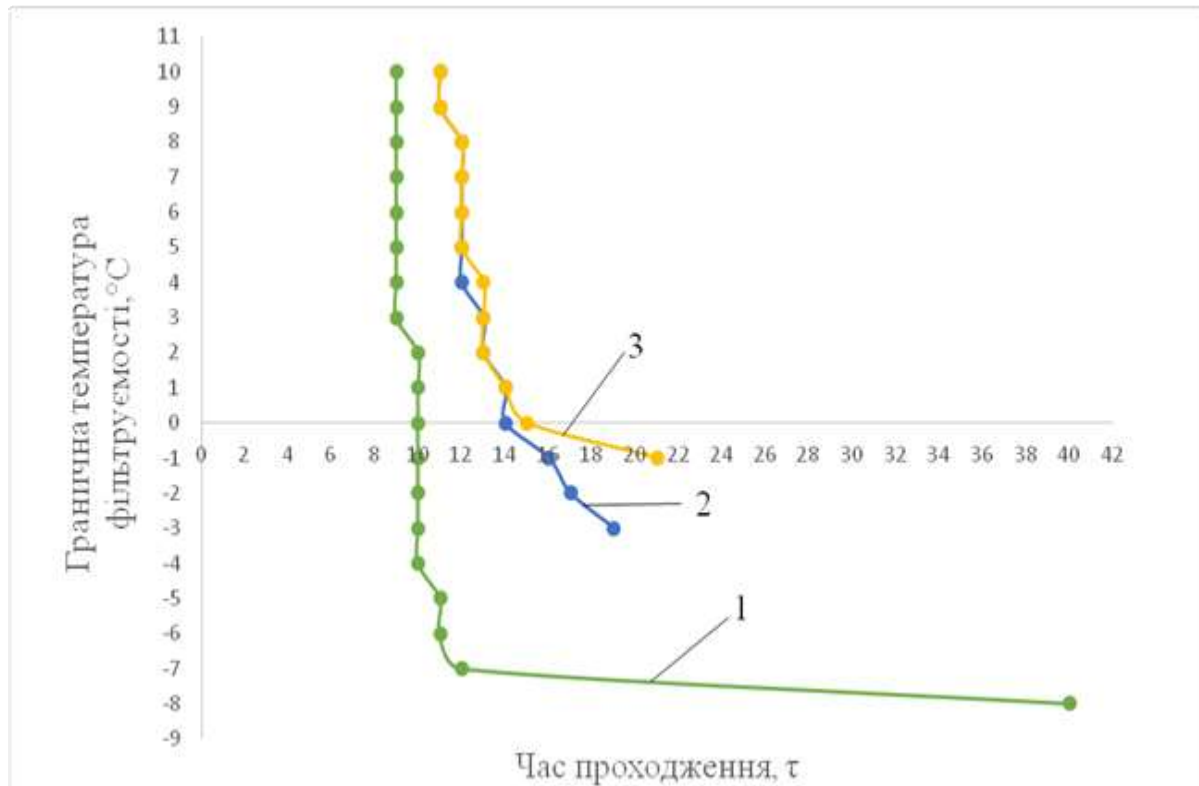


Рис. 3.1. Графік залежності ГТФ чистих палив від часу проходження через металевий фільтр, де 1 – дизельне паливо, 2 – етиловий естер соняшникової олії, 3 – метиловий естер соняшникової олії

З цього графіку слідує, що низькотемпературні властивості біопалива у порівнянні з традиційним нафтовим дизельним паливом мають деяку різницю, яка впливає на їх експлуатацію.

3.2. Низькотемпературні властивості суміші палив

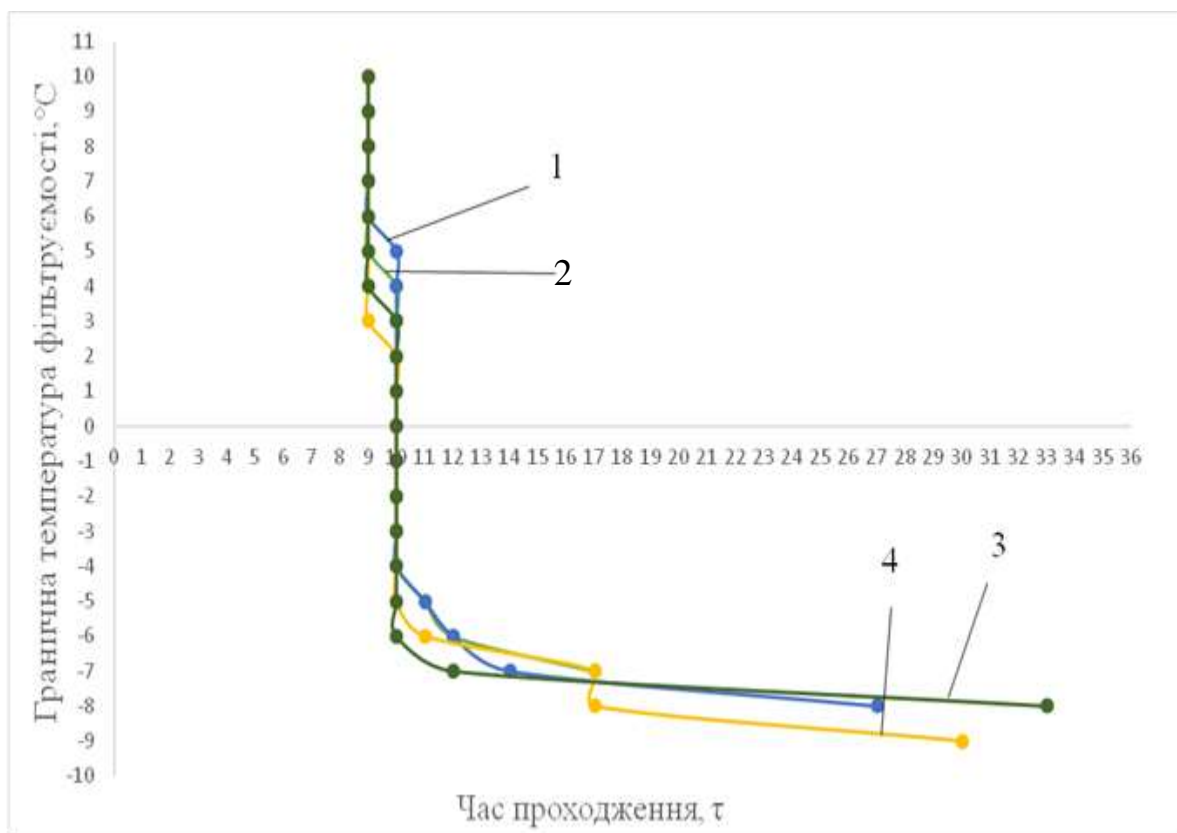


Рис. 3.2. Графік залежності ГТФ суміші палив від часу проходження через металевий фільтр, де 1 – суміш дизельного палива (95 см^3) та етилового естеру (5 см^3), 2 – суміш дизельного палива (95 см^3) та метилового естеру (5 см^3), 3 – суміш дизельного палива (93 см^3) та етилового естеру (7 см^3), 4 – суміш дизельного палива (93 см^3) та метилового естеру (7 см^3)

За результатами дослідження слідує, що біопалива не погіршують низькотемпературні властивості дизельного палива, та навіть дещо покращують (на 1°C у 7%-й суміші з метиловими естерами).

3.3. Низькотемпературні властивості чистих палив з додаванням присадки у кількості 0,05% об.

