МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

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

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

**ДИПЛОМНА РОБОТА**

**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спeціaльністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»,

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

**Тема: «Вплив поверхнево-активних речовин на фазову стабільність та тиск насиченої пари водно-спиртових емульсій бензинів»**

Виконавець: студентка групи ХП 205М Лисякова К.Є. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

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

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

Консультант розділу «Охорона навколишнього

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

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

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

Спeціaльність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

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

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

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання дипломної роботи**

Лисякової Катерини Євгенівни

1.Тема дипломної роботи: **«Вплив поверхнево-активних речовин на фазову стабільність та тиск насиченої пари водно-спиртових емульсій бензинів»** затверджена Наказом ректора від 19.11.2019 року № 26871/ст.

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

3. Вихідні дані до роботи: автомобільний бензин А-95, етиловий спирт, амідет.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Оксигенатні» бензини як альтернативне паливо. Їх властивості, переваги та недоліки. Розділ 2. Cтабілізація емульсій типу вода-масло за допомогою поверхнево-активних речовин. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

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

- графік залежності мінімальної концентрації ПАР, яка забезпечує стабілізацію водно-спитрової емульсії від температури

6. Календарний план – графік

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №  п/п. | Завдання | Термін виконання | Відмітка  про виконання |
| 1. | Отримання теми дипломної роботи. Проведення літературного дослідження за напрямом дипломної роботи. Ознайомлення з теоретичними основами проведення аналізів автомобільних бензинів. | 07.10.19 – 03.11.19 |  |
| 2. | Проведення визначення фазової стабільності, тиску насиченої пари, фракційного складу та корозійної активності середовища водно-спиртової емульсії бензину. | 04.11.19 –17.11.19 |  |
| 3. | Опрацювання та узагальнення одержаних експериментальних результатів. | 03.12.18 – 14.12.19 |  |
| 4. | Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці. | 15.12.19 – 09.01.20 |  |
| 5. | Узагальнення матеріалу, оформлення пояснювальної записки, підготовка доповіді та презентації. | 10.01.20 – 09.02.20 |  |

7.Консультанти з окремих розділів

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

Дата видачі завдання:« 07» жовтня 2019 р.

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

Завдання прийняла до виконання: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Лисякова К.Є.

**РЕФЕРАТ**

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Вплив поверхнево-активних речовин на фазову стабільність та тиск насиченої пари водно-спиртових емульсій бензинів»: 96 ст., 21 рис., 14 табл., 48 використаних літературних джерел.

**Об’єкт дослідження** – процес визначення впливу поверхнево-активних речовин на деякі показники якості водно-спиртової емульсії бензину.

**Предмет дослідження** – аналіз впливу поверхнево-активних речовин на фізико-хімічні характеристики водно-спиртової емульсії бензину та механізм їх дії.

**Мета роботи** – визначення впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність,тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійну активність та густину водно-спиртових емульсій бензинів.

**Методи дослідження** :

1. Визначення впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність водно-спиртової емульсії бензину;
2. Визначення тиску насиченої пари;
3. Визначення густини;
4. Визначення корозійної активності середовища;
5. Визначення фракційного складу.

У дипломній роботі показана можливість впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність, тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійну активність та густину водно-спиртових емульсій бензинів.

оксигенати, оксигенатні бензини, поверхнево-активні речовини, емульсії, фазова стабільність, густина, фракційний склад, тиск насиченої пари, корозійна активність середовища.

**ЗМІСТ**

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

РОЗДІЛ 1. «ОКСИГЕНАТНІ» БЕНЗИНИ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНЕ ПАЛИВО. ЇХ ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ…………………………………….….13

1.1. Альтернативні ресурси для виробництва моторних палив………………………13

1.2. Класифікація та загальні властивості оксигенатів…………………………….….16

1.3 Етанол, в якості оксигенатної добавки до бензину………………..………………18

1.4. Проблеми, що виникають під час використання етанолу в бензинах, та шляхи їх вирішення……………………………………………………………………………...…20

1.4.1. Фазова нестабільність бензино-спиртових палив……..………………………..21

1.4.2. Залежність фазової стабільності від концентрації етанолу в бензині…………22

1.4.3. Леткість і тиск насичених парів………………………………………………….25

1.5. Висновки до розділу……………….………………………………………………..27

РОЗДІЛ 2. СТАБІЛІЗАЦІЯ ЕМУЛЬСІЙ ТИПУ ВОДА-МАСЛО ЗА ДОПОМОГОЮ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН……………..……………………………….28

2.1. Поверхнево-активні речовини та їх класифікація………..……………………….28

2.1.1. Аніонні ПАР……………………………………………………………………….29

2.1.2. Неіоногенні ПАР…………………………………………………………………29

2.1.3. Катіонні ПАР………………………………………………..……………………..32

2.1.4. Амфолітні ПАР……………………………………………………………………33

2.2. Класифікація властивостей речовин……………………………………………….34

2.3. Поверхнево-активні речовини як стабілізатори емульсій….…………………….37

2.3.1.Види стійкості емульсій……….…………………………………………………..43

2.3.2. Емульгуюча здатність ПАР………………………………………………………44

2.3. Висновки до розділу………….……………………………………………………..52

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ……………………………………..53

3.1. Вихідні речовини…………………………...……………………………………….53

3.1.1.Етанол………………………………………………………………………………53

3.1.2. Бензин.……………………………………………………………………………..53

3.1.3. Метиленовий синій……………………………………………….............………55

3.1.4. Диетаноламід жирної кислоти кокосового масла…………...………….……….55

3.2. Матеріали і прилади……………...…………………………………………………56

3.3. Методика проведення роботи…………..…………………………………..……..56

3.3.1. Методика проведення дослідів впливу ПАР на фазову стабільність водно-спиртової емульсії бензину…………………………………...…………………………56

3.3.2. Методика визначення густини при 15оС……….………………………………..59

3.3.3. Методика визначення корозії на мідній пластинці……………………………..60

3.3.4. Методика визначення тиску насиченої пари методом Рейда……………….….63

3.3.5. Методика визначення фракційного складу………………………………...……65

3.4. Отримані дані………………………………………………………………………..69

3.5. Висновки до розділу………………...………………………………………………72

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ……………………………………………................…..73

4.1. Вступ…………………………………………………………………………………73

5.2.Аналіз умов праці на робочому місці………………………………………………73

5.2.1. Організація робочого місця.………………………………………..………..….73

5.2.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників………………..…..75

5.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників………..………………76

5.3.1. Мікроклімат робочої зони………………………………………………………76

5.3.2. Природне та штучне освітлення………...……………………………………….77

5.3.3. Електробезпека……..……………………………………………………………..78

5.4. Розробка заходів з охорони праці………………………………………………….79

5.4.1. Нормалізація повітря робочої зони………………………………………………79

5.5. Пожежна безпека……………………………………………………………………80

5.6. Розрахункова частина…………………………………………………………...…..82

5.7. Висновки до розділу…………...……………………………………………………84

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА………………..……..85

5.1. Вступ…………………………………………………………………………………85

5.2. Екологічні проблеми виробництва і використання оксигенатних моторних палив………………………………………………………………………………….…85

5.3. Негативний вплив поверхнево-активних речовин……………………………….86

5.3. Заходи безпеки……………………..………………………………………………89

5.4. Висновки до розділу.…………………………………………………………….....90

ВИСНОВКИ……………………………………………………………………………..92

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……...93

**ВСТУП**

Останнім часом поширення отримали «оксигенатні» бензини, які можуть містити такі сполуки, як метиловий спирт,етиловий спирт, вторбутиловий спирт, третбутиловий спирт, диізопропіловий ефір, метилтретбутиловий ефір, метилтретаміловий ефір та інші.

Такі системи мають певні переваги, які полягають в тому, що збільшується октанове число, зменшується кількість токсичних викидів в атмосферу.

Разом з цим «оксигенатні» бензини мають ряд недоліків до яких належать підвищена гідрофільність та корозійна агресивність. Такі бензини негативно впливають на гуму та пластмасу, також вони мають гірші протизносні та змащуючі властивості, в порівнянні зі звичайними бензинами [1].

Важливим недоліком є підвищена гідрофільність «оксигенатних» бензинів, яка призводить до погіршення запуску двигуна, особливо в холодний період року. Тому вважається, що вміст цих кисневмісних домішок не повинен перевищувати 10%, що дозволяє використовувати наявне обладнання, не викликаючи негативних наслідків.

Але навіть така кількість кисневмісних сполук в бензині може призвести до утворення конденсату на стінках паливних баків або резервуарів де зберігається пальне.

Так як вода має вищу густину ніж паливо, вона буде осідати на дні паливного баку чи резервуару, утворюючи водно-спиртову емульсію. Можна вважати, що при цьому змінюються експлуатаційні характеристики бензину, а особливо тиск насиченої пари, фракційний склад і фазова стабільність.

Для запобігання утворення водно-спиртової емульсії доцільним є додавання поверхнево-активних речовин до паливної суміші, основним завданням яких є стабілізація бензину.

Поверхнево-активні речовини представляють найновіший вид присадок для бензинів. Деякі поверхнево-активні речовини навіть при сильно низьких концентраціях дуже ефективно попереджують корозію паливних систем, зменшують відкладення, що утворюються в карбюраторі і попереджують припинення подачі палива, через замерзання води в ньому.

Основним чином більшість присадок призначені для виконання певної функції. До основних з них належать стабілізація емульсій за допомогою спеціально підібраних ПАР. У загальному випадку стабілізуюча дія емульгатора полягає не тільки у зниженні міжфазної енергії, але і в утворенні на поверхні крапель емульсії адсорбційних плівок, які мають значну механічну міцність [2].

Тому в даній роботі була поставлена задача по дослідженню стабілізуючої дії ПАР на водно-спиртову емульсію бензину, а також на тиск насиченої пари, фракційний склад та на корозійну активність середовищ.

**Актуальність теми**

Збільшення вимог до екологічності палива є основною тенденцією в розвитку сучасної паливної промисловості. Внаслідок цього зростають об’єми використання бензинів з високим октановим числом, а також підвищується собівартість видобутку нафти та зростає ціна на її переробку. Такі тенденції наштовхують на перегляд традиційних методів виробництва пального [3-5]. Головним чином це стосується висооктанових бензинів, разом з використанням палив та їх компонентів, що є альтернативними джерелами нафтових палив [6,7]. Вирішенням цього питання може стати використання оксигенатних добавок до традиційного бензину.

До переваг оксигенатних бензинів можна віднести низьку вартість. Спиртовий бензин приблизно на 10-15% дешевший за звичайний бензин. Високе октанове число, пари таких бензинів розвіюються швидше ніж пари звичайного бензину, а отже менше забруднюють навколишнє середовище, в’язкість кисневмісних бензинів буде вищою ніж у традиційних бензинів, завдяки цьому будуть відсутні проблеми при роботі двигуна в холодну погоду [8,9].

До недоліків оксигенатних бензинів можна віднести те, що дане пальне не рекомендується використовувати в старих автомобілях, оскільки паливна система таких автомобілів не розрахована на використання бензину з додаванням спирту. Зі сторони постачальників, необхідно забезпечувати спеціальні умови зберігання, тому що в інакшому випадку якість таких бензинів буде дуже погіршуватися. Такі бензини не можна використовувати в автомобілях з карбюраторними двигунами, так як буде збільшуватися витрата пального, а спирт,що міститься в паливі буде пошкоджувати деталі із пластмаси та гуми, які є в карбюраторі. Для використання оксигенатних бензинів в старих автомобілях необхідно модернізувати паливну систему (регулювання паливного насосу і заміна деталей, що підлягають корозії).

На сьогоднішній день оксигенати класу спиртів доцільно розглядати як основну сировину для створення безпечних, з точки зору екології, компонентів автомобільних бензинів.

Етанол, що виробляється з відновлюваних джерел сировини, займає основне місце серед оксигенатів.

Якщо розглядати етанол як добавку до автомобільного бензину, то можна констатувати, що він є:

* летким;
* однорідним;
* має високу антидетонаційну стійкість;
* має досить високу теплоту згорання;
* має постійну температуру кипіння.

Але не зважаючи на ряд позитивних властивостей слід все ж таки врахувати й недоліки використання етанолу в сумішевих бензинах. До них можна віднести [10]:

* низька стабільність бензино-спиртових сумішей;
* висока чутливість сумішей до води;
* підвищується схильність до розшарування при низьких температурах;
* етанол є сильним агресивним корозійним агентом для деталей автомобіля;
* етанол негативно впливає на гуми та пластмаси;
* етанол є гідрофільним компонентом.

Так як етанол є гідрофільним компонентом, в дипломній роботі ми намагалися усунути цей недолік за допомогою додавання поверхнево-активної речовини, а також визначити зміну показників якості палива, а саме тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійну активність та густину.

**Мета і завдання дипломної роботи**

Мета дипломної роботи – визначення впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність, тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійну активність та густину водно-спиртових емульсій бензину.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі задачі:

1. Вибір ПАР для проведення роботи по стабілізації емульсії оксигенатного бензину, а також дослідження по впливу ПАР на тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійну активність та густину;
2. Виконати та опрацювати методи досліджень, що використовуються в дипломній роботі;
3. Провести експериментальні дослідження визначення впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність, тиск насиченої пари, фракційний склад та корозію мідної пластинки водно-спиртової емульсії бензину;
4. Обґрунтувати вплив поверхнево-активних речовин на показники якості водно-спиртової емульсії бензину.

Об’єкт дослідження – процес визначення впливу поверхнево-активних речовин на деякі показники якості водно-спиртової емульсії бензину.

Предмет дослідження – аналіз впливу поверхнево-активних речовин на фізико-хімічні характеристики водно-спиртової емульсії бензину та механізм їх дії.

**Практичне значення отриманих результатів**

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що застосування поверхнево-активних речовин дає можливість використання оксигенвмісних бензинів без зміни конструкцій двигунів в автомобілях. При застосуванні поверхнево-активних речовин в таких бензинах покращуються фазова стабільність та показники їх якості, а саме густина, фракційний склад, корозійна активність та тиск насиченої пари.

**Особистий внесок випускника**

Випускником самостійно була проаналізована наукова література, що стосується теми дипломної роботи. Разом з науковим керівником було обрано поверхнево-активну речовину для проведення роботи по стабілізації водно-спиртової емульсії бензину, а також було досліджено вплив ПАР на фазову стабільність, тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійну активність та густину. Було виконано та опрацьовано методи досліджень, що використовувалися дипломній роботі.

Обґрунтування впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність та показники якості водно-спиртової емульсії бензину проводилось випускником разом з науковим керівником.

**РОЗДІЛ 1**

**«ОКСИГЕНАТНІ» БЕНЗИНИ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНЕ ПАЛИВО. ЇХ ВЛАСТИВОСТІ, ПЕРЕВАГИ ТА НЕДОЛІКИ**

**1.1. Альтернативні ресурси для виробництва моторних палив**

З точки зору можливості використання для отримання моторних палив первинні енергетичні ресурси можна розділити на дві великі групи. До першої групи можна віднести первинні енергетичні ресурси, що можуть бути безпосередньо використані для виробництва палив. До них входять горючі копалини та біомаса. До другої групи відносяться інші первинні енергоресурси, які можуть бути використані для безпосереднього виробництва палив, але сприяютьрозширенню сировинної бази для їх отримання [11].

До альтернативних ресурсів для безпосереднього виробництва моторних палив можуть бути віднесені такі: важкі нафти, промислова технологія добування, транспортування та переробки яких на даний час не повністю відпрацьована або неконкурентноспроможна в порівнянні з технологіями, що використовуються для звичайних нафт при існуючих рівнях затрат; природні бітуми у всіх їх різновидах і проявах; кам’яне та буре вугілля; горючі сланці; природний газ; вторинні ресурси, що включають в себе зріджений газ, що отримується при переробці нафти, природного та попутного газів, а також коксовий, доменний, генераторний гази та інші; біомаса (деревина, морські водорослі, сільськогосподарські культури та відходи їх переробки та використання та інші).

За своїм характером, альтернативні сировинні ресурси є багатофункціональними. Це проявляється в виборі технології для однієї і тієї ж сировини і отриманні різних видів палив, а із сировини різних видів – одного і того ж пального. Можливі напрями переробки основних енергетичних ресурсів в моторні палива показані на рис.1.1.

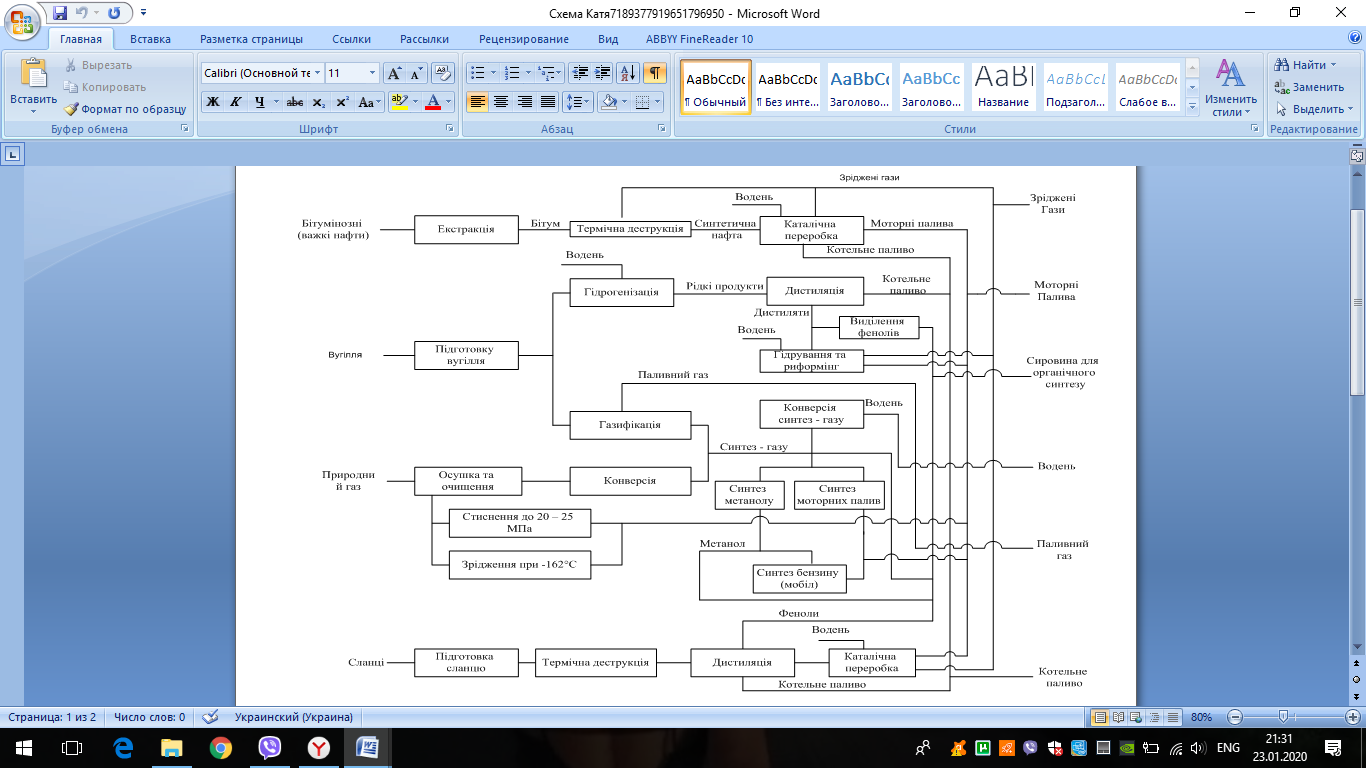


Рис 1.1. Шляхи переробки основних енергетичних ресурсів в моторні палива

Альтернативними моторними паливами можна назвати рідкі і газоподібні палива, що отримуються з нетрадиційних видів сировини, які можуть бути використані в мобільних енергоустановках транспорту, сільського господарства , промисловості, будівництва.