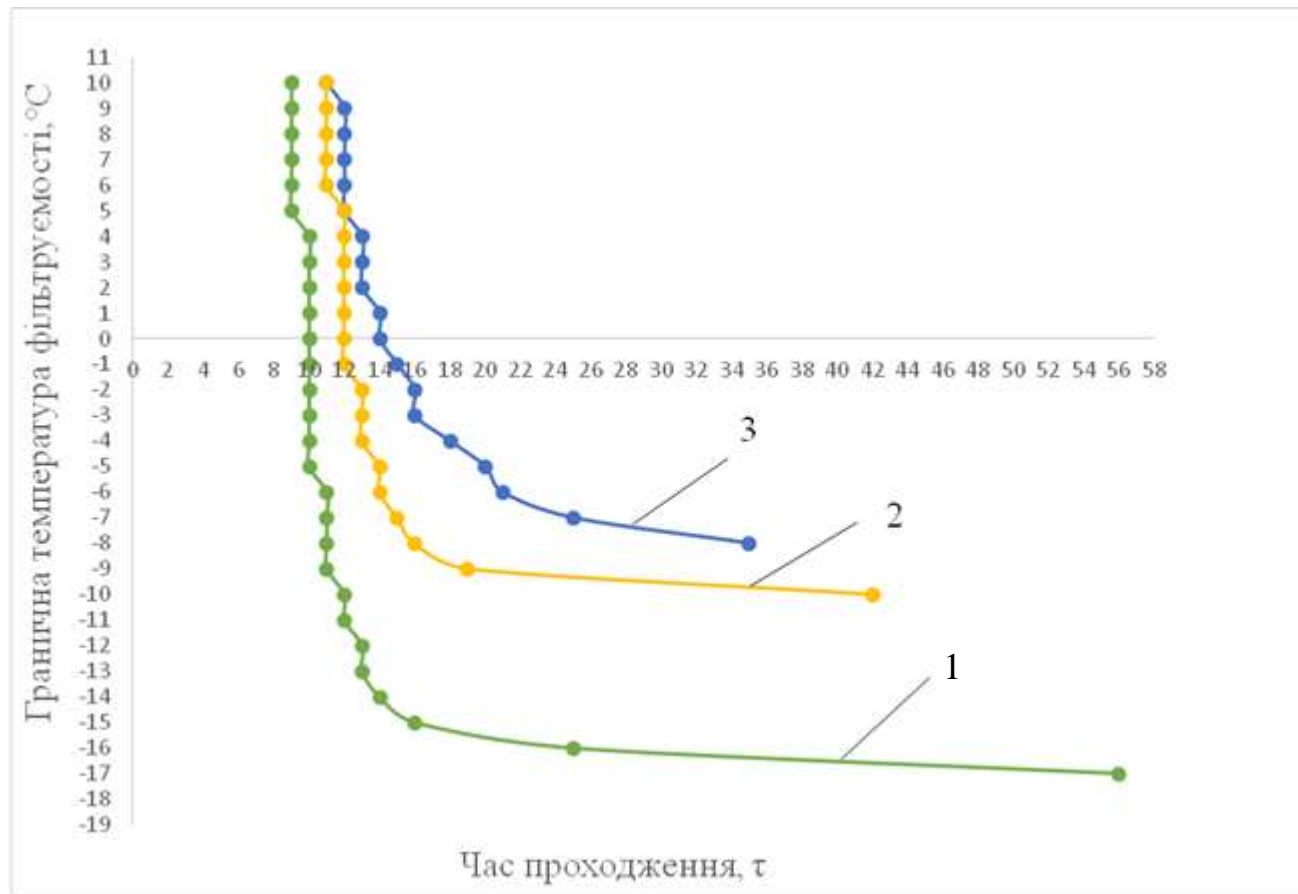


Рис. 3.3. Графік залежності ГТФ чистих палив від часу проходження через металевий фільтр з додаванням присадки у кількості 0,05% об., де 1 – дизельне паливо, 2 – метиловий естер соняшникової олії, 3 – етиловий естер соняшникової олії

З цього графіку слідує, що дана присадка у кількості 0,05% об. вплинула не лише на нафтове паливо, але і на біопаливо у порівнянні з початковими значеннями. Так, наприклад, ГТФ біопалива В100Е підвищилась на 5 °C, а біопалива В100М на 7 °C.

3.4. Низькотемпературні властивості суміші палив з додаванням присадки у кількості 0,05% об.

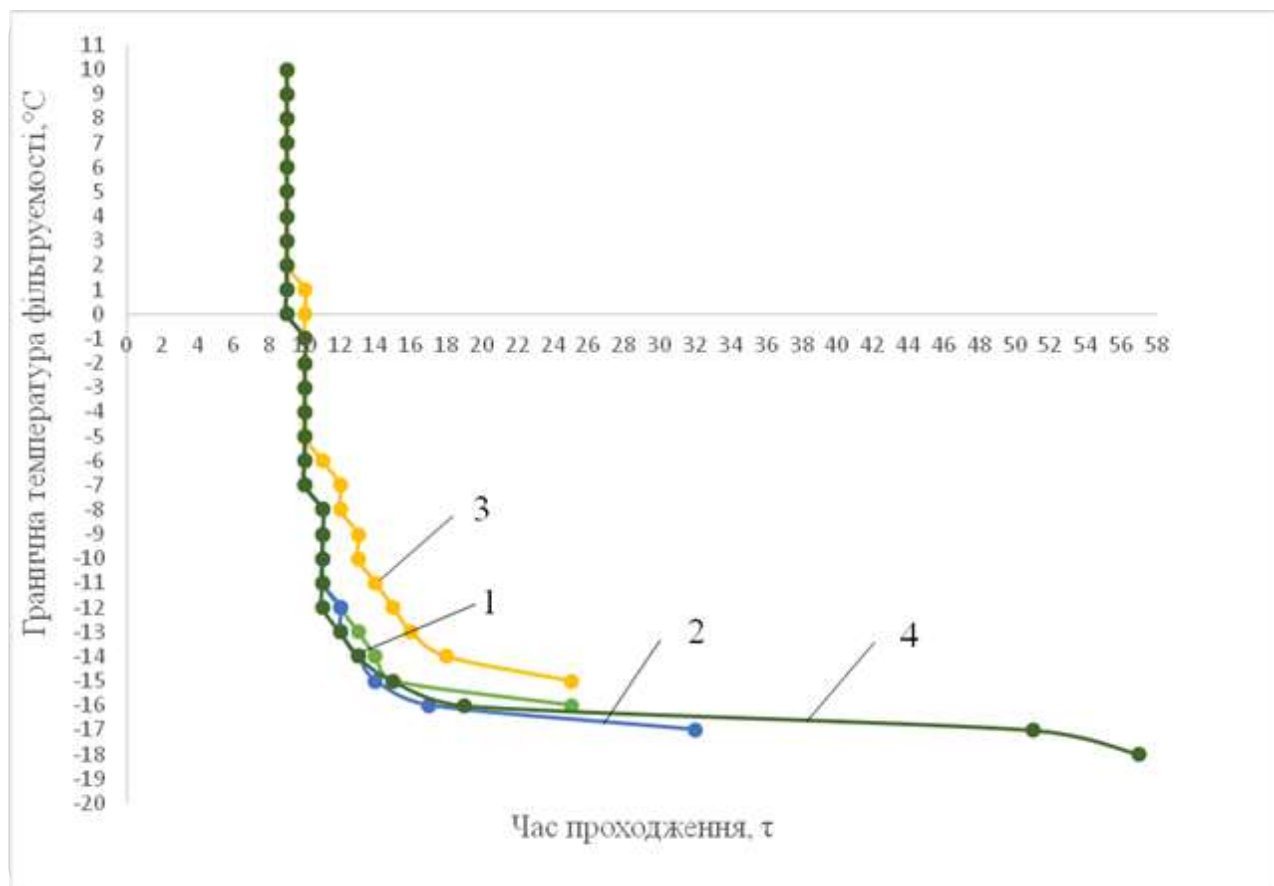


Рис. 3.4. Графік залежності ГТФ суміші палив від часу проходження через металевий фільтр з додаванням присадки у кількості 0,05% об., де 1 – суміш дизельного палива (95 см³) та метилового естеру (5 см³), 2 – суміш дизельного палива (95 см³) та етилового естеру (5 см³), 3 – суміш дизельного палива (93 см³) та метилового естеру (7 см³), 4 – суміш дизельного палива (93 см³) та етилового естеру (7 см³)

За результатами дослідження, які представлені на рис 3.4. можемо зробити висновок, що присадка у кількості 0,05 % не впливає на три зразки (B5E, B5M та B7E), а от у зразку B7M ГТФ= -15 °C, що в середньому на 3 °C менше порівняно з іншими зразками.

3.5. Низькотемпературні властивості чистих палив з додаванням присадки у кількості 0,1% об.