До таких мобільних установок відносяться карбюраторні автомобільні і поршневі авіаційні двигуни, швидкохідні автотракторні, тепловозні і суднові дизелі, середньо і малооборотні дизелі, турбогвинтові і турбореактивні двигуни авіаційної техніки, газотурбінні установки водного транспорту.

За умовами зберігання і своїми фізико-хімічними властивостями альтернативні моторні палива можуть бути розділені на три групи [12]:

1. Палива на нафтовій основі з добавками нафтового походження у вигляді кисневмісних сполук (спиртів та ефірів, водно-паливних емульсій); за експлуатаційними властивостями вони близькі до нафтових дистилятних палив.

2. Синтетичні (штучні) рідкі палива, ідентичні (або близькі) за властивостями традиційним нафтовим паливам та отримувані при переробці рідкої, газоподібної або твердої сировини. До цієї групи можна віднести бензини, реактивні, дизельні і газотурбінні палива, що отримані з важких нафт, природних бітумів, вугілля, горючих сланців, бензини отримані з метанолу, а також палива , отримані прямим синтезом СО та Н2.

3. Нафтові палива, що суттєво відрізняються за фізико-хімічними і експлуатаційними властивостями і, в окремих випадках, по агрегатному стану від традиційних. До цієї групи можна віднести спиртові палива , що використовуються в чистому вигляді (метанол, етанол та їх суміші з вищими спиртами), а також газоподібні палива – природний стиснений газ, природний зріджений газ, зріджений нафтовий газ (пропан-бутан), аміак, водень, генераторний та інші штучні гази.

У зв’язку зі збереженням техніко-експлуатаційних характеристик автомобілів, при використанні першої групи альтернативних палив доцільність та ефективність їх використання визначається ресурсною базою і техніко-економічними показниками виробництва палив.

**1.2. Класифікація та загальні властивості оксигенатів**

Оксигенати – кисневмісні сполуки. В дипломній роботі нас цікавлять ті кисневмісні сполуки, які можуть бути використані в якості моторного палива або добавок до нього.

Термін «кисневмісні палива», або «палива з оксигенатами», може відноситися до різних типів палива. Кисневмісний бензин, як правило, містить аліфатичні спирти або ефіри. За досить короткий час ідея забезпечення більш повного згорання бензину в двигунах, за рахунок введення кисню до складу палива, перетворилася в ідею введення в паливо кисневмісних добавок і його виробництво. Такому швидкому прогресу у виробництві оксигенатів сприяло відкриття вдалого поєднання високих антидетонаційних та екологічних властивостей в ряді кисневмісних сполук. Це і призвело, особливо в останній період, до значного росту їх використання і розвитку нових технологій отримання різних оксигенатів [13].

На сьогоднішній день, в усіх розвинених країнах, оксигенати розглядаються як основна альтернатива металоорганічним антидетонаторам і високооктановим ароматичним компонентам бензинів.

На практиці використовують: метанол, етанол, метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ), етил-трет-бутиловий ефір (ЕТБЕ), метил-трет-аміловий ефір (МТАЕ), етил-трет-аміловий ефір (ЕТАЕ), диізопропіловий ефір (ДІПЕ), метил-втор-пентиловий ефір (МВПЕ) та інші. Введення оксигенатів до моторних палив дозволяє вирішити декілька задач:

* покращити експлуатаційні властивості нафтових палив, в першу чергу підвищити їх детонаційну стійкість, так як збільшення концентрації кисню в паливі знижує теплоту згорання паливно-повітряної суміші, відбувається більш швидкий вивід тепло з камери згорання, і в результаті знижується максимальна температура горіння;
* зменшити витрату нафти на виробництво моторних палив. Заміщення вуглеводнів на оксигенати дозволяє зекономити приблизно подвійний об’єм нафти, так як на виробництво 1 т моторного палива витрачається від 1,5 до 2 т нафти (в залежності від глибини переробки).

Окрім того, оксигенати знижують вміст токсичних речовин у відпрацьованих газах, збільшуючи повноту згорання палив. Наприклад, введення з оксигенатами 2 % кисню до складу палива знижує вміст монооксиду вуглеводню (чадного газу) та незгорівших вуглеводнів на 7-10 % у відпрацьованих газах.

Класифікація високоактивних паливних оксигенатів наведена на рис. 1.2. [14].

Паливні оксигенати

Аліфатичні спирти

Ефіри

Метанол

Етанол

Ізопропанол

Бутаноли

н-бутанол

Ізобутаноли

МТБЕ

МТАЕ

ЕТБЕ

ДІПЕ

Рис. 1.2. Класифікація паливних оксигенатів

В табл.1.1 наведені основні фізико-хімічні характеристики оксигенатів.

Таблиця 1.1

Основні фізико-хімічні характеристики оксигенатів

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показник | Базовий бензин | Метанол | Етанол | Ізопропанол | н-Бутанол | Ізобутанол | МТБЕ | МТАЕ | ЕТБЕ | ДІПЕ |
| Густина при 20оС, кг/м3 | 700-780 | 791,4 | 789,3 | 789 | 810 | 802 | 746 | 770 | 742 | 726 |
| ОЧММ  ОЧДМ | 75-85  75-95 | 94  111 | 92  108 | 95  117 | 94  99,6 | 96  108 | 102  118 | 99  112 | 105  118 | 100  110 |
| ТемператураоС:  кипіння  застигання | 35-205  -60-:-80 | 64,7  -93,9 | 78,4  -114,1 | 82,4  -89,5 | 117,5  -90,2 | 108,1  -108 | 55,2  -108 | 86,3  - | 73  -97 | 68  -86,2 |
| Теплота, кДж/кг:  випаровування  згорання | 180-306  42500 | 1183  22315 | 839,3  26945 | 672  33470 | 591,2  35520 | 578,4  35520 | 337  38220 | 326  39392 | 315  39262 | 314  39344 |
| Вміст кисню,% (мас.) | - | 49,9 | 34,7 | 26,6 | 21,6 | 21,6 | 18,2 | 15,7 | 15,7 | 15,6 |
| ГДК парів, мг/м3 | 100 | 5 | 1000 | 10 | 10 | 10 | 100 | - | - | 250 |
| ТНП при 38оС, кПа | 45-100 | 35 | 17 | 13 | 8,4 | 8,5 | 61 | 22 | 2,7 | 47 |
| Максимально допустимий вміст в бензині, % (об.) | 100 | 3 | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 | 15 | 15 | 11 |

**1.3 Етанол, в якості оксигенатної добавки до бензину**

З огляду на те, що запаси нафти вкрай обмежені, а етанол може бути виготовленим з постійно відновлюваних джерел рослинної сировини, біомаси, а також вугілля, побутових відходів, виробництво бензинів з етанолом є перспективним.

Аналіз порівняльних випробувань з відомими кисневмісними компонентами показує, що при рівних їх концентраціях антидетонаційна ефективність етанолу істотно вища. З цього випливає, що використання етанолу в якості октано- підвищуючої добавки краще, ніж застосування МТБЕ, ЕТБЕ та інших добавок в такій самій кількості.

При концентраціі етанолу в бензоетанольному паливі до 10% вносити зміни до конструкції двигунів внутрішнього згорання не потрібно.

Досвід застосування етанолу в складі бензинів особливо при високих концетраціях виявив ряд проблем. До них відносяться: фазова нестабільність бензоетанольних палив (спирти, як відомо, змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях і її присутність є основною причиною фазового розділення), корозійна активність по відношенню до металевих матеріалів двигуна, дія на гумові матеріали і т.д.

Тому введення в бензин етанолу потребує обов’язкового включення до його складу стабілізуючих добавок, що дозволяють гомогенізувати систему бензен-вода-спирт та антикорозійної присадки.

В якості стабілізаторів, як показує аналіз літературних даних, бензоетанольних сумішей пропонується використовувати аліфатичні спирти нормальної та розгалудженої будови, алкіл ацетати, прості та складні ефіри та їх металоорганічні похідні, кетони, аміни, поверхнево-активні речовини, а також гліколіз та їх ефіри, альдегіди, ацеталі, алкіл карбонати, карбонові кислоти та суміші вказаних з’єднань. Додавання вказаних сполук зашкоджує розшаровуванню спиртовмісного бензину до температури -40оС.

Таким чином етанол є найбільш перспективною кисневмісною добавкою до бензинів, а проблеми пов’язані з його використанням можуть бути успішно вирішені за рахунок використання присадок або за рахунок конструктивних змін в двигунах внутрішнього згорання [15].

**1.4. Проблеми, що виникають під час використання етанолу в бензинах, та шляхи їх вирішення**

Якість палива, що застосовується в автомобілях з різними двигунами, відбивається на терміні їх служби та експлуатації. В тому випадку, якщо вміст використовуваного палива не підходить для температури навколишнього повітря або якщо паливо швидко випаровується, погіршується керованість автомобілем. Бензин є складним з'єднанням, до складу якого входить близько 300 різних компонентів, в основному вуглеводні, отримані шляхом переробки сирої нафти. Так, в США нафтопереробні компанії повинні дотримуватися стандартів на бензин, встановлених Американським товариством з випробування матеріалів (ASTM), Управлінням по охороні навколишнього середовища, державними регулюючими органами, а також різні внутрішні стандарти.

Досвід застосування етанольних палив дозволив виявити деякі недоліки композицій на основі етанолу, пов'язані з розходженням фізико-хімічних властивостей бензину і спирту, до яких можна віднести наступні:

- підвищена корозійна активність по відношенню до ряду конструкційних матеріалов;

- погіршення змащувальних і протизносних властивостей ;

- знижена теплота згоряння;

- негативний вплив на гуми і пластмаси (проникає в матеріал шлангів і герметичних ущільнень, що збільшує втрати палива при випаровуванні);

- розшарування спиртобензинових сумішей у присутності води;

- підвищення тиску насичених парів палива, а тому, збільшення ймовірності утворення парових пробок у паливній системі.

Більшість з цих недоліків можна легко усунути [16]. Швидкість корозії зростає зі збільшенням вмісту води, але до певної межі. Максимальна швидкість корозії в етанолі становить 0,6г / (м2·год) при утриманні 60% води, швидкість корозії міді в етанолі - 0,4 г / (м2·год) при вмісті 85% води. Для покращення таких експлуатаційних показників спиртових палив, як їх протизносні властивості і корозійну агресивність, в паливо рекомендується вводити пакет модифікаторів: змазуючу присадку, інгібітори корозії [17] (оксиетильовані алкілфеноли; алкілімідазоліни; масло ПОД -продукт взаємодії основних – циклогексанол і циклогексанон і побічних продуктів циклогексана [18].

Межі займання бензино-етанольної суміші ширше, ніж у чистого бензину, тому застосування спиртових композіцій дозволяє працювати на збіднених сумішах. Внаслідок цього, незважаючи на нижчу теплоту згорання, збільшення витрати палива незначне. Що стосується агресивної дії на гумовотехнічні вироби, то підбором полімерних матеріалів, стійких до дії спиртів. можна не допустити втрати палива з випаровуванням.

1.4.1. Фазова нестабільність бензино-спиртових палив

Основним недоліком бензино-спиртових палив є фазова нестабільність, зумовлена наявністю в них невеликих кількостей води і як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів [19]. Введенням в спиртові палива відповідних модифікаторів і стабілізаторів вдається подолати труднощі, що виникають [20]. Найбільший вплив на розшаровуваність спиртових бензинів чинить вміст води. Для забезпечення стабільності бензинів зі спиртами при виробництві, зберіганні та використанні необхідно: попереджати потрапляння до них води; використовувати стабілізуючі добавки, що гомогенізують систему бензин-вода-спирт [21].

Також рекомендується вводити спирт в бензин безпосередньо перед заправкою автомобіля.

Як стабілізатори бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати: аліфатичні спирти С3-С12 нормальної і розгалуженої будови, феноли, алкілацетати, прості і складні ефіри та їх металлоорганичні похідні, кетони, аміни, ПАР, а також гліколі та їх ефіри, альдегіди, кетали, ацетали, алкілкарбонати, карбонові кислоти і суміші зазначених сполук. Хорошими і при цьому дешевими стабілізаторами є сивушні оливи, що забезпечують гомогенність палива при температурі вище – 25оС. Здатність бензино-етанольних сумішей до розшарування залежить від складу бензину, вмісту спирту і вмісту води в композиції. Зі збільшенням концентрації ароматичних сполук в бензині і збільшенням вмісту в паливі спирту температура помутніння знижується. Однак кількість води в системі є значно важливішим чинником.

Вплив високого вмісту етилового спирту в бензині було вивчено на початку 1970-х років рядом методів, пов'язаних з отриманням продуктів і їх виділенням. В даний час бензин і етанол ретельно вивчаються для забезпечення належного змішування.

1.4.2. Залежність фазової стабільності від концентрації етанолу в бензині

У світовій практиці в якості октанопідвищуючої добавки найбільш поширеним є абсолютований етанол, що містить не менше 99,5% основної речовини. Однак в дійсності не завжди необхідно зневоднювати етанол до такої глибини, часто можна обмежитися набагато меншими ступенями очищення. Вважалося важливим визначити оптимальний залишковий вміст вологи в етиловому спирті, при якому не порушується фазова стабільність композиції. При цьому в кожному конкретному випадку кількісних співвідношень спирту і бензину оптимальний вміст вологи в спирті буде різним.

Для оцінки взаємної розчинності компонентів спирто-бензинової суміші визначалися температури помутніння з різним об'ємним вмістом етанолу [22]. Як значення, що задовольняє ГОСТ, була прийнята температура помутніння Бензаноли місці виробництва, рівна мінус 30°С. Отримані результати представлені на рис. 1.3., який демонструє, що стабільність композицій зростає при збільшенні вмісту в них спирту. З рисунка видно також, що, дійсно, застосування етанолу навіть при невисоких концентраціях не вимагає такого глибокого ступеня зневоднення, який використовується традиційно.

Начало формы

Начало формы

Конец формы

Начало формы

Температура помутніння, о С

10 % спирту

20 % спирту

30 % спирту

40 % спирту

50 % спирту

Вміст води в етанолі, % (об.)

2

3

4

-40

-30

-20

-10

0

Начало формы

Конец формы

Рис. 1.3. Залежність температури помутніння спирто-бензинової суміші від вмісту води в спирті для композицій різного кількісного складу

При вмісті етанолу 10% (об.) залишковий вміст води в етанолі може досягати 2,5% (об.), А в композиції, що містить 50% (об.) і трохи більше 40% (об.) спирту, взагалі немає необхідності застосовувати абсолютування. Ця залежність пояснюється різницею в співвідношенні вода: спирт: вуглеводні, значення яких для етанолвмісних палив різного складу представлені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2.

Масове співвідношення вода:спирт:вуглеводні в паливних композиціях різного кількісного складу

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вміст води в етанолі, % (мас.) | Вміст етанолу (з водою) в паливі, % (мас.) | | | | | |
| 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| 1,38  1,89  2,10  2,37  2,81  3,22  3,53 | 1:71:1377  1:52:996  1:47:905  1:41:802  1:35:676  1:30:590  1:27:538 | 1:71:652  1:52:476  1:47:429  1:41:380  1:35:320  1:30:280  1:27:255 | 1:71:290  1:52:212  1:47:190  1:41:169  1:35:142  1:30:124  1:27:113 | 1:71:169  1:52:123  1:47:111  1:41:98  1:35:83  1:30:72  1:27:66 | 1:71:109  1:52:79  1:47:50  1:41:63  1:35:53  1:30:47  1:27:42 | 1:71:72  1:52:53  1:47:48  1:41:42  1:35:36  1:30:31  1:27:28 |

Із таблиці видно, що співвідношення етанол:вуглеводні, що приходяться на 1 г води, мінімальне для 5 % (мас.) етанолу, що містить 3,53 % (мас.) води, і максимальне для 50 % (мас.) етанолу, що містить 1,38 % (мас.) води. Це співвідношення збільшується з підвищенням концентрації спирту в композиції і зниженням вмісту в ньому води.

Система бензин-спирт-вода являє собою емульсію, в якій бензин є дисперсійним середовищем, вода – дисперсною фазою, а спирт – емульгатором. Молекула етанолу складається з полярної гідроксильної групи і практично неполярного вуглеводневого радикалу, тобто являє собою поверхнево-активну речовину (ПАР). Однак ефективність його як ПАР невелика, так як вуглеводневий радикал занадто короткий. Тому для стабілізації емульсії води в бензині потрібні великі кількості етанолу. На рис. 1.3 показаний механізм стабілізації емульсії вода-бензин етанолом.