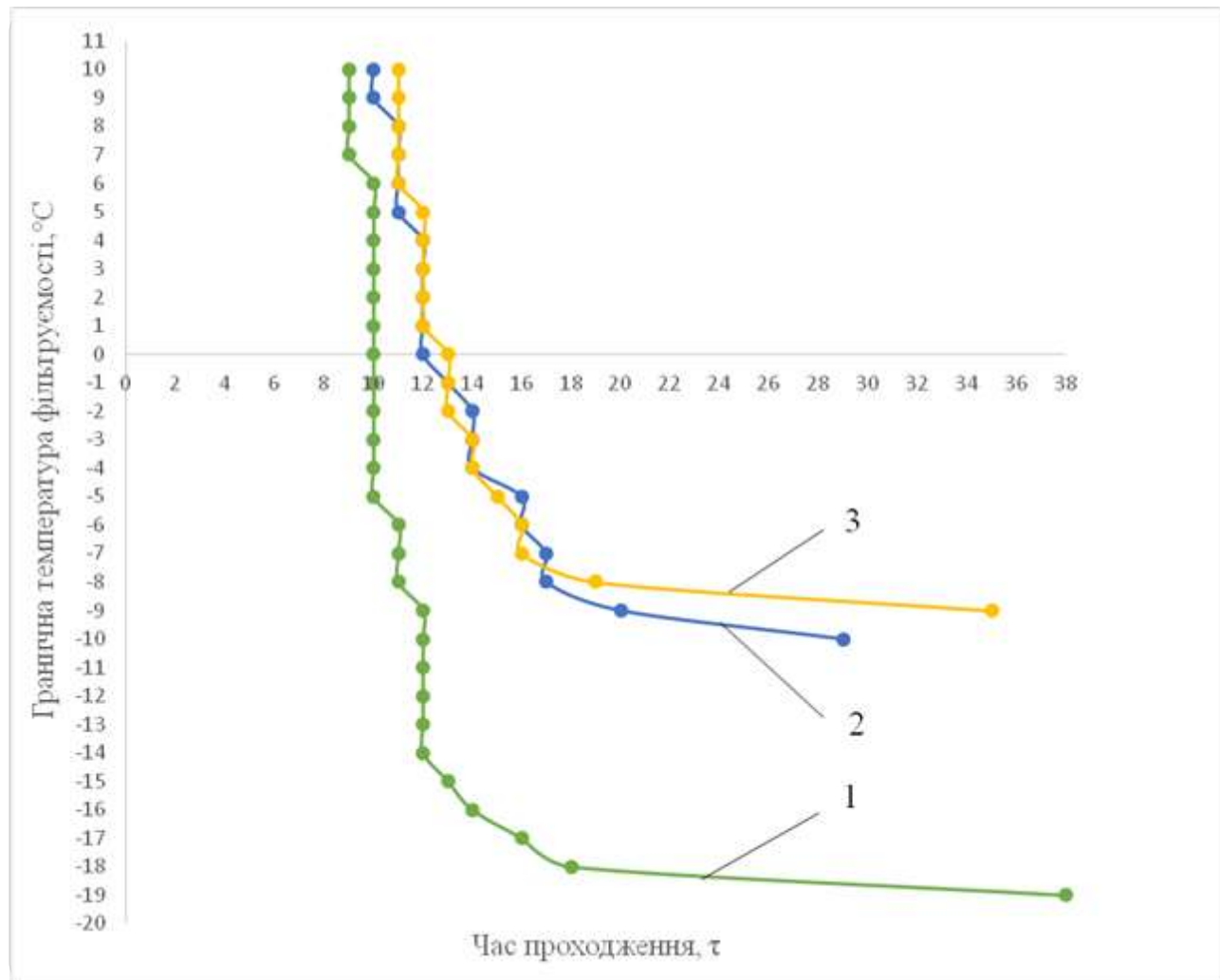


Рис. 3.5. Графік залежності ГТФ чистих палив від часу проходження через металевий фільтр з додаванням присадки у кількості 0,1% об., де 1 – дизельне паливо, 2 – етиловий естер соняшникової олії, 3 – метиловий естер соняшникової олії

За результатами дослідження можемо зробити висновок, що збільшення кількості присадки у 2 рази не дає суттєвих змін пониження низькотемпературних властивостей чистих палив.

3.6. Низькотемпературні властивості суміші палив з додаванням присадки у кількості 0,1% об.

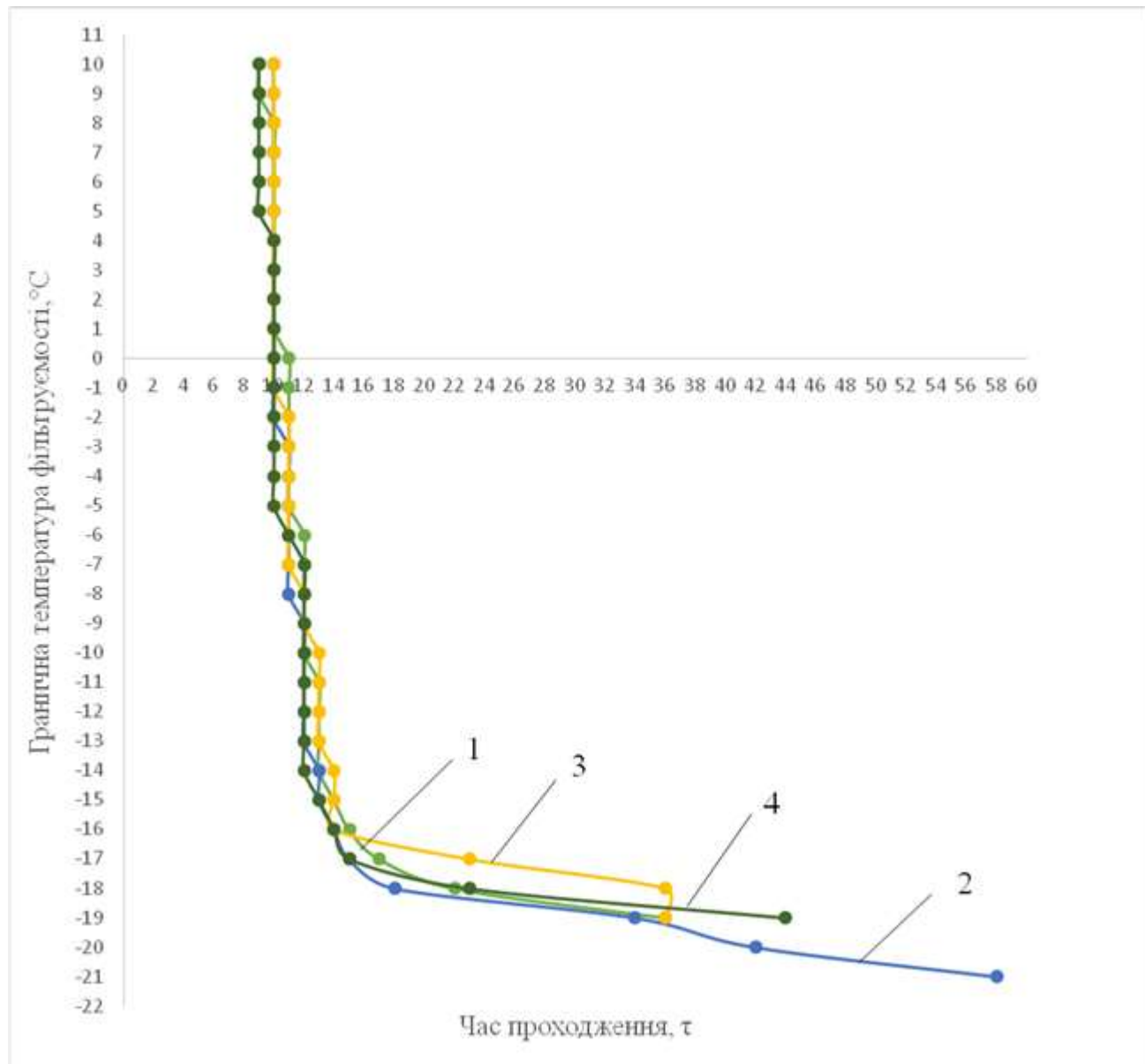


Рис. 3.6. Графік залежності ГТФ суміші палив від часу проходження через металевий фільтр з додаванням присадки у кількості 0,1% об., де 1 – суміш дизельного палива (95 см³) та метилового естеру (5 см³), 2 – суміш дизельного палива (95 см³) та етилового естеру (5 см³), 3 – суміш дизельного палива (93 см³) та метилового естеру (7 см³), 4 – суміш дизельного палива (93 см³) та етилового естеру (7 см³)

Аналізуючи залежності рис. 3.6 можна зауважити, що певній зміні пониження низькотемпературних властивостей найкраще піддався зразок В5Е, де 0,1% об. доданої присадки понизив ГТФ до мінус 21 °С, що відповідає вимогам ДСТУ 7688:2015 як зимове паливо.

Результати досліджень були узагальнені та наведені в табл. 3.1. та 3.2.