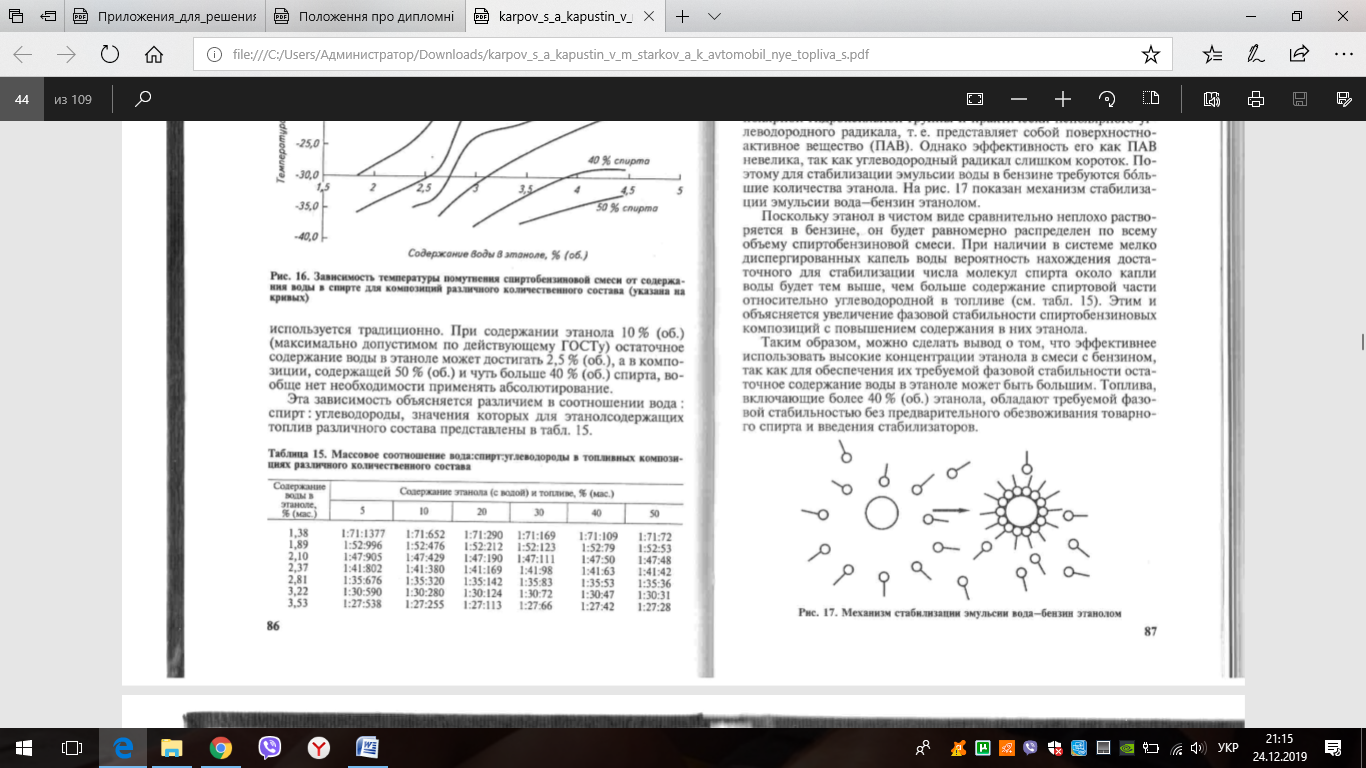


Рис. 1.4 Механізм стабілізації емульсії вода – бензин етанолом

Оскільки етанол в чистому вигляді порівняно непогано розчинається в бензині, він буде рівномірно розподілений по всьому об'єму спирто-бензинової суміші. При наявності в системі дрібно диспергованих крапель води ймовірність знаходження достатнього для стабілізації числа молекул спирту біля краплі води буде тим вище, чим більше вміст спиртової частини щодо вуглеводневої в паливі (див. табл. 1.2). Цим і пояснюється збільшення фазової стабільності спирто-бензинових композицій з підвищенням вмісту в них етанолу [23].

Таким чином, можна зробити висновок про те, що ефективніше використовувати високі концентрації етанолу в суміші з бензином, так як для забезпечення їх необхідної фазової стабільності залишковий вміст води в етанолі може бути більшим. Палива, що включають в себе більше 40 % (об.) етанолу, володіють потрібною фазовою стабільністю без попереднього зневоднення товарного спирту і введення стабілізаторів.

1.4.3. Леткість і тиск насичених парів

Перед тим як потрапити в циліндр двигуна, рідкий бензин проходить через паливний інжектор або карбюратор, розпорошується і перетворюється на пару. Дуже важливо враховувати здатність палива до випаровування. Здатність палива до випаровування або переходу з рідкого стану в газоподібний називається леткість. Ознаками низької випаровуваності є поганий запуск холодного двигуна, слабкий прогрів, погана керованість в прохолодну погоду і нерівномірна подача палива. У разі високої випаровуваності найбільш легка частина палива переходить в газоподібний стан, що може привести до зменшення подачі палива і викликати утворення парових пробок, втрату потужності, жорстку роботу або «перекидання» двигуна, зменшення пробігу і збільшення летких викидів вуглеводнів що зумовлюють перевантаження бачка для випаровувань.

Перед нафтоперероблюючими заводами стоїть сезонне завдання випускати палива з відповідним тиском насичених парів для літнього та зимового періодів. Тест на тиск парів є кількісною характеристикою, яку проводять на зразку палива. Він називається тестом на визначення тиску насичених парів за Рейдом.

Тиск насичених парів є одним з найважливіших експлуатаційних властивостей автомобілиних палив, що відповідає за його пускові якості. Добавка етилового спирту до бензинy змінює тиск насичених парів сумішевого палива. Незважаючи на те, що чистий спирт має нижчий тиск насичених парів, ніж середній бензен, при їх компаундуванні цей показник збільшується.

При додаванні спирту в кількості до 6 % (об.) тиск насичених парів композиції різко зростає, і з подальшим збільшенням концентрації спирту в бензині цей показник поступово падає.

Така аномальна поведінка палива пов’язана з тим, що при компаундуванні спрут з вуглеводнями утворюється азеотроп, що має більш високий тиск насичених парів, ніж обидва компоненти, що його утворюють. Тому суміші з невеликою кількістю етанолу (порядку 5-6 %) мають тиск насичених парів близький до тиску насичених парів азеотропну. При подальшому збільшенні концентрації етилового спирту в суміші тиск насичених парів поступово знижується, прямуючи до значення цього показника для чистого етанолу.

Таким чином можна зробити висновки, що доцільніше використовувати високі концентрації етилового спирту, щоб знизити вплив на цей показник, що до того ж дозволить покращити екологічні характеристики палива [24].

**1.5. Висновки до розділу**

В розділі наведені основні властивості оксигенатних бензинів. Описано, що в результаті додавання етилового спирту до бензину відбувається вплив на основні експлуатаційні показники палива такі як тиск насиченої пари, фракційний склад, корозійна активність та густина.

**РОЗДІЛ 2**

**СТАБІЛІЗАЦІЯ ЕМУЛЬСІЙ ТИПУ ВОДА-МАСЛО ЗА ДОПОМОГОЮ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

**2.1. Поверхнево-активні речовини та їх класифікація**

В принципі, будь-яка речовина, що знижує поверхневий натяг, є поверхнево-активною, але терміном ПАР позначають речовини з певними властивостями, будовою і адсорбційної здатністю.

Виділяють два великі класи ПАР, що розрізняються характером адсорбції і механізмом стабілізації дисперсних систем.

До першого класу відносяться низькомолекулярні сполуки дифільного характеру, тобто сполуки, що мають гідрофільну «голову» (одну або кілька полярних груп, наприклад, -ОН, -СООН, - SO3H, -OSO3H, -COOMe, -N+(CH3)3I-, -NH2) і гідрофобний «хвіст» (як правило, алsфатичyний ланцюг, що іноді включає і ароматичну групу. За своїм застосуванням ПАР даного класу діляться на змочувачі, солюбілізатори, емульгатори, миючі агенти, піноутворювачі і т. д. За хімічними властивостям вони поділяються на: 1) аніоноактівні (наприклад, солі карбонових кислот, алкілсульфати, алкілсульфонати); 2) катіоноактивні (наприклад, четвертинні амонієві основи, солі амінів); 3) неіоногенні (спирти, ефіри і т. д.).

До другого класу відносяться високомолекулярні сполуки, в яких чергуються гідрофільні і гідрофобні групи, рівномірно розподілені по всій довжині полімерного ланцюга. Від них слід відрізняти високомолекулярні ПАР, побудовані з двох або трьох відрізків, кожен з яких складається з гідрофільних або гідрофобних блоків мономерів. Як приклад можна назвати плюронік, що складається з гідрофільного ланцюга оксиетилену і гідрофобного ланцюга оксипропілену. За механізмом адсорбції та емульгуючим властивостям такі сполуки слід відносити до поверхнево-активних речовин першого класу.

Прикладами високомолекулярних ПАР можуть слугувати полівінілові спирти, желатину, казеїн, поліакриламід і т. д. [25].

2.1.1. Аніонні ПАР

Аніонні ПАР (АПАР) - це дифільні органічні сполуки, які, діссоцііюючи в воді, утворюють аніон з довгим вуглеводневим радикалом - носієм поверхневої активності; катіон при цьому не є поверхнево-активним. До числа основних АПАВ відносяться:

- мила RCOONa, RCOOK;

- алкілсульфати і алкілфосфати ROSO3Me, ROPO3Me2;

- алкіларілсульфонати (найчастіше алкілбензолсульфонати RC6H4SO3Me);

- алкілсульфонати і алкілфосфонати RSO3Me, RPO3Me2;

- алкілсульфосукцінати



- алкілетоксісульфати і алкілетоксіфосфати





Аніонні ПАР використовують як змочувачі, детергенти, піноутворювачі. Вони є головними міцелоутворюючими ПАР з найбільшим обсягом виробництва та асортиментом. Найбільш активно проявляють свої властивості в лужних середовищах, хоча можуть використовуватися і в кислих, наприклад, при обробці металів кислотами для зняття окисної плівки.

Полярна група може міститися не тільки в кінці вуглеводневого ланцюга. Крім того, в молекулі можуть бути і інші полярні групи, які збільшують дифільність молекули. До таких груп відносять карбамідний - CONH2, cульфамідний - OSO2NH2, простий ефірний - С-О-С-і складноефірний зв'язок -СОО-.

Найбільшого поширення серед аніонних ПАР отримали сполуки, що включають від 10 до 20 атомів вуглецю в алифатичному ланцюзі. Якщо в алифатичному ланцюзі в якості замісника міститься бензольне кільце, то

мінімальне число атомів вуглецю знижується до 8-14. Аніоноактивні ПАР складають понад 60% усіх поверхнево-активних речовин, що виготовляються.

Найбільше застосування знайшли натрієві, калієві, етанол амінові та амонієві солі алкілкарбонових кислот. Крім перерахованих вище ПАР широко застосовуються сульфати гліцеридів аліфатичних кислот, наприклад, касторової олії і сульфопохідні моно- і диетаноламіди аліфатичних кислот [26].





2.1.2. Неіоногенні ПАР

Неіоногенні ПАР - розчинні як в кислому, так і в лужному середовищі сполуки, що не дисоціюють у воді [27].

До них відносяться:

- оксиалкільовані первинні і вторинні жирні спирти;

- поліетіленгліколеві ефіри;

- оксиалкільовані алкілфеноли;

- плюронік;

- гліцериди, глюкозиди, цукри і т.п.

Неіоногенні ПАР в якості компонентів миючих засобів не поступаються високоякісним милам і з рівним успіхом застосовуються в м'яких і жорстких водах, кислих і лужних середовищах. Вони зазвичай мають низьку піноутворюючу здатністьі можуть використовуватися як піногасники. Можливість регулювання їх властивостей шляхом варіювання числа оксиалкільних ланцюгів, поряд з низькою собівартістю, зумовлює їх широке виробництво і застосування.

Дифільність таких ПАР зумовлена наявністю в їх молекулах функціональних груп, які виявляють лише здатність сольватуватися або гідратуватися, але не дисоціюють у водних розчинах.

Гідрофільними групами в неіоногенних ПАР можуть бути:

· етиленоксидна -ОСН2СН2,

· етаноламінна



· диетаноламінна



та інші.

Гідрофобними є вуглеводневі ланцюги (нерозгалужені і розгалужені) з числом метиленових груп від 10 до 20.

Неіоногенні ПАР на основі оксиду етилену мають загальну формулу:



де R - алкіл, X - атом кисню, азоту, сірки або фрагмент функціональної групи: карбоксильної -COO-, амідної -CONH-, фенольної -C6H4O- та ін.

Залежно від будови гідрофобної частини молекули, тобто в залежності від того, які вихідні речовини слугують основою - протонодонорами для оксиетилювання, неіоногенні ПАР ділять на 11 груп. У загальному вигляді брутто-формули найбільш поширених оксиетильованих продуктів наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

Оксиетильовані продукти

|  |  |
| --- | --- |
| Формула ПАР | Назва класу |
|  | Оксиетильовані (оксиалкіловані) спирти |
|  | Оксиетильовані (оксиалкіловані) алкіл карбонові кислоти |
|  | Оксиетильовані (оксиалкіловані) алкілфеноли |
|  | Оксиетильовані (оксиалкіловані) алкіламіни |
|  | Оксиетильовані (оксиалкіловані) алкілоламіди алкіл карбонових кислот |

2.1.3. Катіонні ПАР [28]

Катіонні ПАР (КПАР) - це дифільні органічні сполуки, які, дисоціюючись в воді, утворюють розвинений поверхнево-активний катіон; аніон при цьому не є поверхнево-активним.

До них відносяться:

- аліфатичні і ароматичні первинні, вторинні, третинні аміни та їх солі;

- четвертинні амонійні солі (ЧАС), в тому числі солі піридинових основ;

- оксиди третинних амінів.

ЧАС і солі піридинових основ розчинні як в кислому, так і в лужному середовищах.

КПАР використовують в якості інгібіторів корозії, флотореагентів, бактерицидних, дезінфікуючих та фунгіцидних засобів. Їх застосування поки обмежено через високу вартість.

2.1.4. Амфолітні ПАР

Амфотерні ПАР - сполуки, що містять у складі молекул обидва типи груп: кислотну (найчастіше карбоксильну) і основну (зазвичай аміногрупу різних ступенів заміщення). Залежно від рН середовища можуть проявляти властивості катіонних (рН <4), неіоногенних (4 - 9), аніонних (рН> 9) ПАР.

Найбільшого поширення набули:

а) алкіламінокарбонові кислоти,

б) бетаїн: алкілбетаїни, сульфобетаїни, фосфатбетаїни, амідобетаїни, оксиетильований бетаїн.

Промислове значення мають похідні амінокислот, амфоліти карбоксибетаїнового і імідазолінового ряду. Завдяки наявності в молекулах амфолітних ПАР кислотних і основних груп, їх властивості рівноцінні властивостям сумішей катіоноактивних і неіоногенних, аніоноактівних і неіоногенних ПАР. Це поєднання поверхнево-активних властивостей молекул різних класів ПАР в одній молекулі амфолітних ПАР дозволяє підвищити ефективність дії миючих засобів.

Наприклад, миюча здатність бетаїну і сульфобетаїнів рівноцінна до миючої здатності композиції оксиетильованих алканолів з неорганічними фосфатами.

Амфолітні ПАР пом'якшують тканини, волосся, володіють антистатичною дією, ефективні при застосуванні в жорсткій і холодній воді. Амфолітні ПАР добре поєднуються з ПАР всіх видів, мають гарні піноутворювальні властивості, бактерицидну активність і дерматологічні властивостями.

До природних амфолітів відносять деякі фосфоліпіди, наприклад, лецитин - складні ефіри гліцеридів вищих жирних кислот, ортофосфорну кислоту і холін [29].

**2.2. Класифікація властивостей речовин**

Фізичні та хімічні властивості органічних сполук залежать від маси молекул, розположення в ній атомів, взаємодії молекул одна з одною (міжмолекулярні сили або зв'язки) та атомів в молекулі (внутрішньомолекулярні сили або зв'язки).

Зазвичай виділяють три види властивостей:

1. Властивості, які залежать тільки від загального числа молекул, - колігативні. До них відносяться: об’єм моля газу, тиск ідеальних газів, осмотичний тиск, підвищення температури кипіння і зниження температури затвердіння.

2. Властивості, величина яких може бути виражена як сума величин властивостей окремих атомів або груп атомів, що входять до молекули, - адитивні. Як приклад можна привести молекулярну рефракцію, теплоту згорання і т.д.

3. Властивості, обумовлені наявністю певних атомів або груп атомів і їх розташуванням в просторі, - конститутивні. Характерно, що вони проявляються лише при певному з'єднанні атомів між собою. Прикладом можуть слугувати дипольні моменти, але тільки в тому випадку, якщо в молекулі один диполь. Іншим прикладом є забарвлення сполуки завдяки наявності певних хромофорних груп. Колігативні властивості речовин є функцією кінетичної енергії RТ, а адитивні властивості - функцією маси молекули і молекулярних сил.

Щоб зрозуміти зв'язок фізичних властивостей речовин з їх будовою, необхідно знати природу сил, що діють між молекулами. До сих пір не існує суворої теорії межмолекулярних сил. Суть сучасних теорій зводиться до того, що виявлені три найбільш ймовірні причини, що зумовлюють міжмолекулярну взаємодію неіоногенних сполук (сили Вандерваальса) - взаємодія постійних диполів (орієнтаційні сили Кеєзома) -, взаємодія наведених диполів (індукційні сили Дебая); взаємодія миттєвих диполів, утворених завдяки певному положенню електронів в молекулі (дисперсійні сили Лондона).

Орієнтаційні та індукційні сили часто не поділяють, називаючи їх суму полярними силами. Під дисперсійними силами ми розуміємо універсальні сили, обумовлені флуктуацією електронної густини і в чистому вигляді вони проявляються у неполярних молекулах (таких, як парафінові вуглеводні, благородні гази і т. д.) незалежно до того, якою формулою описується взаємодія (Лондона, Ліфшиця, Фольмера та ін.). Під полярними силами ми будемо розуміти сили, обумовлені наявністю дипольного моменту у молекул, також незалежно до агрегатного стану речовини і до формули, яка описує взаємодію.

До цих трьох видів сил можна додати сили слабкої хімічної взаємодії типу водневих зв'язків і слабких комплексоподібних взаємодій. Іноді водневі зв'язки не виділяють з орієнтаційних сил, відзначаючи їх однакову природу. Мелвін-Хьюз відносить до міжмолекулярних сил взаємодію між іонами, хоча в рівному ступені їх можна віднести до внутрішньо молекулярних зв’язків в рівному ступені.

Іноді при розрахунках дослідники не розділяють міжмолекулярні сили Вандерваальса на складові, а використовують напівемпіричні прийоми, що дають суму сил. Експериментальними характеристиками міжмолекулярної взаємодії є наступні. Теплота і робота випаровування при невеликих тисках насиченої пари - це ті реальні енергії, які необхідні, щоб перенести молекули з потенційної ями в рідини на нескінченно віддалені один від одної відстані, на яких міжмолекулярною взаємодією можна знехтувати, тобто в ідеальний газ. Добре корелюється з міжмолекулярною взаємодією діелектрична проникність і її функції.

Складні властивості, які є функцією ряду простих, не завжди можна віднести до того чи іншого виду. Тоді зручно виділити фактори, що визначають дану властивість, і проаналізувати кожен фактор окремо.

Крім того, властивості речовини бувають двовимірними - поверхневими, тривимірними - об'ємними і чотиривимірними - об'ємними, що змінюються в часі. Найбільш простими є двовимірні властивості, що й зумовило більш глибоку розробку їх теорії.

Колігативні властивості. Такий вид властивостей найбільш зручний для розрахунку, так як є загальним для всіх речовин. Однак колігативність виконується не при всіх умовах, наприклад, при високих концентраціях грають роль ускладнюючі фактори. Класичні прикладт колігативних властивостей – тиск Р та мольний об’єм V газу. При низьких концентраціях добре виконується рівняння:

PV=RT (2.1)

Але при високих концентраціях потрібно вводити поправки на міжмолекулярну взаємодію і власний об’єм молекул і колігативність порушується.

Конститутивні властивості ПАР. Характерні особливості будови молекул ПАР- полярна голова і неполярний хвіст - обумовлюють інтерес до такої властивості, як дипольний момент молекули, який у випадку аліфатичних молекул є

типово конститутивною властивістю. Дійсно, з наведених нижче даних видно, що дипольний момент молекул ПАР практично не змінюється в гомологічної ряду і залежить лише від полярної групи.

Дипольні моменти гомологів первинних амінів та меркаптанів, отримані в бензолі наведені в таблиці 2.2. [30].

Таблиця 2.2.

Дипольні моменти гомологів первинних амінів та меркаптанів, отримані в бензолі

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Аліфатичний радикал | Амін | Меркаптан |
| Метил  Етил  Пропіл  Бутил  Аміл  Гексил  Гептил  Октил | 1,46  1,40  1,26-1,35  1,32-1,45  1,55  1,3-1,59  1,60  1,41 | 1,26  1,38-1,48  1,33-1,51  1,32-1,53  1,50  -  1,55  - |

У разі наявності кількох полярних груп в молекулі, що володіють диполями, сумарний момент адитивний, проте їх слід складати векторно, бо дипольний момент – векторна величина.

Зв'язки С-Н, хоча і мають відмінне від нуля значення дипольного моменту, але в аліфатичних граничних з'єднаннях і їх похідних взаємно компенсуються, даючи нуль. При знаходженні декількох полярних груп в одному атомі вуглецю адитивність порушується, завдяки взаємному впливу. При знаходженні полярних груп в різних атомах вуглецю слід враховувати загальмоване або вільне обертання [31,32].

Адитивні властивості ПАР. До адитивних властивостей ПАР відносяться геометричні характеристики молекул і властивості, що зумовлені молекулярними силами. Адитивність особливо важлива для поверхнево-активних речовин, які при адсорбції на поверхнях взаємодіють окремими групами з різними фазами. Будова молекул ПАР (полярна група – «голова» і неполярна – «хвіст») полегшує дослідження їх властивостей: вони володіють рядом адитивних властивостей, які просто інтерпретуються і піддаються розрахунку, при цьому необхідно знати взаємодію різних груп з різними фазами та поверхнями.

**2.3. Поверхнево-активні речовини як стабілізатори емульсій**

Емульсії – одна з головних багаточисельних областей застосування ПАР. Це зумовлено не тільки тим, що вони є досить розповсюдженими реальними системами, але і їх важливою роллю в деяких виробничих процесах. Наприклад, такі процеси, як флотація, миюча дія, змащування, включають стадію емульгування.

Емульсії отримали саме широке розповсюдження в різних областях народного господарства: виробництві лікарських форм, нафтопереробній, текстильній, харчовій промисловостях, аеродромному та дорожньому будівництві, сільському господарстві і т.д. Виробництво деяких пластичних мас та каучуків включає процеси, що протікають в емульсійних системах. Такі важливі в хімічній технології процеси, як нітрування, сульфування, екстракція, відбуваються в емульсіях. Не дивлячись на це багато питань в теорії емульсій залишаються неясними.

Рідини, які утворюють емульсію, практично взаємно не змішуються (наприклад, бензол і вода), а їх молекули сильно відрізняються за своєю полярністю. Як правило, одна з фаз емульсії – вода, інша фаза – водо нерозчинна рідина, яку називають у загальному випадку «маслом». Відповідно до цього існують два типи емульсій – дисперсії масла у воді (М/В) і дисперсії води в маслі (В/М) (рис. 2.1.).

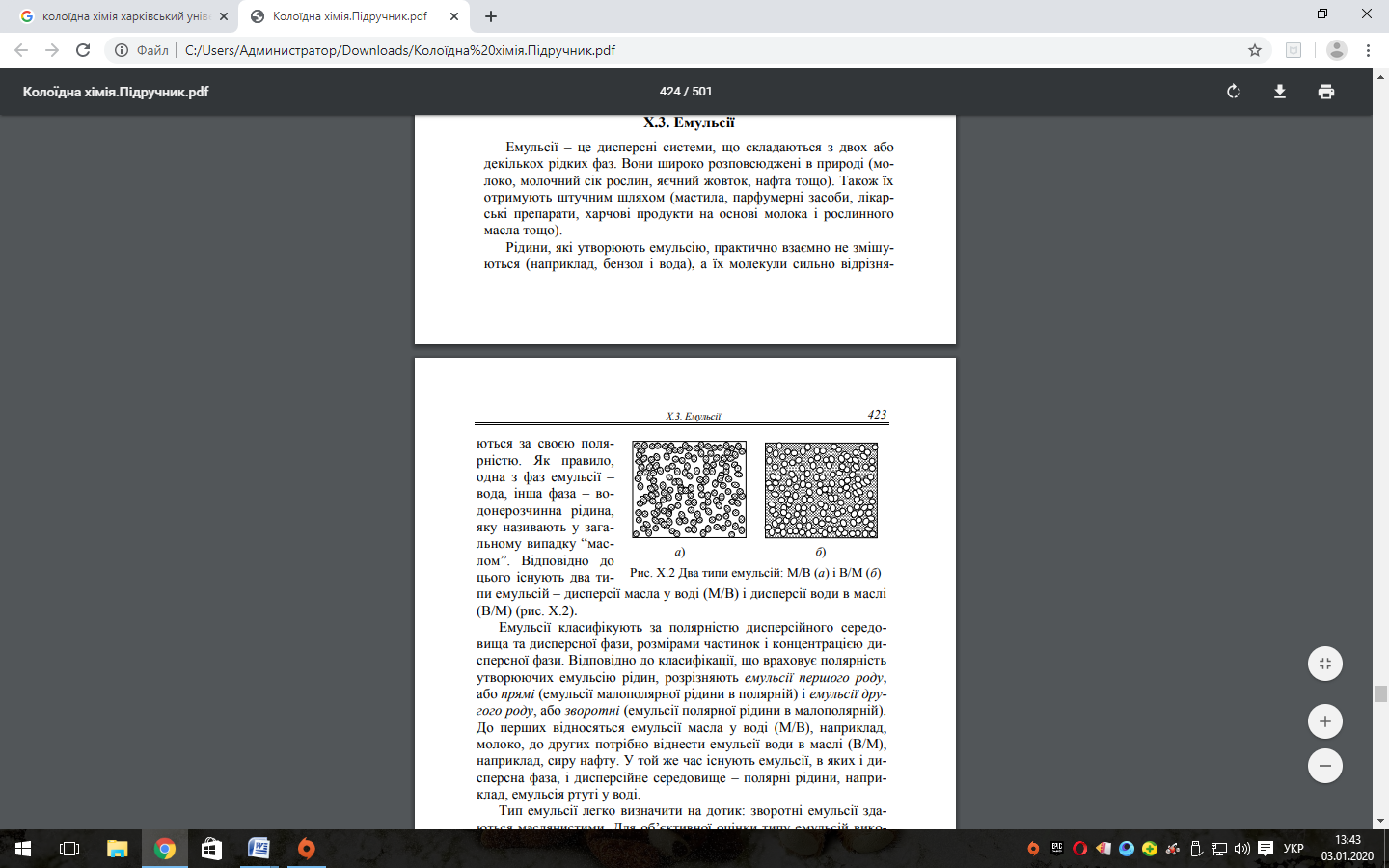


Рис. 2.1. Два типи емульсій: М/В (а) і В/М (б)

Емульсії класифікують за полярністю дисперсійного середовища та дисперсної фази, розмірами частинок і концентрацією дисперсної фази. Відповідно до класифікації, що враховує полярність утворюючих емульсій. Рідин, розрізняють емульсії першого роду, або прямі (емульсії мало полярної рідини в полярній) і емульсії другого роду, або зворотні (емульсії полярної рідини в мало полярній). До перших відносяться емульсії масла у воді (М/В), наприклад, молоко, до других потрібно віднести емульсії води в маслі (В/М), наприклад, сиру нафту. У той же час існують емульсії, в яких і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище – полярні рідини, наприклад, емульсія ртуті у воді.

Тип емульсії легко визначити на дотик: зворотні емульсії здаються маслянистими. Для об’єктивної оцінки типу емульсій використовують відмінності фізико-хімічних властивостей дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Досить часто тип емульсії визначають за розчинністю барвників в одній із фаз. Якщо при введенні розчинного барвника (наприклад, метиленового блакитного) забарвлення розповсюджується по всьому об’єму емульсії, то емульсія відноситься до типу М/В, якщо ж забарвленими виявляться тільки крапельки фази, що можна побачити в мікроскопі, то емульсію потрібно віднести до типу В/М. Аналогічні спостереження проводяться і з нерозчинними у воді барвниками, такими як судан ІІІ. Головною умовою при виборі барвника є його розчинність тільки в одній із фаз.

Тип емульсії можна встановити за здатністю змочувати поверхні різної природи. Розтікання на ліпофільних поверхнях спостерігається у разі емульсій типу В/М і навпаки. Якщо нанести краплю емульсії на звичайний фільтрувальний папір, то для більшості емульсій типу М/В можна помітити, як вода швидко розповсюджується по поверхні, залишаючи у центрі плями невелику краплю. У разі ж емульсії води в бензолі таке явище не спостерігається.

Значні відмінності електричної провідності рідин, які утворюють емульсію, дозволяють використати для визначення типу емульсії кондуктометричний метод. Вважаєтья, що електрична провідність дисперсної системи загалом за порядком величини близька до електричної провідності дисперсійного середовища. Високі значенні електричної провідності звичайно відповідають емульсіям типу М/В. Цей метод дає надійні результати в тому випадку, коли розміри частинок дисперсної фази не перевищують відстані між ними. Ця умова порушується з підвищенням концентрації емульсії.

Досить просто тип емульсії можна визначити, спостерігаючи за розведенням емульсії рідиною, що використовується як дисперсійне середовище. Наприклад, емульсія типу М/В буде розбавлятися водою.

Для розведених і помірно концентрованих емульсій їх тип можна встановити за допомогою методу флуоресценції. Емульсії типу В/М під дією ультрафіолетового випромінювання набувають видимого в темній камері забарвлення. Це відрізняє їх від емульсій типу М/В, які, як правило, не флуоресціюють.

Частинки емульсій – краплі, які мають переважно сферичну форму. Доказом цього може бути той факт, що концентраційна залежність в’язкості розведених емульсій описується граничним законом Ейнштейна:

 (2.2)

де і - в’язкість емульсії та дисперсійного середовища, відповідно; - об’ємна частки дисперсійної фази; 2,5 – коефіцієнт форми сферичних частинок.

Однак при >0,02 спостерігається відхилення від цього закону.

Більшість емульсій відноситься до мікрогетерогенних систем з розміром частинок більшим за 0,01 мкм. Так, наприклад, частинки жиру в коров’ячому молоці в середньому мають діаметр 0,5 мкм і видимі в звичайному мікроскопі. Однак, за певних умов, що дозволяють запобігти коалесценції крапель емульсії (тобто їх самочинному злиттю), можна отримати високодисперсну і стійку емульсію з діаметром частинок меншим за 0,1 мкм.

В залежності від концентрації дисперсної фази розрізняють розведені, концентровані і висококонцентровані емульсії.

До розведених відносять емульсії з концентрацією дисперсної фази, що не перевищує 0,1 об’ємн. %, наприклад, сиру нафту. Звичайно це досить стійкі високодисперсні системи. Їх агрегативна стійкість зумовлена малою частинкою концентрацією та наявністю поверхневого заряду, який виникає внаслідок адсорбції на поверхні крапель іонів електролітів, присутніх у середовищі у вигляді домішок. Але навіть при відсутності таких домішок, на думку деяких дослідників, можлива адсорбція іонів Н+ або ОН-,які завжди присутні у воді. У розведених емульсіях спостерігається електрофорез, а коагуляція електролітами підпорядковується правилу Шульца-Гарді.

До концентрованих емульсій відносять системи, концентрація дисперсної фази в яких становить від 0,1 до 74 об. % (рис. 2.2)

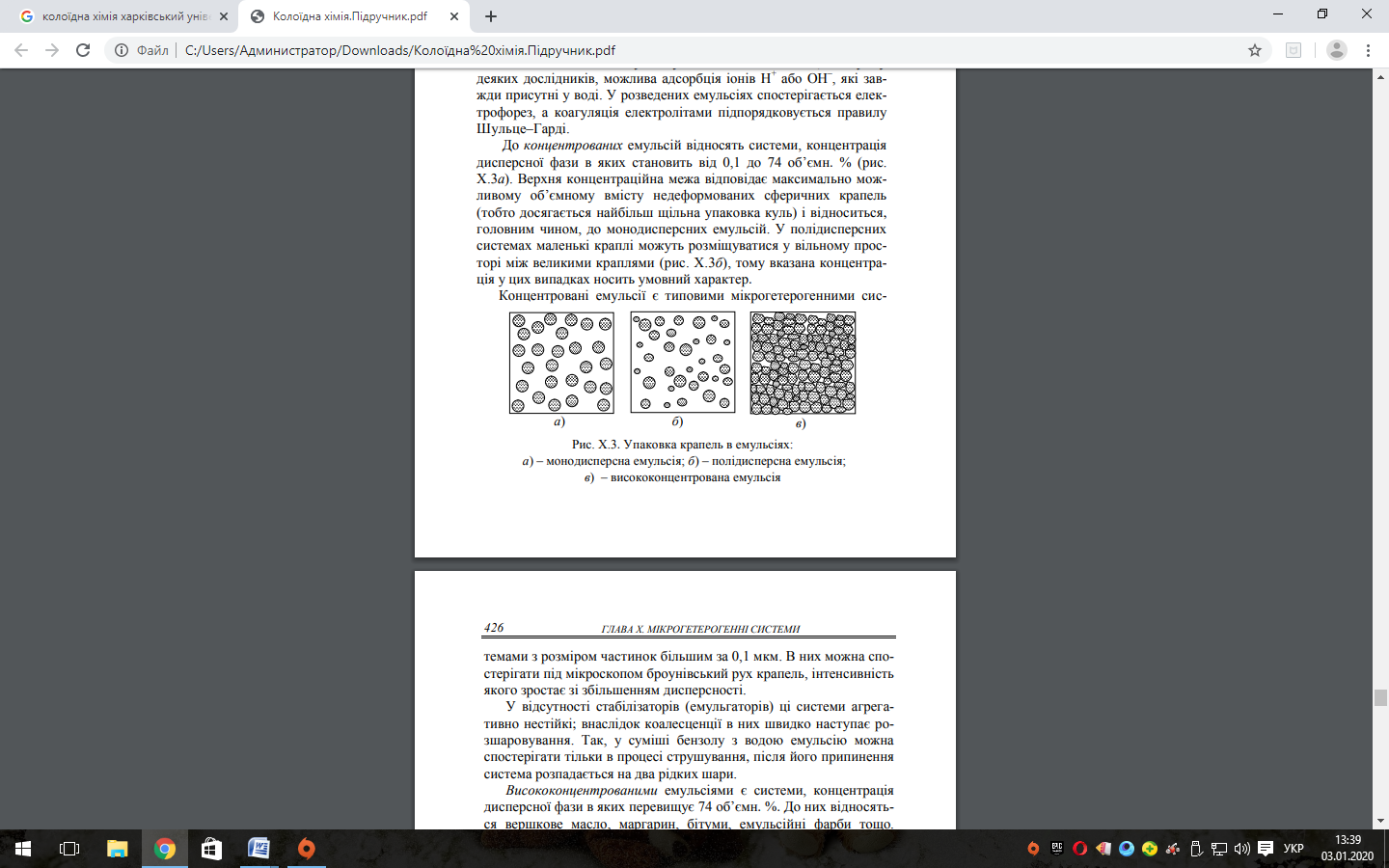


Рис. 2.2. Упаковка крапель в емульсіях:

а) – монодисперсна емульсія; б) – полідисперсна емульсія; в)- висококонцентрована емульсія

Верхня концентраційна межу відповідає максимально можливому об’ємному вмісту недеформованих сферичних крапель (тобто досягається найбільш щільна упаковка куль) і відноситься, головним чином, до монодисперсних емульсій. У полідисперсних системах маленькі краплі можуть розміщуватися у вільному просторі між великими краплями, тому вказана концентрація у цих випадках носить умовний характер.

Концентровані емульсії є типовими мікрогетерогенними системами з розміром частинок більшим за 0,1 мкм. В них можна спостерігати під мікроскопом броунівський рух крапель, інтенсивність якого зростає зі збільшенням дисперсності.

У відсутності стабілізаторів (емульгаторів) ці системи агрегативно нестійкі; внаслідок коалесценції в них швидко наступає розшаровування. Так, у суміші бензолу з водою емульсію можна спостерігати тільки в процесі струшування, після його припинення система розпадається на два рідких шари.

Висококонцентрованими емульсіями є системи, концентрація дисперсної фази в яких перевищує 74 об’ємн. %. До них відносяться вершкове масло, маргарин, бітуми, емульсійні фарби тощо. Краплі в таких системах істотно деформовані (рис. 2.1.), відділені одна від одної тонкими прошарками дисперсійного середовища – емульсійними плівками. Мінімальна товщина прошарків порядку 0,01 мкм, більш тонкі плівки розриваються, і система руйнується в процесі коалесценції.

Внаслідок щільної упаковки крапель їх рух в подібних емульсіях практично відсутній, вони не здатні до седиментації. Зі збільшенням концентрації дисперсної фази ці системи набувають структурно-механчних властивостей, притаманних гелям, і досягають такої консистенції, що їх навіть можна різати ножем.

Емульсії агрегативно нестійкі через надлишок вільної енергії на між фазній поверхні. Зниження поверхневої енергії в таких системах відбувається за рахунок самочинного скорочення поверхні внаслідок утворення агрегатів з окремих крапель з подальшим їх злиттям. У кінцевому результаті система може розшаруватися на два шари, що не змішуються.

Характеристиками агрегативної стійкості емульсії є швидкість їх розшарування або час життя окремих крапель у контакті одна з одною чи з між фазною поверхнею.

Для визначення швидкості розшарування визначають об’єм дисперсної фази, що відшарувалася за певний проміжок часу, який відлічується від часу приготування емульсії. За цими даними будують кінетичну криву, відкладаючи на осі ординат частку об’єму фази, що відшарувалася, відносно об’єму емульсії, а по осі абсцис – час. Звичайно дослідження проводять у високому циліндрі, тому замість об’єму визначають висоту утвореного шару тієї або іншої фази. Якщо внаслідок спостережень буде встановлено, що кількість фази, що виділилася, пропорційна часу, то стійкість емульсії буде визначатися часом її існування , який знаходять із співвідношення:

 (2.3)

де Н – висота стовпа емульсії,  - швидкість виділення фази.

Час життя краплі емульсії визначається за часом існування краплі на між фазній поверхні. Наприклад, щоб визначити час життя краплі води в маслі, на між фазну поверхню, що поділяє водяний і масляний шари, піпеткою наносять збоку фази масла краплю води. Потім визначають час через який крапля зіл’ється з фазою води. Звичайно цей дослід проводять у стабілізованих емульсіях.