Таблиця 3.1

Результати дослідження граничної температури фільтруємості чистих палив

Об'єкт дослідження	Концентрація присадки, % об.	Гранична температура фільтруємості
Дизельне паливо (ДП)	-	мінус 8
Дизельне паливо (ДП)	0,05	мінус 18
Дизельне паливо (ДП)	0,1	мінус 19
Метиллові естери, що синтезовано зі соняшникової олії (В100М)	-	мінус 1
Метиллові естери, що синтезовано зі соняшникової олії (В100М)	0,05	мінус 8
Метиллові естери, що синтезовано зі соняшникової олії (В100М)	0,1	мінус 9
Етилові естери, що синтезовано зі соняшникової олії (В100Е)	-	мінус 3
Етилові естери, що синтезовано зі соняшникової олії (В100Е)	0,05	мінус 8
Етилові естери, що синтезовано зі соняшникової олії (В100Е)	0,1	мінус 10

Таблиця 3.2

Результати дослідження граничної температури фільтруємості суміші палив

Об'єкт дослідження	Концентрація присадки, % об.	Гранична температура фільтруємості
Дизельне паливо (ДП) + 5 % B100M	-	мінус 7
Дизельне паливо (ДП) + 5 % B100M	0,05	мінус 17
Дизельне паливо (ДП) + 5 % B100M	0,1	мінус 19
Дизельне паливо (ДП) + 5 % B100E	-	мінус 8
Дизельне паливо (ДП) + 5 % B100E	0,05	мінус 17
Дизельне паливо (ДП) + 5 % B100E	0,1	мінус 21
Дизельне паливо (ДП) + 7 % B100M	-	мінус 9
Дизельне паливо (ДП) + 7 % B100M	0,05	мінус 15
Дизельне паливо (ДП) + 7 % B100M	0,1	мінус 19
Дизельне паливо (ДП) + 7 % B100E	-	мінус 8
Дизельне паливо (ДП) + 7 % B100E	0,05	мінус 18
Дизельне паливо (ДП) + 7 % B100E	0,1	мінус 19

За результатами, наведеними у табл.3.1 та 3.2 можна відзначити, що депресорно-диспергуюча присадка добре впливає на нафтове дизельне паливо, порівняно з біопаливом за низьких температур. Це може бути зумовлено складом палива. Однак, присадку можна також використовувати і для біопалив, що будуть експлуатуватися в помірних температурних режимах.

Позитивний результат показала присадка у кількості 0,1 % об. у суміші нафтового дизельного палива з 5% метилових естерів соняшникової олії. Одержаний результат граничної температури фільтруємості згідно вимогам ДСТУ 7688:2015 і є таким, що характеризує паливо зимової марки.

Висновки до розділу 3.

У результаті проведених досліджень показано, що депресорно-диспергуюча присадка Rachen DCFI-2 є досить ефективною для застосування її як в нафтовому дизельному паливі, так і в біодизельних паливах, а також в сумішах дизельного палива з відсотковим вмістом біопалива у 5 та 7 % відповідно. Внесення присадки у кількості 0,05 % об. понижує температуру граничної фільтрованості палива на 6-10 °С для всіх сумішей дизельного палива з біопаливом, в той час як 0,1% об. добавленої присадки знижує граничну температуру фільтруємості палива на 10-13 °С. Це є досить значним пониженням низькотемпературних властивостей палив.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1. Токсичність відпрацьованих газів дизельного палива

Основними джерелами забруднення повітряного середовища автомобілів є відпрацьовані гази двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), картерні гази, паливні випаровування. Двигун внутрішнього згорання – це тепловий двигун, в якому хімічна енергія палива перетворюється в механічну роботу. По виду застосовуваного палива ДВЗ підрозділяють на двигуни, що працюють на бензині, газі і дизельному паливі. За способом займання горючі суміші ДВЗ бувають із запалюванням від стиснення (дизелі) і з запалюванням від іскровий свічки запалювання. Дизельне паливо являє собою суміш вуглеводнів нафти з температурами кипіння від 200 до 350 °С.

Дизельне паливо порівняно з бензином має більшу токсичність. Однак, маючи більш низьку випаровуваність, у пароподібному стані в проявляє на організм людини менш отруйні властивості, ніж бензин. На даний момент зниження токсичності відпрацьованих газів дизелю приділяють особливу увагу у зв'язку з розширенням сфери його застосування і збільшення загальної кількості автомобілів, автобусів та інших машин з дизельними силовими установками. Кожен автомобіль викидає в атмосферу з відпрацьованими газами близько 200 різних компонентів. Найбільша група з'єднань – вуглеводні [39]. Тому, як і покращення економічних властивостей дизелю, зниження токсичності його відпрацьованих газів становить серйозну проблему.

Відпрацьовані гази дизельного палива являють собою багатокомпонентну суміш, яка містить продукти повного згорання палив (вуглекислий газ CO_2 і вода H_2O) і продукти неповного згорання вуглеводнів у паливі (монооксид вуглецю CO ,

газоподібні вуглеводні CH_x , альдегіди RCHO , сажа C). У відпрацьованих газах присутні кисень O_2 , невикористаний при згоранні палива, та основний компонент повітря – нітроген N_2 і продукти його окиснення – оксиди нітрогену NO_x , газоподібні продукти окиснення сірки SO_2 , яка міститься у паливі.

Окрім газоподібних компонентів у відпрацьованих газах присутні «тверді частинки», основним компонентом якого є сажа C . Всього відпрацьовані гази дизельного палива при згоранні містять близько 250 компонентів, частина яких є нетоксичними. Токсичність відпрацьованих газів дизельного палива визначається 0,1-1% від їх загального об'єму. При цьому 80-95% від загальної маси токсичних компонентів припадають на долю п'яти з них: NO_x , CO , CH_x , альдегідів RCHO та діоксид сірки SO_2 [45].

Одним з основних токсичних компонентів відпрацьованих газів дизельного палива є оксиди нітроген NO_x – монооксид NO , діоксид NO_2 , оксид нітрогену (I), ангідрид нітрогену N_2O_3 тощо. З оксидів нітрогену NO_x , що містяться у відпрацьованих газах дизелю, 95-98% припадає на монооксид NO та 2-5% на діоксид NO_2 . Токсичність діоксиду NO_2 у 7 разів вище ніж у монооксиду NO , який є нестабільним. При нормальних умовах NO окислюється до NO_2 протягом 0,5-1 до 100 годин. Оксид азоту утворюється при високих температурах у камері згорання шляхом окиснення нітрогену повітрям [46].

Монооксид вуглецю CO присутній у атмосфері у малій кількості, а у відпрацьованих газах двигунів внутрішнього згорання його вміст може досягати до 12% [46]. Дизель відрізняється порівняно невеликою концентрацією цього токсичного компоненту у відпрацьованих газах, його кількість не більше 0,4-05%. У порівнянні з діоксидом CO_2 монооксид вуглецю CO менш стабільний. Час його існування в атмосфері становить 2-42 місяців. Монооксид вуглецю є компонентом неповного окислення палива. У камері згорання дизеля CO утворюється через нерівномірний розподіл палива в зоні горіння, що призводить до виникнення зон з низьким коефіцієнтом надлишку повітря α , де спостерігається незгорання палива.

Іншим джерелом утворення СО є високотемпературні зони камер згорання у яких хімічна рівновага зміщена в бік дисоціації CO_2 з утворенням СО і O_2 .

Легкі газоподібні вуглеводні C_nH_m відпрацьованих газів дизелів відносяться, в основному, до парафінових (метан CH_4 , етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10}) і олефінових вуглеводнів (етилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , бутилен C_4H_8). У бензинових двигунах на частку метану доводиться 14-58% від загального змісту відпрацьованих газів незгорілих вуглеводнів, а в дизелях – 2-6% [46]. Інші вуглеводні присутні у відпрацьованих газах дизелів в менших кількостях. Вуглеводні утворюються при термічному розпаді палива в ядрі і в передньому фронті факела, на паливній плівці на стінках камери згорання. Одна з основних причин утворення C_nH_m – наявність холодних пристінкових шарів в камері згорання. При згорянні палива полум'я поширюється до стінки, від якої відводиться теплота, і радикали, що утворилися при горінні, рекомбінуються на холодних стінках. У результаті в пристінкових холодних шарах камери згорання товщиною 0,005-0,3 мм залишаються вуглеводневі частки з нагрітого, не до кінця згорілого палива. Інша причина утворення C_nH_m – наявність в камері згорання зон з низьким коефіцієнтом надлишку повітря α , у яких залишаються незгорілі вуглеводні.