Оскільки агрегативна нестабільність емульсій зумовлена надлишком міжфазної енергії, то введення ПАР, які знижують міжфазний натяг, буде сприяти стійкості емульсії аж до утворення термодинамічно стійких систем.

Для отримання стійких емульсій необхідні стабілізуючі речовини, в більшості випадків поверхнево-активні. В питанні про механізм їх стабілізуючої дії відсутня єдина точка зору, немає також стандартних методик щодо оцінки емульгуючої здатності ПАР.

Поверхневою активністю володіє багато органічних сполук, але далеко не всі ПАР є ефективними стабілізаторами емульсій. Необхідно розробити методи, за якими можна передбачити які ПАР і наскільки ефективно стабілізують дисперсні системи.

2.3.1.Види стійкості емульсій

Емульсії – термодинамічно нестійкі системи, що володіють значною вільною енергією. Виключення складають системи, що можуть само емульгуватися, з низьким між фазним натягом. Тому питання підвищення стійкості є основними при вивченні емульсій.

Зазвичай виділяють три вили стійкості: 1) седиментаційна (кінетична); 2) коагуляцій на (агрегативна); 3)по відношенню до коалесценції.

Седиментація – випливання або осідання краплин дисперсної фази. Цей процес призводить до утворення шару концентрованої емульсії («вершків») і відбувається лише в розбавлених емульсіях.

Коагуляція, або флокуляція, - утворення агрегатів частинок дисперсної фази в об’ємі дисперсного середовища.

Коалесценція – злиття мілких крапель в крупні з кінцевим виділенням речовини дисперсної фази в гомогенний шар. Таким чином відбувається руйнування емульсії. Процес коалесценції має місце як в розбавлених, так і в концентрованих емульсіях.

Необхідно відрізняти коагуляцію емульсій, стабілізованих низькомолекулярними ПАР, від злипання емульсійних оболонок високомолекулярних ПАР через переплетення ланцюгів.

2.3.2. Емульгуюча здатність ПАР

Речовини, що стабілізують емульсії, називаються емульгаторами. Типовими емульгаторами є колоїдні поверхнево-активні речовини та високо-молекулярні сполуки.

Емульсії обох типів можна одержати також у присутності твердих емульгаторів – високодисперсних порошків, які утворюють на поверхні крапель захисні плівки з високою механічною міцністю, так звані емульсії Пікерінга (броньовані емульсії).

Дія твердих емульгаторів зумовлена їх вибірковим змочуванням рідинами, які входять до складу емульсії. Гідрофільні порошки, крейди, глини, гіпсу, скла добре стабілізують прямі емульсії. Гідрофобні порошки (сажа, сульфіди і йодиди свинцю та ртуті) стабілізують зворотні емульсії. Щоб забезпечити емульсії стійкість, частинки порошку повинні розташовуватися на зовнішній поверхні краплі емульсії таким чином, щоб, по-перше, вся її поверхня була покрита порошком, і по-друге, щоб значна частина поверхні твердих частинок знаходилася в дисперсійному середовищі (рис. 2.3.)

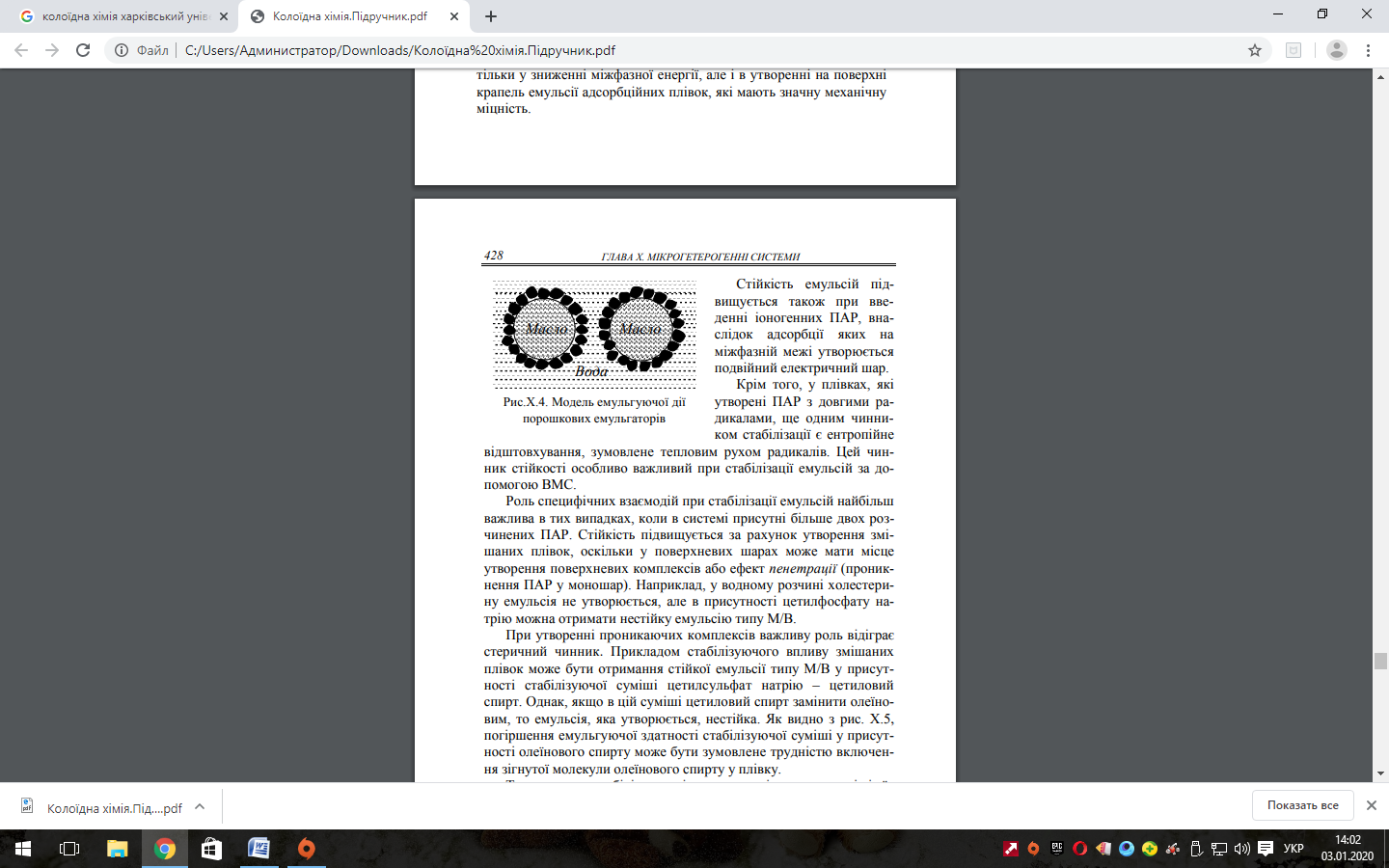


Рис. 2.3. Модель емульгуючої дії порошкових емульгаторів

У загальному випадку стабілізуюча дія емульгатора полягає не тільки у зниженні між фазної енергії, але і в утворенні на поверхні крапель емульсії адсорбційних плівок, які мають значну механічну міцність.

Стійкість емульсій підвищується також при введенні іоногенних ПАР, внаслідок адсорбції яких на між фазній межі утворюється подвійний електричний шар.

Крім того, у плівках, які утворені ПАР з довгими радикалами, ще одним чинником стабілізації є ентропійне відштовхування, зумовлене тепловим рухом радикалів. Цей чинник стійкості особливо важливий при стабілізації емульсій за допомогою ВМС.

Для характеристики ПАР як емульгатора необхідно визначити наступні показники [33]:

1. Стійкість емульсії стабілізованої даним ПАР.
2. Кількість емульсії, яка може бути стабілізована даною ПАР.
3. Умови (наприклад, концентрація, температура), при яких ПАР є стабілізатором. Слід зауважити, що температура, як правило, задається умовами застосування емульсії.

Роль специфічних взаємодій при стабілізації емульсій найбільш важлива в тих випадках, коли в системі присутні більше двох розчинених ПАР. Стійкість підвищується за рахунок утворення змішаних плівок, оскільки у поверхневих шарах може мати місце утворення поверхневих комплексів або ефект пенетрацї (проникнення ПАР у моношар). Наприклад, у водному розчині холестерину емульсія не утворюється, але в присутності цетилфосфату натрію можна отримати нестійку емульсію типу М/В.

При утворенні проникаючих комплексів важливу роль відіграє стеричний чинник. Прикладом стабілізуючого впливу змішаних плівок може бути отримання стійкості емульсії типу М/В у присутності стабілізуючої суміші цетилсульфату натрію – цетиловий спирт. Однак, якщо в цій суміші цетиловий спирт замінити олеїновим, то емульсія, яка утворюється, нестійка. Як видно з рис. 2.4., погіршення емульгуючої здатності стабілізуючої суміші у присутності олеїнового спирту може бути зумовлено трудністю включення зігнутої молекули олеїнового спирту у плівку.

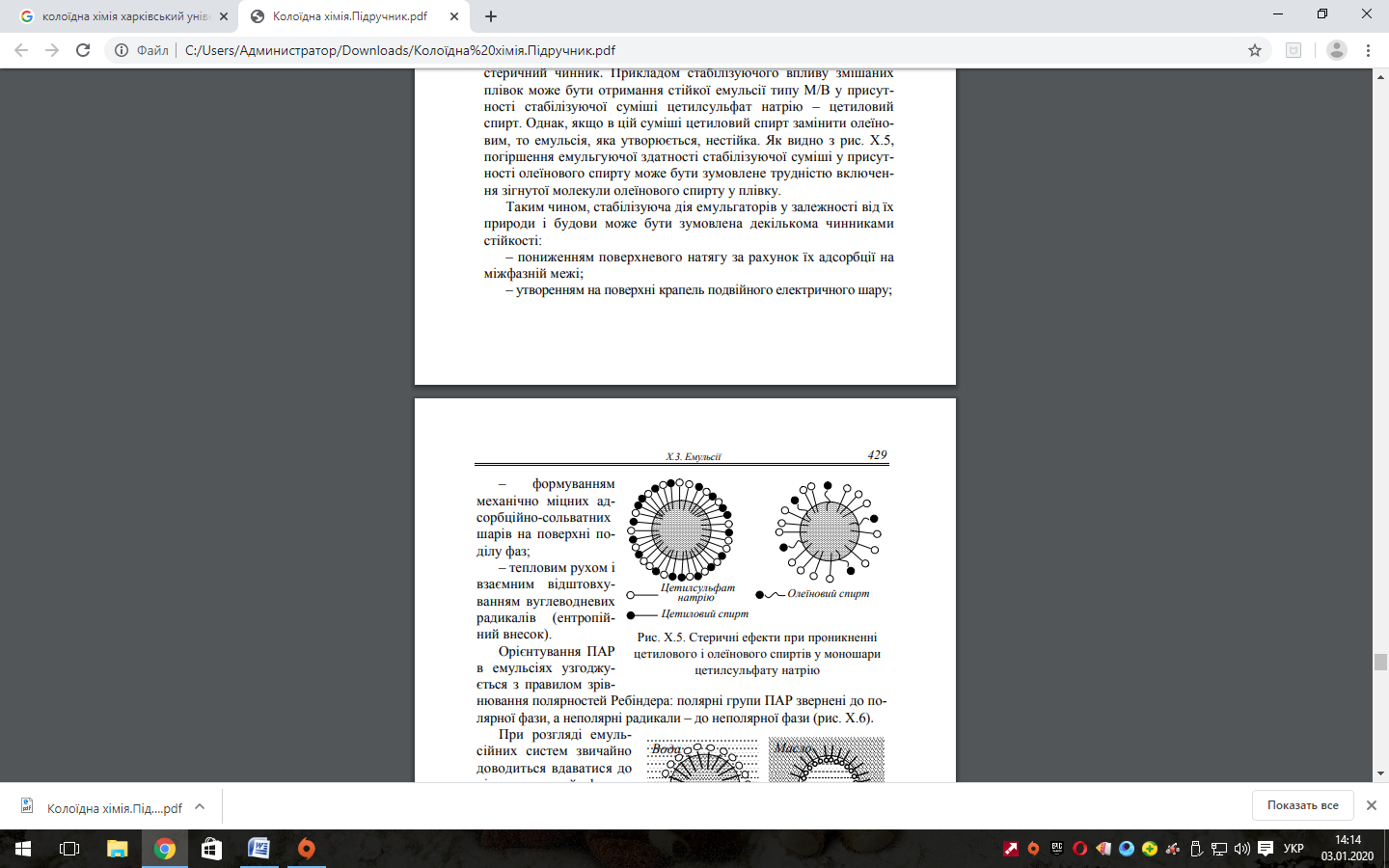


Рис. 2.4. Стеричні ефекти при проникненні цетилового і олеїнового спиртів у моношари цетилсульфату натрію

Таким чином, стабілізуюча дія емульгаторів у залежності від їх природи і будови може бути зумовлена декількома чинниками стійкості:

* пониженням поверхневого натягу за рахунок їх адсорбції на міжфазній межі;
* утворенням на поверхні крапель подвійного електричного шару;
* формуванням механічно міцних адсорбційно-сольватних шарів на поверхні поділу фаз;
* тепловим рухом і взаємним відштовхуванням вуглеводневиї радикалів (ентропійний внесок).

Орієнтування ПАР в емульсіях узгоджується з правилом зрівнювання полярностей Ребіндера: полярні групи ПАР звернені до полярної фази, а неполярні радикали – до неполярної фази (рис. 2.5.)

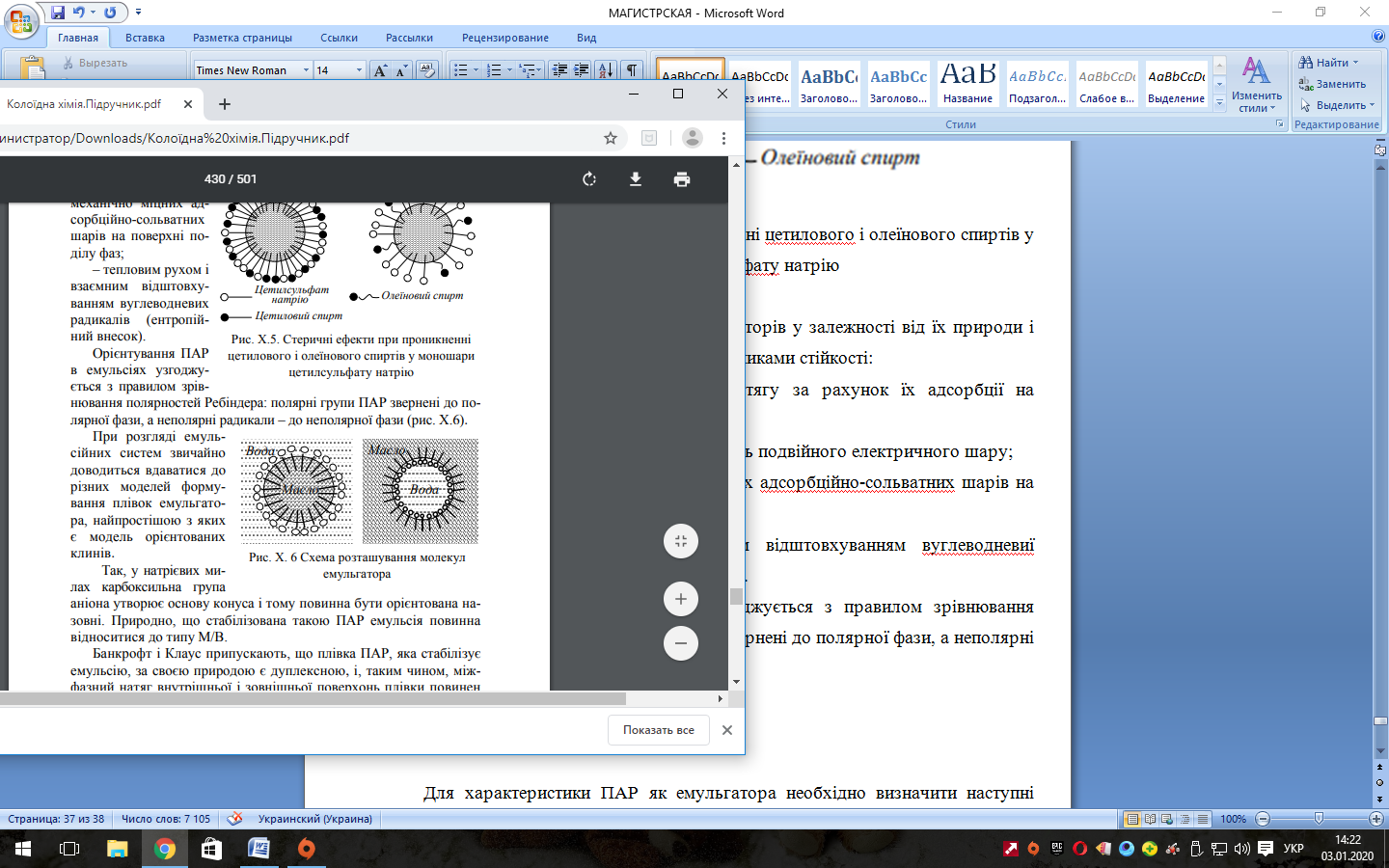


Рис. 2.5. Схема розташування молекул емульгатора

При розгляді емульсійних систем звичайно доводиться вдаватися до різних моделей формування плівок емульгатора, найпростішою з яких є модель орієнтованих клинів.

Так, у натрієвих милах карбоксильна група аніона утворює основу конуса і тому повинна бути орієнтована назовні. Природно, що стабілізована такою ПАР емульсія повинна відноситися до типу М/В.

Банкрофт і Клаус припускають, що плівка ПАР, яка стабілізує емульсію, за своєю природою є дуплексною, і, таким чином, між фазний натяг внутрішньої і зовнішньої поверхонь плівки повинен бути різним. Отже, тип емульсії, що утворюється, повинен бути таким, щоб внутрішня поверхня характеризувалася більш високим між фазним натягом. З цієї точки зору стабілізація емульсій типу М/В у присутності натрієвих солей жирних кислот зумовлена більшою їх розчинністю у воді, ніж у маслі. Тому між фазний натяг на межі плівка-вода нижчий, ніж на межі плівка-масло. Потрібно зазначити, що модель дуплексної плівки дає раціональне пояснення ролі подвійних електричних шарів у стабілізації емульсій.

Кількісно ефективність емульгатора характеризується гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ), який визначається співвідношенням між дією полярних (гідрофільних) і неполярних (ліпофільних) груп, що входять у молекулу ПАР. Гідрофільні властивості, однакові для всього гомологічного ряду, визначаються взаємодією полярної групи з водою, ліпофільні – взаємодією неполярного ланцюга змінної довжини з органічним компонентом емульсії. ПАР з переважаючими гідрофільними властивостями краще розчиняються у воді, ніж у маслі, внаслідок чого утворюються емульсії прямого типу М/В, тоді як ПАР з довгими вуглеводневими радикалами добре розчиняються в маслі, утворюючи зворотні емульсії В/М (правило Банкрофта). При повній збалансованості гідрофільних і ліпофільних властивостей емульгатора виходять множині емульсії змішаного типу М/В і В/М. Множинними називають емульсії, дисперсна фаза яких містить мікрокраплі дисперсійного середовища. Іноді їх позначають як В/М/В або М/В/М, відомі навіть п’ятикратні емульсії М/В/М/В/М.

Найбільш ефективними емульгаторами є речовини, що займають проміжне положення між сполуками, в дії яких переважає вплив полярної частини молекули, і сполуками, на властивості яких більший вплив проявляє неполярна частина. До них відносяться речовини з високою спорідненістю полярних і неполярних частин молекул до відповідних фаз. При цьому «втягування» молекул емульгатора в об’єм однієї з фаз буде компенсуватися протилежною за спрямованістю дією іншої. Таким чином, енергетично вигідним виявляється розташування молекули між двома фазами. Поведінка по-різному збалансованих дифільних молекул ілюструється рис. 2.6.

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

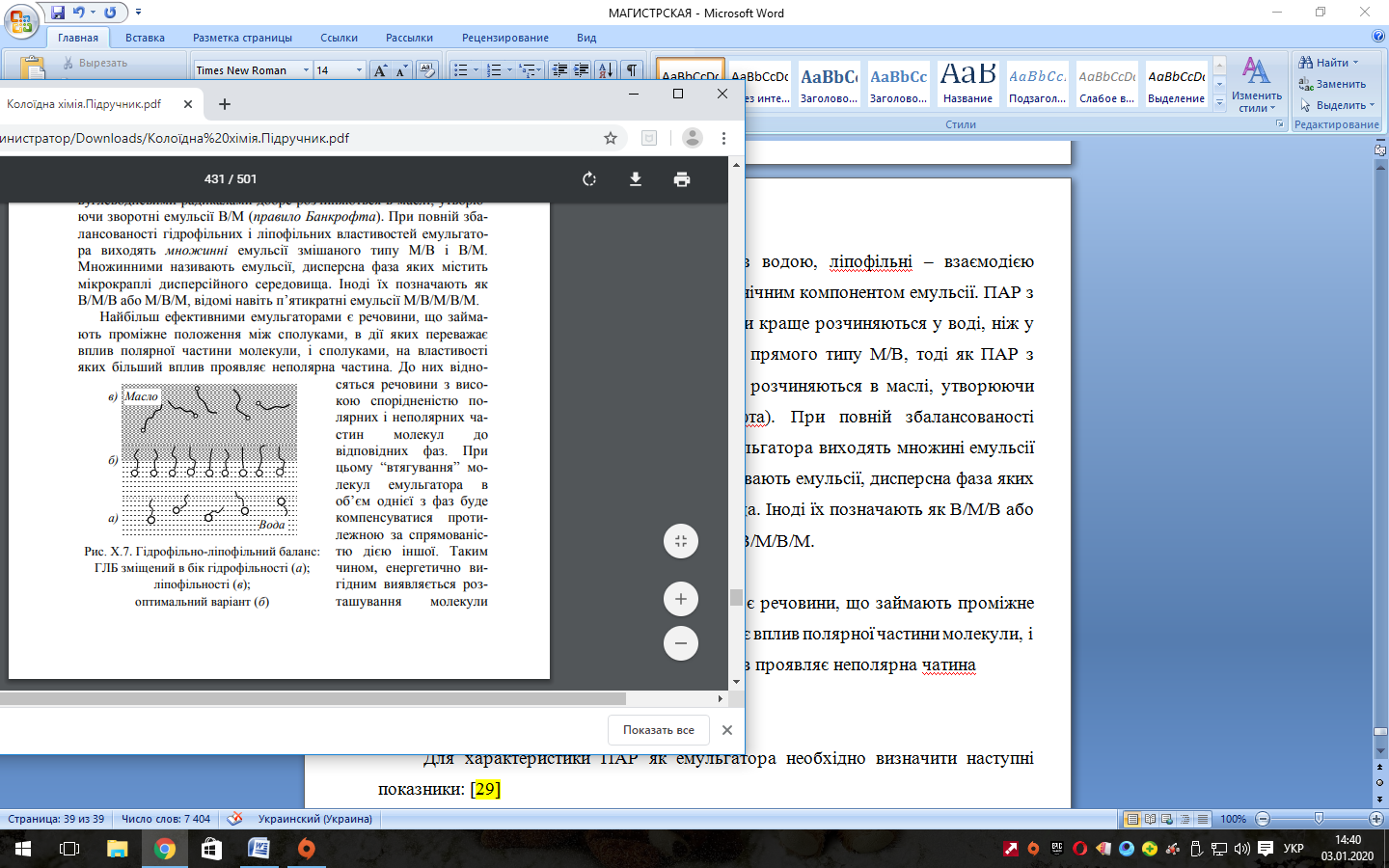


Рис. 2.6. Гідрофільно-ліпофільний баланс:

ГЛБ зміщений в бік гідрофільності (а);

ліофільності (в);

оптимальний варіант (б)

Дж. Девіс припустив, що внески різних функціональних груп в значення ГЛБ адитивні, і знайшов відповідні «групові числа» з даних про швидкості руйнування прямих і зворотних емульсій (табл. 2.3.). Результуюче значення обчислюється за формулою:

ГЛБ=7+∑(ГЛБ)гідрофільн++∑(ГЛБ)гідрофобн (2.2)

Так, значення ГЛБ для олеїнової кислоти дорівнює 1; для «бриджу 35» (табл.2.3) – 10,8; для олеату натрію – 18; а для н-додецилсульфату натрію – 40.

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

Таблиця 2.3.

Групові числа ГЛБ ПАР

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Група | ГЛБ | Група | ГЛБ |
| -O-SO3Na  -COOK  -COONa  -COOH  -OH  -O- | 38,7  21,1  19,1  2,1  1,9  1,3 | -CH3  -CH2-  =CH-  -СН-  -СН2-СН2-О- | -0,475  -0,475  -0,475  -0,475  0,33 |

Згодом були розроблені методики експериментальної оцінки ГЛБ методами ядерно магнітного резонансу і газорідинної хроматографії. Мета створення шкали ГЛБ – вибір найбільш відповідного емульгатора (табл. 2.4.).

Таблиця 2.4.

Гідрофільно-ліпофільний баланс

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Розчинність ПАР у воді | ГЛБ | Застосування |
| Не диспергується  Диспергується погано  Каламутна нестійка дисперсія  Каламутна стійка дисперсія  Напівпрозорий або прозорий розчин | 0 – 4  6  8  10  12 – 18 | Емульгатор типу В/М  Емульгатор типу В/М  Змочувальний агент  Змочувальний агент  Емульгатор типу М/В |

Таким чином тип емульсії, яку отримують при спільному диспергуванні масла і води буде залежати від числа ГЛБ емульгатора. Пряму емульсію М/В можна отримати, застосовуючи емульгатори з числом ГЛБ від 10 до 16. Ефективними емульгаторами для отримання прямих емульсій є мила з числом вуглецевих атомів від 12 до 18, а також алкілсульфати. Числа ГЛБ деяких з них складають: олеату натрію – 18, олеату калію – 20, н-додецисульфату натрію – 40. При значеннях ГЛБ від3 до 6, як правило, утворюються зворотні емульсії В/М.

Зміна природи емульгатора може призвести до обернення фаз емульсії, тобто до перетворення прямої емульсії в зворотну. Так при спільному диспергуванні води і бензолу в присутності олеату натрію отримують пряму емульсію, але при додаванні до системи деякої кількості розчину хлориду магнію або кальцію спостерігається утворення зворотної емульсії. Це можна пояснити тим, що гідрофобні олеати двовалентних металів у воді розчинні гірше, ніж у бензолі, що сприяє стабілізації зворотних емульсій.

Обернення фаз емульсій можна в деяких випадках викликати зміною температури. Важливим показником є температура обернення фаз (ТОФ), при якій відбувається перетворення емульсії типу М/В в емульсію типу В/М і зворотний перехід В/М в М/В. Значення ТОФ відповідає такій температурі, при якій зрівнюється дія гідрофільної та ліпофільної частин емульгатора.

Емульсії, в більшості випадків, отримують механічним диспергуванням дисперсної фази в дисперсійному середовищі в присутності відповідного емульгатора. Для таких цілей використовують спеціальні емульгатори, колоїдні млини, мішалки, ультразвукові гомогенізатори.

На результат емульгування впливає не тільки природа емульгатора та вид механічного впливу, але і температура. Так, при змішуванні двох обмежено розчинних одна в одній рідин, при температурі, трохи нижчій за критичну температуру змішування, навіть у відсутності емульгатора самочинно утворюються термодинамічно стійкі емульсії високої дисперсності, які називають критичними.

За цих умов поверхневий натяг дуже малий і практично повністю компенсується ентропійним чинником. Однак такі емульсії можуть існувати лише в дуже вузькому інтервалі температур.

З часом емульсії самі по собі руйнуються. Їх руйнування в більшості випадків проходить в декілька стадій: на першій стадії, яку називають флокуляцією, відбувається утворення скупчених крапельок емульсії, а на другій стадії – коалесценції кількість цих крапельок зменшується.

Плівки на поверхні крапель перешкоджають коалесценції. На флокуляцію повинні впливати далеко діючі сили, які проявляються при зближенні краплинок. Також потрібно враховувати, що в емульсіях, стабілізованих іоноген ними ПАР, краплинки несуть поверхневий заряд [2].

**2.3. Висновки до розділу**

В розділі наведена класифікація поверхнево-активних речовин, розглянуті деякі види емульсій, розглянутий гідрофільно-ліпофільний баланс, приведені приклади стабілізації емульсій за допомогою поверхнево-активних речовин в системах В/М і М/В.

**РОЗДІЛ 3**

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

**3.1. Вихідні речовини**

* + 1. Етанол

Етанол (етиловий спирт, винний спирт)— [органічна](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8) сполука, представник ряду одноатомних [спиртів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82) складу С2Н5ОН (скорочено EtOH). За [звичайних умов](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD) є безбарвною, легкозаймистою рідиною. Згідно з Національним стандартом [України](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%97%D0%BD%D0%B0) [ДСТУ](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%A1%D0%A2%D0%A3) 4221:2003 етанол — це токсична речовина з [наркотичною](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%80%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B8%D0%BA) дією, за ступенем впливу на організм людини належить до четвертого класу небезпечних речовин. Має [канцерогенні](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BD%D1%86%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BD) властивості.

Для промислових потреб етиловий спирт часто синтезують з [нафтової](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%84%D1%82%D0%B0) та [газової](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B3%D0%B0%D0%B7) сировини [каталітичною](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80) [гідратацією](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%96%D0%B4%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%B0%D1%86%D1%96%D1%8F) [етилену](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD). Окрім виготовлення харчових продуктів етанол застосовується у великій кількості як [пальне](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B5), [розчинник](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%BE%D0%B7%D1%87%D0%B8%D0%BD%D0%BD%D0%B8%D0%BA), [антисептик](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%81%D0%B5%D0%BF%D1%82%D0%B8%D0%BA) та сировина для отримання інших промислово важливих речовин.

Етанол — безбарвна рідина із слабким «алкогольним» запахом. Він є летким і легкозаймистим. Змішується в будь-яких пропорціях з водою, [етерами](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B8), [ацетоном](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%86%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BD), [бензеном](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D0%BD%D0%B7%D0%B5%D0%BD). Етиловий спирт є гарним розчинником для багатьох органічних, а також неорганічних речовин.

Із водою утворює [азеотропну суміш](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B7%D0%B5%D0%BE%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BD%D0%B0_%D1%81%D1%83%D0%BC%D1%96%D1%88): 95,6% спирту й 4,4% води. Безводний етанол незначною мірою [гігроскопічний](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%96%D0%B3%D1%80%D0%BE%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C): для досягнення стабільності він здатен поглинути 0,3—0,4% води [34].

3.1.2. Бензин

Бензин А-95 “Premium” класу D – горюча суміш легких вуглеводнів з температурою кипіння від +33 до 205о С ( в залежності від домішок) [35]. Фізико-хімічні властивості даного бензину наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Фізико-хімічні властивості бензину А-95 “Premium” класу D

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Найменування**  **показника** | **Норма за**  **нормативним**  **документом** | **Результат**  **випробування** | **Метод**  **випробування** |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Густина при 15оС, кг/м3, | 720-775 | 730,7 | ДСТУ ГОСТ 31072 |
| Детонаційна стійкість  -октанове число за моторним методом, н/м | 85 | 85 | ДСТУ 8736 |
| Фракційний склад:  -об’ємна частка випаровуння за t=70 оС,%,в межах | 22,0-50,0 | 41,9 | ГОСТ 2177 (метод А) |
| -об’ємна частка випаровуння за t=100 оС,%,в межах | 46,0-71,0 | 64,9 |
| -об’ємна частка випаровуння за t=150 оС,%, н/м | 75 | 94 |
| -температура википання кінцева оС, н/в | 210 | 174 |
| -об’ємна частка залишку після википання,%, н/б | 2 | 1 |
| Тиск насиченої пари, кПа, в межах | 60-90 | 84,7 | ДСТУ 4160 |
| Концентрація свинцю, мг/дм3 , н/б | 5 | Відсутність | ГОСТ 28828 |
| Концентрація фактичних смол (промитих розчинником), мг/100 см3, н/б | 5 | 1 | ДСТУ ГОСТ 1567 |
| Вміст сірки, мг/кг, н/б | 10 | 5,7 | ДСТУ ISO 20846 |
| Вміст марганцю, мг/дм3, н/б | 2,0 | Менше 2,0 | EN 16135 |
| Корозія на мідній пластинці (3 год за t=50 оС), клас, н/б | 1 | 1 | ДСТУ EN ISO 2160 |
| Індукційний період бензину, хв, н/м | 360 | 360 | ГОСТ 4039 |
| Об’ємна частка бензолу,% , н/б | 1 | 0,85 | ДСТУ 4019 |
| Об’ємна частка вуглеводнів,% н/б  - олефінових | 18 | 13,2 | ДСТУ 4019 |
| - ароматичних | 35 | 25,5 | ГОСТ 29040 |
| Масова частка кисню,% н/б  - для бензинів Е5 | 2,7 | 1,77 | ДСТУ EN 13132 |
| Об’ємна частка оксигенатів, %, н/б:  Метанолу  Етанолу  Ізопропілового спирту  Третбутилового спирту | 3,0  5,0  Відсутність  Відсутність | 0  0  0  0 | LST EN ISO 22854 |

# 3.1.3. Метиленовий синій [36]

# Метиленовий синій (метиленова синь, метиленовий блакитний) С16Н18ClN3S·3H2O - органічний барвник, темнозелені кристали з бронзовим [блиском](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%BB%D0%B8%D1%81%D0%BA), легкорозчинний у воді.

# Метиленовий синій застосовують для забарвлення бавовни, вовни, шовку. Він інтенсивно забарвлює деякі тканини живого організму, тому його використовують як забарвлювальну речовину в мікроскопії.

# Метиленовий синій використовують в аналітичній хімії для визначення хлоратів, перхлоратів, ртуті, олова, титану, при аналізі сечі, крові, молока тощо.

# Метиленовий синій широко застосовують як антидот при отруєннях ціанідами, оксидом вуглецю, сірководнем, нітритами, аніліном та його похідними.

# В даній дипломній роботі метиленовий синій застосовувався для забарвлення водного шару водно-спиртової емульсії бензину, щоб наглядно продемонструвати дію поверхнево-активної речовини, що використовувалася в процесі дослідження.

3.1.4. Диетаноламід жирної кислоти кокосового масла

Кокамід ДЕА (Cocamide DEA або Cocamide Diethanolamine) - це неіоногенна ПАР, амід (похідний) жирної кислоти кокосового масла, який отримують при реакції діетаноламіну з жирними кислотами кокосового масла. Він є жовтуватою в'язкою рідиною.



Основним методом добування диетаноламіду жирної кислоти кокосового масла є спочатку окиснення жирного кокосового масла гідроксидом натрію. Під час окиснення масло розшаровується на дві частини – рідку і тверду. Тверду частину гасять кислотою і вже з неї отримують Кокамід ДЕА.

**3.2.** **Матеріали і прилади**

Бензин А-95 “Premium” класу D, спирт етиловий 96%, барвник – метиленовий синій, дистильована вода, диетаноламід жирної кислоти кокосового масла, мірний циліндр на 50 мл, мірний циліндр на 100 мл, піпетка на 0,1 мл, піпетка на 0,2 мл, водяна баня, термостат ТМП – 1 для визначення густини, ареометр АНТ-2, термометр КТЗ-3, колба для перегонки, прилад для визначення фракційного складу – АРНС-1М, термометр ТИН 4-2, абразивний папір, мідні пластинки, що мають довжину (75 ± 5) мм, ширину (12,5 ± 2) мм та товщину від 1,5 мм до 3.0 мм., медична вата, розчинник – ізооктан, пробірки для випробовування, виконані з боросилікатного скла, прилад для визначення корозії на мідній пластинці – БЛ.100, прилад для визначення тиску насиченої пари – ДНПБ.

**3.3. Методика проведення роботи**

3.3.1. Методика проведення дослідів впливу ПАР на фазову стабільність водно-спиртової емульсії бензину

В даній дипломній роботі стунденткою самостійно була обрана і розроблена методика проведення дослідження щодо впливу ПАР на фазову стабільність водно-спиртової емульсії бензину в зв’язку з відсутністю універсальних стандартних методик.

Для проведення дослідження була підготовлена проба вихідного бензину в кількості 1 л. До проби додали 10 % етилового спирту, для того, щоб зробити модель оксигенатного бензину. Далі від загальної кількості проби в мірний циліндр відбирали 40 мл суміші і додавали до неї 0,05% дистильованої води підфарбованої метиленовим синім. Саме така кількість води може утворитися в реальних умовах при зберіганні та транспортуванні бензину, або в паливному баку автомобіля.