Найважливішим токсичним компонентом відпрацьованих газів дизелів є тверді частинки – речовини, що захоплюються спеціальним фільтром при проходженні через нього відпрацьованих газів [46]. Вони складаються з розчинних і нерозчинних в органічних розчинниках фракцій. Перші містять незгорілі частки палива і моторного масла. Нерозчинні складові твердих частинок включають сажу, сульфати, що утворюються при згорянні сірки, яка присутня в паливі, і оксидів металів, що додаються в паливо і масло в якості присадок. Але головний компонент твердих частинок є сажа, яка, в свою чергу, складається в основному з вуглецю С (95-98%). Частинки сажі являють собою пористі формування вуглецю С і мають лінійні розміри 0,1-100 мкм (в основному від 0,2 до 1,0 мкм). Наявність сажі у відпрацьованих газах дизелів призводить до втрати їх прозорості (збільшення

оптичної щільності) і появи чорного диму. Оптична щільність відпрацьованих газів залежить від кількості і розмірів частинок сажі. Видиме диміння відповідає змісту сажі у відпрацьованих газах більшого $0,1 \text{ г/м}^3$.

4.2. Вплив відпрацьованих газів дизельного палива на організм людини та навколишнє середовище

Проблема здоров'я людини в сучасному світі стає все більш актуальною. У зв'язку з інтенсивним зростанням і розвитком промисловості, автотранспорту, йде величезний викид в атмосферу різних хімічних елементів, які завдають шкоди організму людини. Хімічні елементи потрапляють в організм з вихлопними газами, з викидами промислових об'єктів. Викиди, які потрапляють в атмосферу з автомобілів складають 90% забруднюючих речовин.

У вихлопних газах знаходиться близько 280 шкідливих речовин. Населення у великих містах, особливо ті що живуть в центрах міст, отримують шкідливий вплив токсичних речовин у високих концентраціях, що порушують діяльність багатьох фізіологічних функцій організму. Згубно впливають на роботу функціональних систем організму. Вихлопні гази особливо діють несприятливо під час багатогодинних заторів. Потенційними пацієнтами і людьми, що страждають різними захворюваннями в результаті дії вихлопних газів є водії автотранспорту, таксисти, водії маршруток.

Так як вихлопні гази містять велику кількість хімічних елементів, що перевищують гранично допустимі концентрації (ГДК). Внаслідок постійної дії цих хімічних елементів виникають захворювання як гострі, так і хронічні. Виникають такі захворювання з боку дихальних шляхів, як: астма, алергія, бронхіт, гайморит, подразнення дихальних шляхів, пухлини, емфізема легенів, алергічні реакції.

З боку серцево-судинної системи: задишка, запаморочення, почастищення симптомів стенокардії, що провокують розвиток інфаркту міокарда, призводять до тромбозів.

Зменшення доставки кисню до серця, за рахунок того, що через дії чадного газу карбоксигемоглобін не може захопити кисень, що призводить до гіпоксії тканин (киснєве голодування). Впливає на систему кровообігу в цілому.

З боку нервової системи: нездужання, дратівливість, порушення сну.

Деякі хімічні елементи мають властивість осідати в організмі, особливо важкі метали. Накопичуючись поступово в організмі, ці речовини зашлаковують організм і природно згодом це призводить до серйозних захворювань. Особливо небезпечно це тим, що різко збільшуються випадки появи у людей ракових пухлин.

4.3. Шляхи зниження викидів шкідливих речовин з відпрацьованих газів дизельного палива

У даний час існують декілька напрямків зменшення токсичності відпрацьованих газів.

Їх умовно можна розбити на наступні групи:

- вдосконалення конструкції двигунів внутрішнього згоряння;
- врахування експлуатаційних факторів, що впливають на токсичність відпрацьованих газів;
- застосування нетрадиційних палив;
- очищення відпрацьованих газів у випускній системі.
- рециркуляція відпрацьованих газів.

У кожному напрямку можна виділити кілька основних способів зниження токсичності відпрацьованих газів, що часто доповнюють один одного.

Удосконалення конструкції двигунів рухається за п'ятьма основними напрямками: вдосконалення конструкції паливної системи, оптимізація

сумішоутворення і камери згоряння, вдосконалення конструкції ЦПГ, оптимізація параметрів повітряного заряду і систем охолодження, вдосконалення систем повітряного постачання.

Найбільш значний вплив на екологічні і паливо - економічні показники двигуна надає паливна апаратура. За даними роботи [47] ступінь впливу паливної апаратури на токсичність відпрацьованих газів становить 35%.

Це пояснюється тим, що основна маса токсичних компонентів відпрацьованих газів є продукти горіння паливо – повітряної суміші. У той же час, характер протікання процесу горіння визначається якістю процесу подачі палива, розпилювання та сумішоутворення. Рішення проблеми зниження токсичності відпрацьованих газів досягається оптимізацією величини коефіцієнта надлишку повітря на кожному навантажувальному і швидкісному режимах роботи дизеля, підвищенням тиску впорскування палива, поліпшенням якості розпилу палива.

З прийняттям норм Євро-5, істотно підвищили вимоги до викиду токсичних речовин, випускні системи дизелів стали комплектуватися системами очищення відпрацьованих газів.

Одним з напрямків зниження токсичності відпрацьованих газів є управління кутом випередження впорскування палива і управління подачею палива.

Кожне з перелічених напрямів має свої переваги і недоліки і не дає однозначних позитивних рішень в області зниження токсичності відпрацьованих газів і поліпшення експлуатаційних характеристик двигуна.

За даними досліджень [47] підвищення тиску впорскування палива знижує вміст твердих частинок і збільшує вміст оксидів азоту у відпрацьованих газах; Тому вдосконалення процесів сумішоутворення і згоряння полягає в пошуку компромісу між викидами NO_x і твердих частинок, тобто з'являється можливість управляти інтенсивністю руху заряду шляхом збільшення тиску впорскування і домагатися одночасно зниження викиду частинок і NO_x особливо на середніх навантаженнях.

Другий напрямок (врахування експлуатаційних факторів) включає в себе вирішення завдань оптимізації режимів роботи двигуна, підтримання його технічного стану, обліку параметрів навколишнього середовища, поліпшення якості паливно-мастильних матеріалів. Найчастіше цей напрямок тісно пов'язаний з вдосконаленням конструкції і вирішує як екологічні, так і паливо-економічні та інші проблеми ДВЗ. Так, коригування законів управління паливної подачі і фазами газорозподілу в залежності від параметрів навколишнього повітря і властивостей застосовуваного палива, дозволяє не тільки знизити токсичність відпрацьованих газів, а й істотно підвищити потужність і паливну економічність двигуна.

Третій напрям полягає в застосуванні різних альтернативних палив – стисненого газу, метанолу та інших спиртів, палив рослинного походження тощо. Найбільш широке застосування в якості альтернативного палива отримали природний газ, нижчі спирти (метанол і етанол) та естери на їх основі, дещо рідше водно-біопаливні і етанолопаливні емульсії. До найбільш перспективним з них можна віднести водень, синтетичні палива, біодизельне паливо, біогаз, біоетанол і палива, вироблені з рослинних олій [48].

Висновки до розділу 4

У зв'язку з наявністю у відпрацьованих газах токсичних речовин, які суголосно впливають як на організм людини так і на навколишнє середовище потрібно вводити методи застереження. Розробка методів по зменшенню токсичності відпрацьованих газів може проводитись за наступними основними напрямками: удосконалення конструкції двигуна, урахування експлуатаційних факторів, використання нетрадиційних (альтернативних) палив. Останній напрямок покращення екологічних показників дизельного палива привабливий тим, що це дозволяє не лише зменшити викиди в атмосферу токсичних компонентів відпрацьованих газів,

але і забезпечити часткове або повне заміщення нафтових моторних палив паливами, що виготовляються з альтернативних видів сировини.

Поміж альтернативних моторних палив найбільш привабливими являються біопалива, які одержані з відновлювальних сировинних ресурсів. Для дизельного палива найбільш перспективними є біоетанол і палива, які виготовляються з рослинних олій. Ці біопалива відрізняються порівняно невисокою собівартістю і хорошими екологічними показниками.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Кожне підприємство, а особливо ті, які працюють зі шкідливими речовинами повинні забезпечити безпечні умови праці для своїх співробітників.

Норми безпечного робочого місця прописані Законом України «Про охорону праці». Також роботодавець повинен забезпечити, а працівник чітко дотримуватися інструкції з техніки безпеки в роботі.