Воду було зафарбовано, щоб чітко побачити розділення фаз. Верхній шар – безбарвний – бензин, нижній – синій – спирто-водний розчин (рис. 3.1)

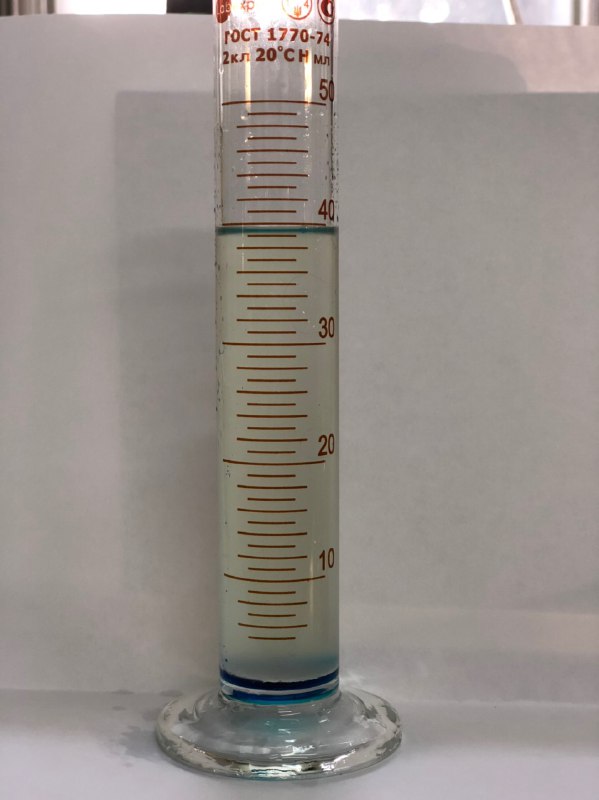


Рис. 3.1. Нестабілізована водно-спиртова емульсія бензину

Далі циліндр було встановлено у водяну баню, що мала температуру 20оС та витримували в ній протягом 20 хв. Після цього додавали до суміші Амідет в кількості 0,1% , перемішували скляною паличкою на протязі 5 хв і залишали при тій же температурі на 20 хв. Потім спостерігали за невеликим забарвленням по всьому об’єму розчину, але шар води ще не повністю був розчинений.

Процедуру додавання Амідету повторювали доти, доки розчин повністю не отримав синього забарвлення, що свідчить про стабілізацію емульсії (рис. 3.2). Стабілізуюча дія ПАР характеризувалася мінімальною концентрацією його, яка забезпечує виникнення стабільного стану.



Рис. 3.2. Стабілізована водно-спиртова емульсія бензину

Повністю такі самі процедури повторювали при 30оС, 10оС та 0оС. Про стабілізацію емульсії при таких температурах так само свідчило синє забарвлення всього розчину як наведено на рис.3.2.

Результати дослідження заносилися до таблиці та на основі отриманих даних будувався графік.

3.3.2. Методика визначення густини при 15оС [37]

Густина бензину одна з основних його якостей і характеризує його продуктивність і безпосередньо залежить від густини нафти з якої бензин і був отриманий.

З підвищенням температури бензин розширюється, збільшуючись в об’ємі, а його густина зменшується. У роздріб бензин реалізують за об’ємом, проте всi оптові закупівлі нафтопродуктів здійснюються за вагою. Тому густина бензину важлива, в першу чергу, для тих, хто відповідає за облік і зберігання палива. Вона використовується для перерахунку масових одиниць нафти в об’ємні і навпаки.

Показник густини може побічно свідчити про октанове число палива: чим більша густина, тим вища детонаційна стійкість (що характеризується октановим числом).

Однак густина не є величиною, що безпосередньо визначає якість палива, і тому вона жорстко не нормується.

Для визначення густини було підготовлено два скляних циліндри ємністю 1 л. В один із циліндрів наливали нестабілізовану водно-спиртову емульсію бензину, в інший циліндр – стабілізовану водно-спиртову емульсію бензину. Циліндри ставили в термостат при температурі 15оС і витримували там на протязі 30 хв для отримання стабільної температури речовини. Далі обережно занурювали в них ареометр так, щоб він не торкався стінок і дна циліндру. Прокручували ареометр і після зупинки коливань перевіряли отримане значення. Вимірювання проводиться по нижньому меніску і мітка на ареометрі повинна знаходитися на рівні очей. Для випробування використовували ареометри з діапазоном вимірювання 710-770 кг/м3. Отримані дані заносилися до таблиці для порівняння результату нестабілізованої та стабілізованої водно-спиртової емульсії.

3.3.3. Методика визначення корозії на мідній пластинці [38]

Для початку випробування необхідно було підготувати пластинки. Для цього зі всіх шести граней пластинки видаляли плями карборундовим папером з розміром абразивних частинок необхідних для забезпечення необхідної якості обробки поверхні.

Обробку пластинок проводили карборундовим папером з розміром частинок 65 мкм, видаляючи всі подряпини, які могли бути зроблені іншими сортами паперу при попередній обробці пластинок. Після шліфування, пластинки занурювалися в розчинник (ізооктан), при зануренні пластинки тримали беззольним фільтрувальним папером, тому що доторкатися руками до них заборонялося, із якого зразу ж виймали для завершальної обробки.

Остаточне шліфування пластинок проводили спочатку зі всіх торців, а потім бокових сторін карборундовим порошком з розміром зерен 105 мкм, який брали з чистої скляної посудини ватним тампоном, змоченим краплею розчинника. Пластинку витирали чистими тампонами, брали пластинку тільки пінцетом і відразу ж занурювали у зразок проби.

30 см3 проби наливали у хімічно чисту суху пробірку. Туди ж помістили пластинку не пізніше 1 хв після шліфування. Пробірку розміщали в бомбі (рис. 3.3) та надійно загвинчували кришку.

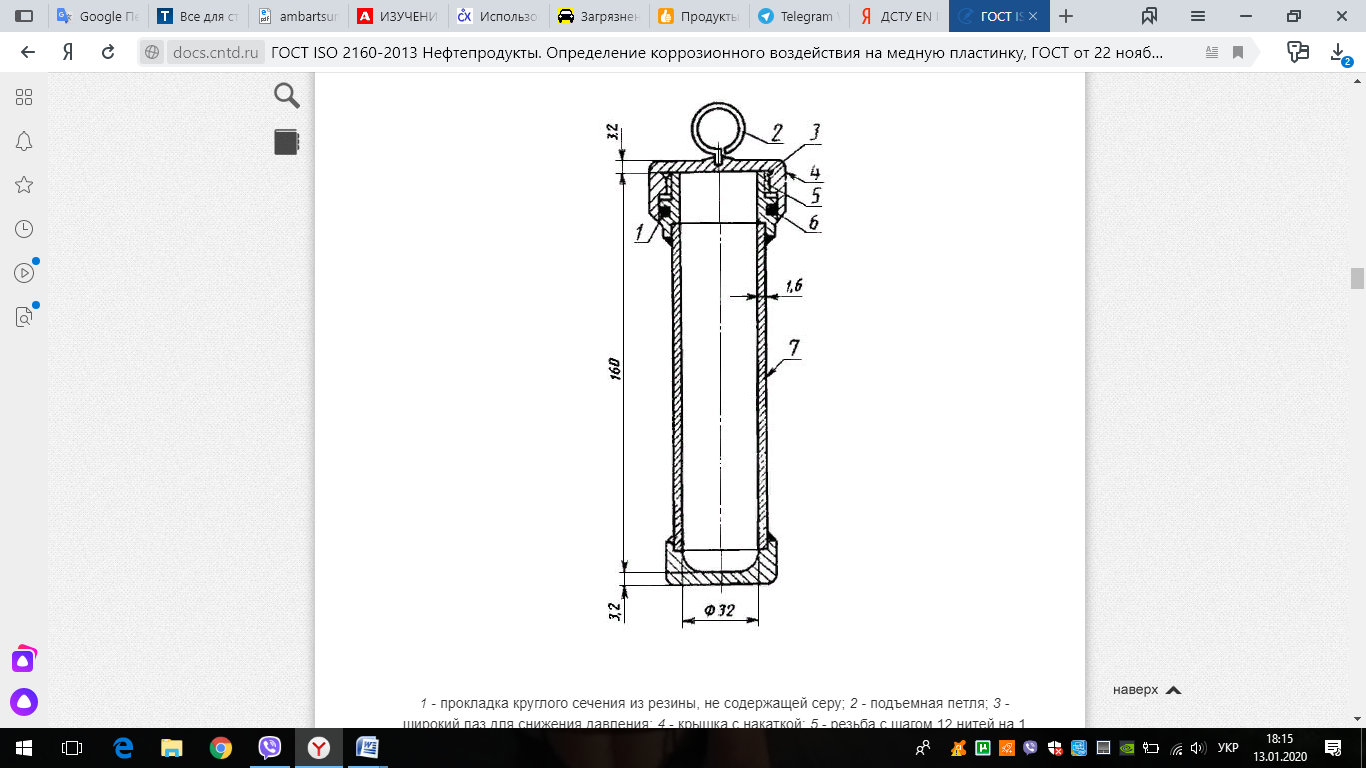


Рис. 3.3. Випробувальна бомба для визначення корозійної дії нафтопродуктів на мідну пластинку

1 - прокладка круглого перетину з гуми, яка не містить сірки; 2 - підйомна петля; 3 - широкий паз для зниження тиску; 4 - кришка з накаткою; 5 - різьблення з кроком 12 ниток на 1 дюйм або еквівалентна; 6 - фаска з внутрішньої сторони кришки для захисту кільцеподібної гумової прокладки при закритті бомби; 7 - безшовний корпус. Матеріал - зварна конструкція з нержавіючої сталі, що витримує при випробуванні тиск не менше 700 кПа.

Бомбу повністю занурювали в рідинну баню (рис.3.4) та залишали напротязі 3 год при температурі бані 50оС.



Рис. 3.4. Рідинна баня БЛ-100

Наприкінці 3 год бомбу виймали з рідинної бані та занурювали її на кілька хвилин в холодну воду. Далі бомбу відкривали, діставали пробірку для випробування, вміст пробірки переливали у високу хімічну лабораторну склянку ємністю 150 см3 так, щоб мідна пластинка повільно просковзнула у склянку і не розбила її. Потім мідну пластинку виймали пінцетом і одразу ж занурювали в розчинник для промивання. Далі пластинку виймали з розчинника, просушували знезоленим фільтрувальним папером (промокнувши, але не протираючи її), потім пластинку ретельно оглядали на тьмяність та корозію і порівнювали з еталоном(рис.3.5). Отримані дані заносилися до таблиці.



а б

Рис. 3.5. Випробування на корозію мідної пластинки

а – еталон, б – випробуваний зразок

3.3.4. Методика визначення тиску насиченої пари методом Рейда [39]

Випробування проводились для моделі оксигенвмісного бензину та для стабілізованої водно-спиртової емульсії.

При підготовці до випробування контейнери з пробами занурювали у водяну баню та охолоджували до температури від 0оС до 1оС.

Контейнер із пробою, охолодженою до температури від 0 до 1оС , виймали з бані з водяним охолоджуванням, відчиняли та перевіряли вміст рідини (рис. 3.6), він має становити 70-80% від всього об’єму контейнера. Об’єм контейнера має бути 1 дм3.

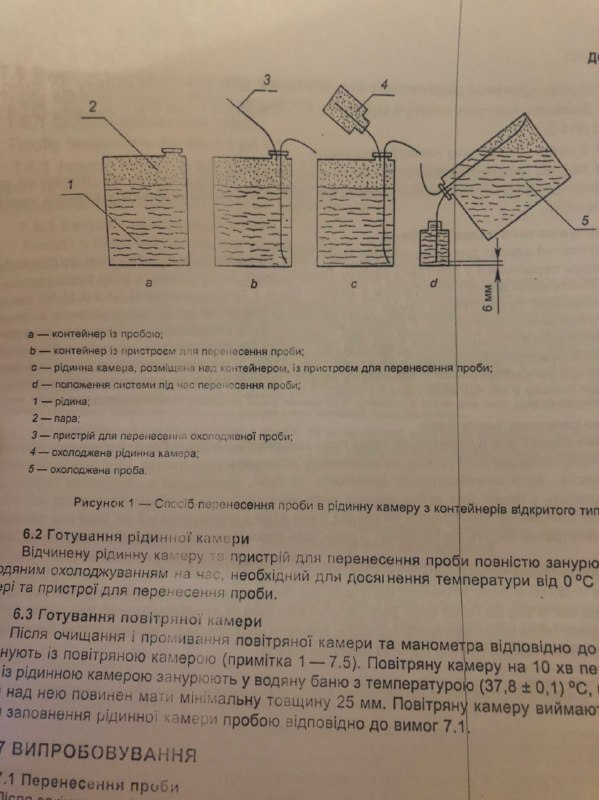


Рис. 3.6 Спосіб перенесення проби в рідинну камеру з контейнерів відкритого типу

а – контейнер із пробою, b – контейнер із пристроєм для перенесення проби, с- рідинна камера, розміщена над контейнером, із пристроєм для перенесення проби; d – положення системи під час перенесення проби; 1 – рідина; 2 – пара; 3 – пристрій для перенесення охолодженої проби; 4 – охолоджена рідинна камера; 5 – охолоджена проба.

Для підготовки рідинної камери відчинену рідинну камеру та пристрій для перенесення проби повністю занурювали у водяну баню до досягнення температури від 0 до 1оС у камері та пристрої для перенесення проби.

Для підготовки повітряної камери її з’єднують з манометром і на 10 хв опускали у водяну баню з температурою 37,8оС.

Після закінчення підготовчих робіт контейнер з охолодженою пробою виймали з водяної бані, відкривали його і переносили пробу в рідинну камеру відповідно до рис. 3.6. Далі з максимально можливою швидкістю з’єднували повітряну камеру з рідинною. Монтування апарату проводили не більше ніж за 20 с після заповнення рідинної камери , так як і рекомендовано в ГОСТі.

Змонтований апарат для вимірювання тиску насиченої пари потрібно було перевернути догори дном, щоб проба з рідинної камери перелилася у повітряну. Прилад енергійно струшували вісім разів уздовж його довжини. Нахилений апарат занурювали у водяну баню так, щоб з’єднання рідинної і повітряної камер знаходилося нижче рівня води, це дозволяє виявити наявність витікання пари з проби. У випадку відсутності витікання апарат занурюють так, щоб товщина шару , щоб товщина шару води над повітряною камерою була не менша ніж 25 мм.

Після проведення всіх попередніх операцій зібраний апарат для вимірювання тиску насиченої пари занурюють у водяну баню та витримують в ній протягом 5 хв, після чого легенько стукають по манометру і фіксують його покази. Струшування апарату проводили не менше п’яти разів з інтервалом 2 хв, доки два послідовні покази манометра не стали однаковими. Отримані показники заносилися до таблиці.

3.3.5. Методика визначення фракційного складу [40]

До бензинів входять безліч різних вуглеводнів, що мають різну температуру кипіння. Якщо бензин нагрівати, а пари конденсувати і збирати, то можна отримати залежності, що пов’язують об’єм та температуру перегонки. Такі залежності і можна назвати фракційним складом.

Випаровуваність бензину обумовлюється його хімічним складом і характеризується швидкістю і повнотою переходу бензину з рідкого в газоподібний стан. Температура кипіння бензину, як і всіх складних сумішей різних вуглеводнів, не завжди постійна - її діапазон становить від 30 до 205 ° С. Випаровуваність бензину оцінюють на основі температурних меж його википання і википання його окремих частин, які називаються фракціями.

Фракційний склад бензину - це головний показник його випаровування, найважливіша характеристика якості палива. Склад фракцій впливає на те, наскільки простим буде пуск мотора, на час, протягом якого він прогріється, прийомистість та інші показники.

Температура перегонки 10% бензину характеризує його пускові властивості, схильність до утворення парових пробок у системі живлення двигуна і льоду в карбюраторі. Чим нижче температура перегонки 10% бензину, тим краще його пускові властивості, але тим більше небезпека появи парових пробок у системі живлення і обмерзання карбюратора.

Температура перегонки 50% бензину характеризує його середню випаровуваність, яка впливає на прийомистість, прогрів, стійкість роботи двигуна і на обмерзання карбюратора. Чим нижче температура перегонки 50% бензину, тим вище його випаровуваність, краще прийомистість і стійкість роботи двигуна на цьому бензині, але тим більше небезпека обмерзання карбюратора.

Температура перегонки 90% бензину характеризує наявність в бензині важких фракцій. З підвищенням температури перегонки 90% бензину збільшується і витрата бензину. Оскільки важкі фракції не встигають випаруватися і згоріти, багато бензину проникає в картер, змиваючи масло зі стінок циліндра і розріджуючи його, що веде до зносу деталей і підвищеної витрати масла.

Для найбільш ефективної роботи двигуна в різних кліматичних умовах використовують бензини з різним фракційним складом.

Для бензина марки А-95 прийнято визначати:

* температури перегонки при 70оС;
* температури перегонки при 100оС;
* температури перегонки при 150оС;
* температуру кінця кипіння, оС;
* залишок в колбі після перегонки, мл;

Перед проведенням випробування готували баню холодильника, яка знаходилася в межах від 0 до 4оС. Для цього в баню з водою закидали подрібнений лід так, щоб вода в бані була трішки вище трубки холодильника (рис.3.7).

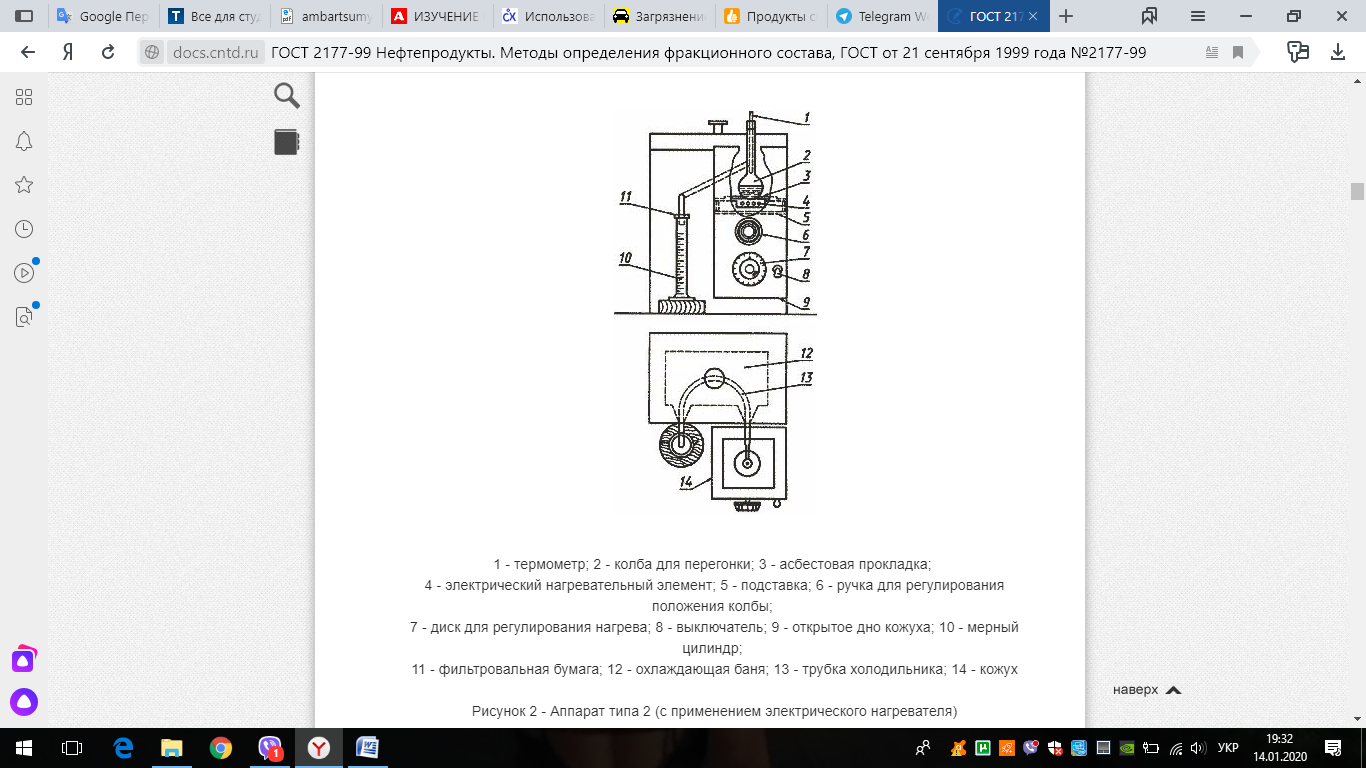


Рис. 3.7. Апарат типу 2 з використанням електричного нагріву

1 - термометр; 2 - колба для перегонки; 3 - азбестова прокладка;4 - електричний нагрівальний елемент; 5 - підставка; 6 - ручка для регулювання положення колби;7 - диск для регулювання нагріву; 8 - вимикач; 9 - відкрите дно кожуха; 10 - мірний циліндр;11 - фільтрувальна папір; 12 - охолоджуюча баня; 13 - трубка холодильника; 14 – кожух.