5.1. Аналіз умов праці

Робоче місце – це частина виробничого простору одного або групи працівників, оснащена основним і допоміжним технологічним обладнанням, інвентарем, інструментом, робочими меблями, необхідними для виробництва певного виду робіт. У середині робочого місця виділяють робочу зону – частину простору, в межах якого здійснюються трудові дії працівника. Вимоги до організації робочого місця розробляються такою галуззю науки, як ергономіка. Основними завданнями якої є вивчення функціональних можливостей людини в трудових процесах і розробка рекомендацій щодо створення оптимальних умов праці.

Дана дипломна робота проводилась в лабораторії товариства з обмеженою відповідальністю «Глобус-Петролеум», що представляє собою кімнату розміром 24 м² (довжина становить 6 м, ширина – 4 м). Висота хімічної лабораторії становить 3 м, отже об'єм приміщення – 72 м³, кількість робочих місць складає чотири. Відповідно до норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше 4,5 м², а об'єм – не менше 15 м³, фактично ж площа, відведена для одного працівника в

цій лабораторії складає 12 м² та 36 м³. Згідно норм, значення площі та об'єму, що приходяться на одного працівника становлять 6 м² та 18 м³ відповідно, отже, можна зробити висновки, що робоче приміщення відповідає вимогам [49].

У виробничому процесі на організм людини діє комплекс чинників, що можуть позитивно або негативно вплинути на її стан здоров'я та на працездатність. Ці чинники залежно від часу дії та інтенсивності можуть бути небезпечними або шкідливими.

Небезпечними є чинники, що здатні при певних умовах викликати серйозне порушення здоров'я або загибель організму, а до шкідливих відносяться чинники, які негативно впливають на працездатність або можуть викликати професійні захворювання.

Шкідливі і небезпечні чинники, відповідно до державного стандарту, за своєю дією та природою впливу поділяться на такі класи: хімічні, фізичні, біологічні та психофізіологічні. До хімічних шкідливих та небезпечних чинників відносяться шкідливі речовини, що містяться в повітрі робочої зони, а саме різні токсичні, сенсibiliзуючі, подразнюючі та мутагенні речовини. Вони можуть викликати загальні, місцеві або віддалені в часі негативні наслідки на організм людини. До фізичних належить мікроклімат, рівень освітлення та шум. І як окремий вид шкідливі і небезпечні чинники виділяють електробезпеку.

Мікроклімат виробничого приміщення

Мікроклімат виробничих приміщень – це сукупність параметрів повітря у виробничому приміщенні, які діють на людину у процесі праці, на його робо-чому місці, у роб зоні.

Параметри мікроклімату:

- 1) температура повітря T , °C;
- 2) відносна вологість Y , %;
- 3) швидкість руху повітря V , м/с.

Нормування параметрів мікроклімату здійснюється згідно ДСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99.

Встановлені оптимальні та допустимі параметри мікроклімату.

Оптимальні — це комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину створюють комфортні теплові відчуття та збереження нормального теплового стану організму без напруження механізмів терморегуляції.

Допустимі – комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину можуть викликати дискомфортні відчуття та зміни теплового стану організму без шкоди для здоров'я.

Таблиця 5.1

Оптимальні і допустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт

Іб

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Опти-мальна	Допус-тима	Опти-мальна	Допус-тима	Опти-мальна	Допус-тима
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	не більше 0,1
Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27 °С	0,1	0,3-0,1
Існуючі умови на робочому місці	21-22		64		0,1	

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

- 1) періоду року;
- 2) категорії важкості робіт по фізичному навантаженню;
- 3) виду робочого місця.

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. У табл. наведені оптимальні, допустимі та існуючі умови праці [50].

Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки:

- 1) надзвичайно небезпечні;
- 2) особливо небезпечні;
- 3) помірно небезпечні;
- 4) малонебезпечні.

Дизельне паливо за своєю природою має більші токсичні властивості порівняно з бензином. Але володіючи більш нижчою випаровуваністю він надає меншу отруйну дію, ніж бензин. Гранично допустима концентрація дизельного палива у повітрі 0,3 мг/дм³.

Токсичні речовини, що містяться у відпрацьованих газах дизелю за природою можна поділи на дві групи: продукти неповного згорання вуглеводневого палива (монооксид вуглецю, вуглеводи, альдегіди, сажа тощо) та продукти окиснення хімічних елементів, які входять до складу палива і повітря (оксиди сірки та нітрогену).

Під час виконання роботи використовувалися наступні шкідливі речовини: чадний газ, оксид азоту (ІІ), нафталін . Норми ГДК наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин

№ з/п	Речовини	Гранично допустимі концентрації в мг/м ³		
		Максимальна разова	Середньо- добова	Клас небезпечності
1.	Чадний газ	3,0	1,0	4
2.	Оксид азоту (II),	0,04	0,04	3
3.	Нафталін	20	-	4

При роботі з вище згаданими хімічними речовинами використовувалися засоби особистого захисту, такі як гумові рукавички та захисні окуляри, рукавички гумові [51].

Освітлення

Хімічна лабораторія ТОВ «Глобус-Петролеум» в якій проводилися роботи має комбіноване освітлення, що складає близько 320 лк. Освітлення забезпечується вікнами в кількості 2 шт. та 4 світильниками (12 шт. люміноесцентних ламп типу T8 TL-D Standard Colours F18W/54-765 G13 Philips), що знаходяться на стелі. Також присуне додаткове освітлення у витяжних шафах (2 лампи типу T8 TL-D Standard Colours F18W/54-765 G13 Philips) та на двох робочих місцях (2 лампи типу T8 TL-D Standard Colours F18W/54-765 G13 Philips).

Освітлення застосовується для створення оптимальних рівнів освітленості на робочих поверхнях завдяки одночасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

Шум

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа та компресор. Рівень звукового тиску в джерелі становить 80 та 100 дБА відповідно.

Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (для наукової діяльності) - 50 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

- зниження шуму в джерелі створення (малошумні механічні передачі, розроблення способів зниження шуму у вентиляторах);
- раціональне планування роботи працівників лабораторії;
- раціоналізація режимів праці та відпочинку;
- застосування індивідуальних засобів захисту (навушники, заглушки).

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99. [52].

Небезпека ураження електричним струмом

Електричне обладнання, що встановлене на виробничих підприємствах, є потенційно небезпечним для працюючих, оскільки органи відчуття людини не можуть на віддалі виявити електричну напругу.

Під час роботи з електроприладами можливе ураження електричним струмом. Ступінь ураження залежить від умов і характеру дотику. Значення струму, що протікає через людину, залежить від напруги мережі, стану ізоляції струмоведучих частин, режиму нейтралі, ємності проводів щодо землі, шляху протікання струму при дотику та інших факторах.

Електрична мережа в хімічній лабораторії ТОВ «Глобус-Петролеум» має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 380/220 Вт, частота струму – 50 Гц. Електроприймачі відносяться до 3 категорії за класифікацією ПУБ.

При виконанні дослідної частини дипломної роботи електромережі та електроприлади знаходилися у справному стані [53].

5. 2. Розробка заходів з охорони праці

Пожежна безпека

Пожежна безпека – стан об’єкта, при якому з регламентованою ймовірністю відкидається можливість виникнення та розвиток пожежі, і впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Існує 5 класів пожеж [54]:

- клас А – пожежі твердих речовин, переважно органічного походження, горіння яких супроводжується тлінням (деревина, текстиль, папір);
- клас В – пожежі горючих рідин або твердих речовин;
- клас С – пожежі газів;
- клас Д – пожежі металів та їх сплавів;
- клас Е – пожежі, пов’язані з горінням електроустановок.

Крім перерахованих параметрів, також береться до уваги категорія приміщень за вибухопожежною та пожежною небезпекою.

Причини пожеж дуже різноманітні, а процеси горіння дуже складні і не зовсім ще вивчені, тому описаними вище заходами не завжди вдається забезпечити повну пожежну безпеку, потрібні пошуки нових та ефективних науково-технічних рішень.

У хімічних лабораторіях зберігається велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин, тому вони відносяться до категорії В – пожежонебезпечних виробництв. За правилами розміщення електроустановок приміщення хімічних лабораторій відносяться до класу В-1б, оскільки роботи з горючими і вибухонебезпечними речовинами проводяться у витяжних шафах без застосування відкритого вогню і відкритих нагрівальних пристроїв.

Для попередження пожеж розробляють:

- організаційні заходи – правильний добір режиму технологічного процесу, нагляд і контроль, навчання тощо;
- технічні заходи – відповідний монтаж електрообладнання, режим, що виключає іскроутворення або контакт горючих матеріалів з нагрітими поверхнями тощо;
- режимні заходи – заборона куріння, запалювання вогню, контроль за зберіганням мастильних матеріалів та промаслених ганчірок.
- тактико-профілактичні заходи – швидка дія пожежних команд, забезпечення засобами пожежогасіння. [55].

У приміщенні лабораторії знаходяться вогнегасник ВП-9 (ДСТУ 3675-98) – 1шт. Ця кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO 3941-87, якими передбачене обов'язкова наявність вогнегасника на 50 м² площі підлоги для приміщень [56].

На рис.5.1 наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі.



Рис. 5.1. План евакуації у випадку пожежі

5.3. Розрахункова частина

Дизельне паливо містить у своєму складі певну кількість вибухонебезпечного метану, тому доцільно розрахувати імовірність вибуху метану в закритому приміщенні.

Для визначення надмірного тиску вибуху метану скористаємося формулою:

$$\Delta P_{maz} = \frac{(P_{\max} - P_0)(100 \cdot M \cdot z)}{C_{ctx} \cdot V_{BO} \cdot \rho \cdot \varphi}, \quad (5.1)$$

де P_{\max} — максимальний тиск вибуху стехіометричної ГПС, ППС у замкнутому об'ємі, визначається за довідником. Якщо дані відсутні, то приймають $P_{\max} = 900$ кПа; P_0 — початковий тиск у приміщенні, кПа (приймають $P_0 = 101$ кПа); M — маса ГПС, що потрапила у приміщення в наслідок аварії, 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 аерозолі; V_{bo} — вільний об'єм приміщення, м³; $\rho_{n(z)}$ — густина пари (газу) при P_0 , кг/м³, визначається залежністю:

$$\rho_{n(z)} = \frac{12,15 \cdot M_p}{t_n + 27 \cdot 3}, \quad (5.2)$$

де M_p — молярна маса речовини, г/моль; t_n — температура повітря в приміщенні, °C; φ — коефіцієнт негерметичності приміщення і не адіабатичності процесу горіння, дорівнює 3; C_{ctx} — стехіометрична концентрація газів чи пари, визначається за формулою:

$$C_{ctx} = \frac{10}{1 + 4,84 \cdot \beta}, \quad (5.3)$$

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

$$\beta = n_c + \frac{n_H - n_{\Gamma}}{4} - \frac{n_o}{2}, \quad (5.4)$$

(n_c, n_h, n_o, n_g — кількість атомів С, Н, О та галогенів у молекулі пального).

Вихідні дані: молекула метану CH_4 .

Проводимо розрахунок за вищенаведеними формулами:

- стехіометричний коефіцієнт становить

$$\beta = 1 + \frac{4}{4} = 2,$$

- стехіометрична концентрація газів

$$C_{ctx} = \frac{10_o}{1 + 4,84 \cdot 2} = 9,31,$$

- густина пари газу

$$M_p(\text{CH}_4) = 12 + 4 \cdot 1 = 16 \text{ г/моль},$$

$$\rho_{n(z)} = \frac{12,15 \cdot 16}{18 + 27_3} = 0,659 \text{ кг/м}^3,$$

- максимальний тиск вибуху стехіометричної ГПС у замкнутому об'ємі:

$$\Delta P_{\max} = (900 - 101) \frac{100 \cdot 8,95 \cdot 0,5}{9,31 \cdot 72 \cdot 0,659 \cdot 3} = 269,85 \text{ кПа}.$$

Максимальний тиск в закритому приміщенні даного робочого приміщення, при якому найбільш імовірний вибух метану дорівнює 331,35 кПа. При тиску в 30-40 кПа відбувається повне руйнування цегляного приміщення, >300 кПа повне смертельне ураження людей. Отже, при вибуху даної ГПС відбудеться повне руйнування лабораторного приміщення та повна смертність працівників лабораторії. Для того щоб запобігти таким наслідкам рекомендується зберігати робочі суміші за межами приміщення, безпосередньо в приміщенні лабораторної зони допускається зберігати обмежену кількість такої суміші.

Висновки до розділу 5

Провівши аналіз робочого приміщення, його розміри, освітлення, мікроклімат, шум, концентрацію шкідливих речовин можна зробити висновок, що всі показники відповідають вимогам. Наведено також застереження про вплив електричного струму та план евакуації в разі пожежі.

Розраховано максимальний тиск в закритому приміщенні даного робочого приміщення, при якому найбільш імовірний вибух метану. Наведені рекомендації щодо зберігання вибухонебезпечної суміші.

ВИСНОВКИ

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки.

1. На основі аналізу наукової літератури встановлено, що однією з важливих властивостей дизельного палива є його гранична температура фільтруємості, яка пов'язана з труднощами запуску двигуна у зимовий період.

2. Для поліпшення низькотемпературних показників дизельних палив доцільно додавати до них спеціальні присадки, які не лише усувають недоліки палив, але й підвищують природні показники нафтопродуктів.

3. Для поліпшення низькотемпературних показників дизельних палив в роботі використовували депресорно-диспергуючу присадку Rachen DCFI-2.

4. Об'єктами дослідження були: дизельне паливо марки ДП-Л-Євро5-B0 та біопаливо, яке синтезували з соняшникової олії відповідно до (ДСТУ 6081) та (ДСТУ 7178) в лабораторних умовах.

5. В результаті проведених досліджень з визначення граничної температури фільтруємості установили, що депресорно-диспергуюча присадка Rachen DCFI-2 є досить ефективною для застосування її як в нафтовому дизельному паливі, так і в біодизельних паливах, а також в сумішах дизельного палива з біопаливом у співвідношенні їх 5 та 7 %.

6. Внесення присадки у кількості 0,05 % об. понижує граничну температуру фільтрованості палива на 6-10 °С для всіх сумішей дизельного палива з біопаливом, в той час як 0,1% об. добавленої присадки знижує граничну температуру фільтруємості палива на 10-13 °С. Це є досить значимим пониженням низькотемпературних властивостей палив.

7. В роботі також визначалися густина та в'язкість дизельного та біопалив.

8. Так як під час згорання палив у двигунах, виділяються відпрацьовані гази, що впливають як на організм людини так і на навколишнє середовище, то доцільно буде використовувати альтернативні палива як індивідуальні так і в складі сумішей з дизельним паливом. Такий підхід привабливий тим, що дозволяє не лише зменшити викиди в атмосферу токсичних компонентів відпрацьованих газів, але і

забезпечити часткове або повне заміщення нафтових моторних палив біопаливами, що виготовляються з альтернативних видів сировини.

9. Провівши аналіз робочого приміщення на предмет його розмірів, освітлення, мікроклімату, шуму, концентрації шкідливих речовин можна зауважити, що всі показники відповідають стандартним вимогам.

10. В роботі також наведено застереження щодо впливу електричного струму та плану евакуації в разі пожежі. Розраховано максимальний тиск в закритому приміщенні, при якому найбільш ймовірний вибух метану, а також наведені рекомендації зі зберігання вибухонебезпечної суміші.

СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жалкін Д.С., Жалкін С.Г. Хімотологія дизельних палив. Альтернативні види палива: Конспект лекцій. – Харків.: УкрДУЗТ, 2016. - 42 с.
2. Полянський С.К., Коваленко В.М. Експлуатаційні матеріали для автомобілів і будівельно-дорожніх машин: Підручник. Либідь 2005 р. 504 с.
3. Основные характеристики дизтоплива (солярка). – Режим доступу: http://мосдизель.рф/dizelnoe_toplivo/harakteristiki_diztopliva.php – Назва з екрана.
4. В Украине погибает нефтепереработка и приходится удваивать закупку бензина и дизтоплива в России. – Режим доступу: <https://ubr.ua/market/industrial/v-ukraine-pohibaet-neftepererabotka-i-prikhoditsja-udvaivat-zakupki-benzina-i-diztopliva-v-rossii-3868601>. – Назва з екрана.
5. Украина с 2018 года перейдет на поставки топлива класса Евро-5. - Режим доступу: <https://economics.unian.net/transport/2300381-ukraina-s-2018-goda-pereydet-na-postavki-topliva-klassa-evro-5-ekspert.html> – Назва з екрана.
6. Лютко В. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания / В. Лютко, В.Н, Луканин, А.С. Хаачиян. – М. : Изд-во МАДИ (ТУ), 2000. – 311 с.
7. He D., Wang M. Contributoion Feedstock and Flue Transportation to Total Flue-Cycle Energy Use and emissions // SAE Technical Paper Series. – 2000. - №2000-01-2976.-P.1-15.
8. Каргиев В. Законодательные инициативы Европейского Союза по стимулированию применения альтернативных видов топлива для транспорта и энергоснабжения // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо.- 2005.-№5. – с. 56-59.
9. Жегалин О.И., Пономарев Е.Г., Журавлев В.Н. Альтернативные топлива и перспективы их применения в тракторных дизелях. Обзор. – М.: ЦНИИТЭИтракторосельхозмаш, 98. – 40с.

10. Andersson E. Volvo Environmental Database for Fuels // SAE Technical Paper Series.-2000. № 2000-01-2010.-Р. 1-6.
11. Достижение физико-химических показателей альтернативного биотоплива на основе рапсового масла / А.П. Марченко, В.Г. Семенов, Д.У. Семенова // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. Машиностроение. – 2000. – Вып. 101. – с. 159-163.
12. Лютко В., Луканин В.Н., Хачиян А.С. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания. – М. Изд-во МАДИ (ТУ), 2000. – 311 с.
13. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб. Ф.Ф. Гладкий. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
14. Макаров В.А., Козлов С.И. Топлива и топливоподача многотопливных и газодизельных двигателей. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000. – 296 с.
15. Ziejewski M., Goettler H.J., Gook L.W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions from Plant Oil Based Alternative Fuels // SAE Technical Paper Series. – 1991. - №911765. – Р. 1-8.
16. Перспективы и реальность использования масел растительного происхождения в качестве биотоплива / В.А. Гаврилова, А.Г. Дубовская, Н.Г. Конькова // Масложировая промышленность. – 2005. - №4. – с. 15-17.
17. Long E. Bio-Diesel markets Begin to Open up in North America // Farmers Weekly. – 1995. – Vol. 122. - № 11. – Р. 86.).
18. Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K., Hazrat M.A., Renew. Sust. Energ. Rev., 2016, 55, 1129–1146.
19. Luque R., Melero A., Advances in biodiesel production: Process and technologies, Oxford-CambridgePhiladelphia-New Delhi, Woodhead Publishing, 2012, 69–90.
20. Данилов А. М. Присадки к топливам // Горючесмазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник. М.: Техинформ, 2007. с. 382-386.

21. Вишнякова Т. П., Суворов М. Ю., Юречко В. В. Антидымные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. 56 с
22. Шабалина Л. П., Спиридонова В. С. Медь и её соединения: Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 120. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 226 с.
23. Кемалов, Р.А. Улучшение низкотемпературных свойств нефтяных топлив / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, Д.З. Валиев // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 8. - С. 423.
24. Кондрашева, Н.К. Влияние синтетических и природных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив разного состава / Н.К. Кондрашева // Химия и технология топлив и масел. - 2012. - № 6. - С. 39.
25. Васильев, Г.Г. Применение депрессорно-диспергирующих присадок при производстве дизельных топлив ЕВРО / Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов, М.М. Лобашова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. -2013. - № 1. - С.5.
26. Denis, J. Modification of wax crystallization in petroleum products / J. Denis, JP. Durand// Revue de l' Institut Francais du Petrole. – 1991. - №5 V. 46 – P. 637.
27. Тертерян, Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам / Р.А. Тертерян. - М.: Химия, 1990. – 238 с.
28. Гришина, И.Н. Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив / И.Н. Гришина. М.: Нефть и газ, 2007. – 230 с.
29. Тертерян, Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам / Р.А. Тертерян. - М.: Химия, 1990. – 238 с.
30. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах: Справочник / А.М. Данилов. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.
31. Патент US 4919683A Containing as storage stabilizer a copolymer grafted with an aromatic polyamine succinimide T.E. Nalesnik, S. Herbstman. Опубл. 24.04.1990.

32. Васильев, Г.Г. Применение депрессорно-диспергирующих присадок при производстве дизельных топлив ЕВРО / Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов, М.М. Лобашова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. -2013. - № 1. - С.5.
33. В.И. Иванов, Р.В. Торнер, Т.В. Фремель, Л.Н. Шапкина // Труды ВНИИ НП. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. Вып. 41. С. 100.
34. Емельянов В. Е. Всё о топливе. Автомобильный бензин. Свойства, ассортимент, применение. М.: Астрель. Аст. 2003. 80 с.
35. Манолов, Д.Д. Болгарский рынок и необходимость нового топливного бренда «Макс» / Д.Д. Манолов, И.Н. Гришина // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. -2013. - № 6. - С. 401.
36. Соколов, В.В. О технических требованиях к качеству моторных топлив для автомобильной техники / В.В. Соколов, Д.В. Извеков, Б.М. Бунаков, Ю.В. Шюте // Труды НАМИ. - 2010. - № 244. - С. 123.
37. Шабанов, А.Ю. Очерки современной автохимии / А.Ю. Шабанов. – СПб.: Иван Федоров, 2004. – 216 с.
38. Силин, М.А. Синтез и испытание полиалкенилсукцинимидов как компонентов моющих присадок к моторному топливу / М.А. Силин, Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев, Е.Г. Бордубанова // Нефтехимия. - 2012. - Т. 52. № 4. - С. 304.
39. Нефтяные моторные топлива: экологические аспекты применения / А.А. Александров [и др.] / Под ред. А.А. Александрова, В.А. Маркова. М.: ООО НИЦ «Инженер», ООО «Онико-М», 2014. 691 с.
40. Спосіб синтезу бутилових естерів жирних кислот: пат. 116423 Україна: МПК С10L 1/19 / С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко. - №201610478; заявл. 17.10.2016; опублік. 25.05.2017, Бюл. №10.
41. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3900-85. – Введ.1987-01-01. – К. : Держспоживстандарт України, 2004. – 38 с.

42. Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості: ДСТУ ГОСТ 33-2003. – Введ. 2003-01-07. – К. Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2003. – 19 с.

43. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре: ГОСТ 22254-1992. – Введ. 1993-01-01. М. : Изд.-во стандартов, 1992. – 15 с.

44. Палива дизельні та побутові. Метод визначення граничної темперми фільтрованості на холодному фільтрі: ДСТУ EN 116:2012. – Введ. 2015-01-01. – К. мінкономрозвитку України, 2012. – 15 с.:

45. Горбунов В.В., Патрахальцев Н.Н. Исследование работы дизеля КАМАЗ740 при использовании водотопливной эмульсии // Вестник РУДН. Инженерные исследования. 2004. № 2. С. 16-19 .. Марков В.А., Стремяков А.В., Поздняков Е.Ф. Усовершенствование распылителя форсунки дизеля // Автомобильная промышленность. 2010. № 5. С. 11-15.

46. Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработавших газов дизелей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 376 с.

47. Марков В. А., Савельев М. А., Селиванов А. В. Способ улучшения экологических показателей дизелей // Автомобильная промышленность. 2014. № 8. С. 8-10.

48. Марков, В.А. Исследование работы дизеля на смесях дизельного топлива и соевого масла / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.А. Неверов // Тракторы и сельхозмашины. – 2014. – №11. – С. 3-9.

49. Русаловський А.В. Основи охорони праці. – К.: НАУ, 2006. – 21 с.

50. Методичні вказівки до виконання розділу "Охорона праці" в дипломних проектах і роботах. Для студентів всіх спеціальностей освітньо-кваліфікаційних рівнів "спеціаліст" та "магістр" / Укладачі: О.І Запорожець, А. В. Русаловський. – К.: НАУ, 2006. – 15с.

51. ГОСТ 12.1.007 «Шкідливі речовини. Класифікація і вимоги безпеки»
52. Жидацький В.Ц. Основи охорони праці. – Львів: Афіша, 2005. – 318 с.
53. Білецький В.С. Мала гірнича енциклопедія. Том 2. – Донецьк: Донбас, 2007. -652 с.
54. Сухарев С. М. Техноекологія та охорона навколишнього середовища / С. М. Сухарев, С. Ю. Чундак, О. Ю. Сухарева. – Львів: «Новий світ-2000», 2011. – 302 с.
55. Інтернет ресурс. Режим доступу: <http://krasivovnorme.ru/zdorove-harchuvannja/946-dioksid-vuglecju.html>
56. Андріїшин М.П., Марчук Я. С., Бойченко С.В. Газ природний, палива та оливи. – Одеса: Астропринт, 2010. – 230 с.