Випробування проводилися для водно-спиртової емульсії бензину без присадки та для водно-спиртової емульсії бензину з присадкою. Температура зразків для проведення випробування була доведена до температури навколишнього середовища.

Пробу палива відміряли мірним циліндром ємністю 100 мл. Далі пробу переносили до колби (рис. 3.8.), яку тримали носиком вверх.

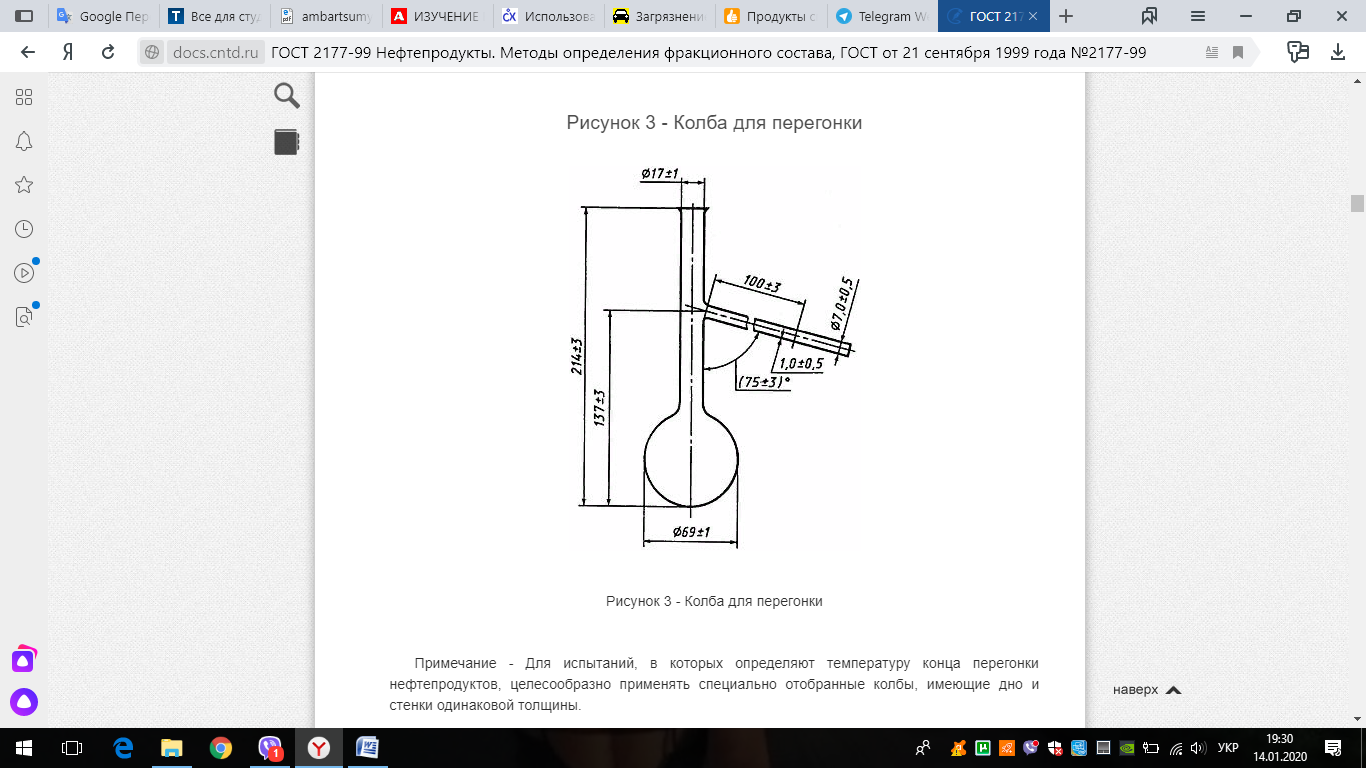


Рис. 3.8. Колба для перегонки

Вставляли термометр через отвір щільно пригнаної пробки в горловину колби так, щоб ртутна кулька термометра розташовувався по центру горловини колби і нижній кінець капіляра знаходився на одному рівні з найвищою точкою нижньої внутрішньої стінки паровідвідної трубки (рис. 3.9).

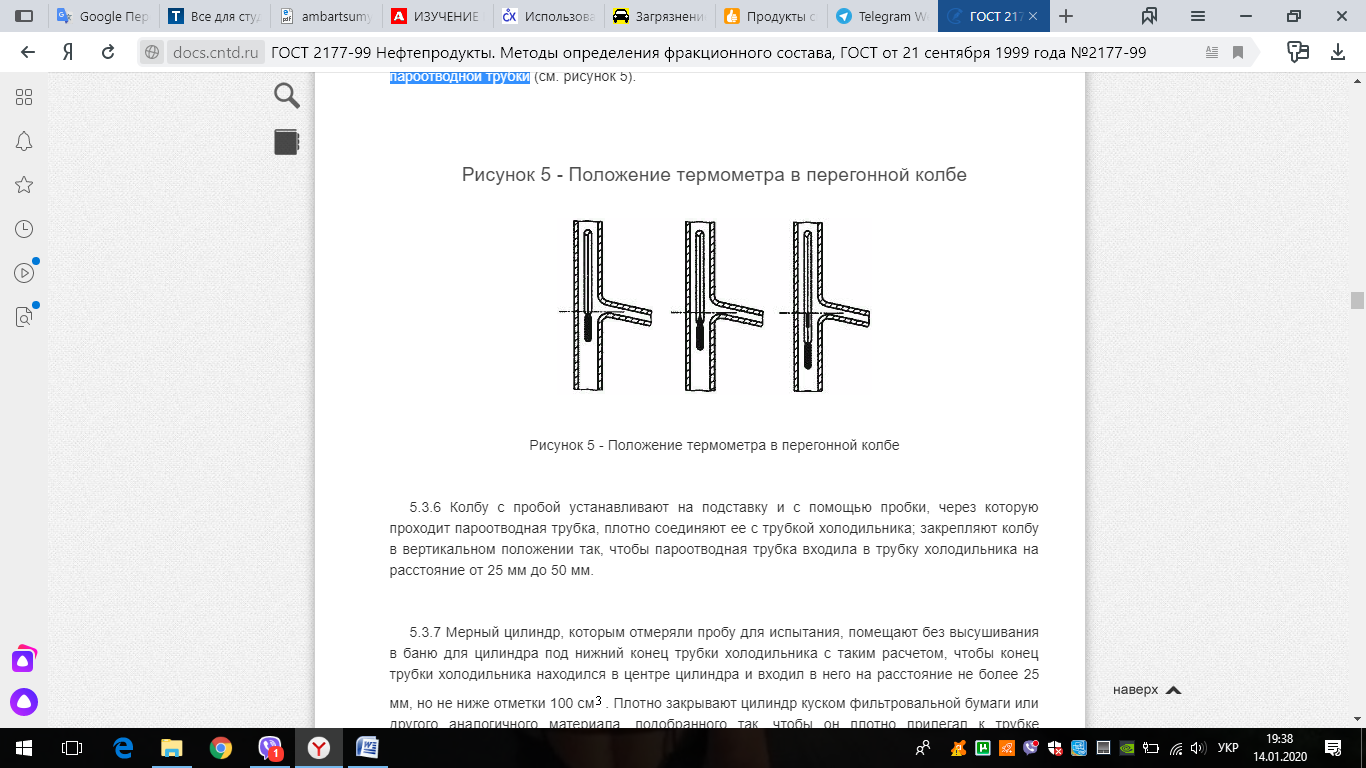


Рис. 3.9. Положення термометра в перегонній колбі

Колбу з пробою встановлювали на підставку і за допомогою пробки, через яку проходить паровідвідна трубка, щільно з'єднують її з трубкою холодильника; закріплювали колбу в вертикальному положенні так, щоб паровідвідна трубка входила в трубку холодильника на відстань від 25 мм до 50 мм.

Мірний циліндр, яким відміряли пробу для випробування, поміщали без висушування в баню для циліндра під нижній кінець трубки холодильника з таким розрахунком, щоб кінець трубки холодильника знаходився в центрі циліндра і входив в нього на відстань не більше 25 мм, але не нижчою за відмітку 100 см. Щільно закривали циліндр шматком фільтрувального паперу, підібраного так, щоб він щільно прилягав до трубки холодильника.

Нагрівали колбу для перегонки з її вмістом. Регулювали нагрів так, щоб період часу між початком нагрівання і температурою початку кипіння був 5-10 хв.

Після того, як було відзначено температура початку кипіння, циліндр ставили так, щоб кінчик холодильника стикався з його внутрішньою стінкою, а конденсат стікав по стінці. Продовжували регулювати нагрів з таким розрахунком, щоб швидкість перегонки від 5% -го відгону до отримання 95 см3відгону в мірний циліндр була 4-5 см3/хв.

Отримані результати заносилися до таблиці для порівняння даних.

**3.4. Отримані дані**

Для стабілізації водно-спиртової емульсії бензину застосовували диетаноламід жирної кислоти кокосового масла. Випробування проводили при температурах 0оС, 10 оС, 20 оС, 30 оС. За отриманими експериментальними даними, які наведені в таблиці 3.2., будували графік залежності концентрації диетаноламіду жирної кислоти кокосового масла від температури водно-спиртової емульсії бензину(рис.3.10)

Таблиця 3.2.

Отримані експериментальні дані стабілізації водно-спиртової емульсії бензину

|  |  |
| --- | --- |
| **Температура, оС** | **Концентрація Амідету достатня для стабілізації, %об** |
| 0 | 2,0 |
| 10 | 0,4 |
| 20 | 0,25 |
| 30 | 0,20 |

Рис. 3.10 Залежність мінімальної концентрації ПАР, яка забезпечує стабілізацію водно-спитрової емульсії від температури

Таблиця 3.3.

Отримані експериментальні дані густини при 15оС

|  |  |
| --- | --- |
| Густина нестабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, кг/м3 | Густина стабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, кг/м3 |
| 741 | 742 |

Таблиця 3.4.

Експериментальні дані корозії на мідній пластинці, 3 год при 50 оС

|  |  |
| --- | --- |
| Корозія мідної пластинки нестабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, клас | Корозія мідної пластинки стабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, клас |
| 1 | 1 |

Таблиця 3.5.

Дані отримані під час визначення тиску насиченої пари

|  |  |
| --- | --- |
| ТНП нестабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, кПа | ТНП стабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, кПа |
| 69,65 | 73,6 |

Таблиця 3.6.

Фракційний склад

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Нестабілізована емульсія, % | Стабілізована емульсія, % |
| -об’ємна частка випаровуння за t=70 оС | 57 | 55 |
| -об’ємна частка випаровуння за t=100 оС | 66 | 63 |
| -об’ємна частка випаровуння за t=150 оС | 92 | 91 |
| -температура википання кінцева оС | 169 | 169 |
| -об’ємна частка залишку після википання | 1,2 | 1,2 |

**3.5. Висновки до розділу**

Провівши дослідження дії поверхнево-активної речовини на водно-спиртову емульсію бензину, за отриманими даними можна зробити висновки щодо доцільності її використання. Провівши дослідження фазової стабільності, можна сказати, що присадка повністю задовольняє вимоги до стабілізації емульсії, однак при різних кліматичних умовах, необхідна різна кількість присадки. Вимірявши густину нестабілізованої емульсії та стабілізованої, можна сказати, що присадка не суттєво впливає на даний показник, він знаходиться в межах допустимої норми за ГОСТ. Вплив присадки на корозійну активність бензину також є несуттєвим, і стабілізований бензин і нестабілізований бензин має однаковий 1 клас корозійної активності. Щодо фракційного складу, можна сказати, що присадка покращує деякі температурні межі, а отже це означає, що запуск двигуна та його робота будуть кращими ніж при використанні нестабілізованої емульсії. Порівнюючи тиск насиченої пари можна зробити висновок, що в стабілізованої емульсії тиск насиченої пари буде вищий, що означає, що додавання присадки є ефективним і покращує якість емульсії.

Отже, провівши контроль якості стабілізованої водно-спиртової емульсії бензину, можна зробити висновок, що присадку доцільно використовувати.

**РОЗДІЛ 4**

**ОХОРОНА ПРАЦІ**

**4.1. Вступ**

При дослідженні впливу поверхнево-активних речовин на водно-спиртову емульсію бензину в лабораторних умовах використовувалися диетаноламід жирних кислот кокосової олії, етиловий спирт та бензин марки А-95.

Використання спиртів та бензинів є досить небезпечним, так як вони є вибухонебезпечними та шкідливими для організму людини речовинами. Робота з такими речовинами вимагає суворого дотримання правил техніки безпеки, повного знання властивостей цих речовин, а також правильного використання засобів індивідуального захисту та пожежогасіння. Саме тому розробка даного розділу є актуальною і необхідною, для зменшення негативного впливу на людину використовуваних шкідливих речовин.

Робота по дослідженню фракційного складу, тиску насиченої пари та випробування на мідній пластинці проводилося у випробувальній лабораторії в 10 Хіммотологічному Центрi Міністерства оборони України.

**5.2.Аналіз умов праці на робочому місці**

5.2.1. Організація робочого місця

**Робоче місце -** первинна і основна ланка виробництва, раціональна його організація має найважливіше значення у всьому комплексі питань наукової організації праці. Саме на робочому місці відбувається поєднання елементів виробничого процесу - засобів праці, предметів праці та самої праці. На робочому місці досягається головна мета праці - якісне, економічне і своєчасне виготовлення продукції або виконання встановленого обсягу роботи.

Залежно від типу виробництва, особливостей технологічного процесу, характеру трудових функцій, форм організації праці та інших факторів визначається класифікація робочих місць.

Організація робочого місця — це система заходів щодо його спеціалізації, оснащення необхідними засобами і предметами праці, їхнього розміщення на робочому місці, його зовнішнього оформлення і створення належних умов праці. Конкретний зміст цих заходів визначається характером і спеціалізацією робочого місця, його видом і значенням у виробничому процесі.

Правильна організація робочих місць запобігає передчасній втомлюваності користувача і сприяє збереженню здоров’я.

Організація робочого місця передбачає:

• правильне розміщення робочого місця у виробничому приміщенні;

• вибір ергономічно обґрунтованого робочого положення, виробничих меблів з урахуванням характеристик людини;

• раціональну компановку обладнання на робочих місцях;

• урахування характеру й особливостей трудової діяльності.

Розміри виробничих приміщень мають відповідати вимогам ДСП 173-96 та ОНТП 24-86. Лабораторія в якій проводилися випробування має такі параметри: ширина а=7,15 м, довжина в=8,55 м, висота h=3,5 м.

Площа та об’єм приміщення становлять: S=61,3 м3, V=213,96 м3.

Загальна площа столів, шаф та приладів Sп=20,1 м3, таким чином корисна площа лабораторії складає S=61,13-20,1=41,03 м3.

На одного працівника об’єм виробничого приміщення має становити не менше як 15 м3, а площа – 4,6 м3. Отже розраховані показники повністю задовольняють вимогам нормативної документації. Під час проведення випробувань використовувалися прилади та матеріали, що є джерелами шкідливих та небезпечних чинників. До таких реактивів відносяться бензин та етиловий спирт, що є вибухонебезпечними речовинами. Прилад для визначення фракційного складу складає небезпеку виникнення пожежі та ураження електричним струмом, всі інші прилади, які використовувалися при випробовуваннях, складають небезпеку ураження електричним струмом.

5.2.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників

При виконанні дипломної роботи використовувалися бензин А-95, етиловий спирт та диетаноламід жирних кислот кокосової олії.

Етанол (етиловий спирт, винний спирт) — [органічна](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8) сполука, представник ряду одноатомних [спиртів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82) складу С2Н5ОН (скорочено EtOH). За [звичайних умов](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B0%D1%80%D1%82%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD) є безбарвною, легкозаймистою рідиною. Згідно з Національним стандартом [України](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A3%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%97%D0%BD%D0%B0) [ДСТУ](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%A1%D0%A2%D0%A3) 4221:2003 етанол — це токсична речовина з [наркотичною](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%80%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B8%D0%BA) дією, за ступенем впливу на організм людини належить до четвертого класу небезпечних речовин. Має [канцерогенні](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BD%D1%86%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BD) властивості.

ГДК для випарів етилового спирту становить 1000 мг/м³ (у повітрі). Отруєння етанолом настає внаслідок вдихання парів концентрація яких перевищує ГДК.

Симптоми від отриманої дози спирту наведені в табл.4.1.

Таблиця 4.1.

Симптоми в залежності від отриманої дози спирту

|  |  |
| --- | --- |
| **Симптом** | **Вміст етанолу в крові,  %** |
| Розгубленість | 0,06—0,08 |
| Сповільнення мислення | 0,10 |
| Ступор | 0,11—0,15 |
| Сп'яніння | 0,16 |
| Значне отруєння | 0,2—0,4 |
| Смерть | 0,4—0,5 |

Бензин - горюча суміш легких вуглеводнів з температурою кипіння від +33 до 205 ° C (в залежності від домішок). Густина близько 0,71 г / см ³. Теплотворна здатність приблизно 10 200 ккал / кг (46 МДж / кг, 32,7 МДж / літр) .Температура замерзання -60 ° C в разі використання спеціальних присадок.

Бензини використовуються в якості моторного палива і сировини в промисловому органічному синтезі.

Вдихання парів бензину дуже небезпечно для людини, може викликати гострі і хронічні отруєння.

При вдиханні невеликих концентрацій парів бензину спостерігаються симптоми, схожі на алкогольну інтоксикацію: психічне збудження, ейфорія, запаморочення, нудота, слабкість, блювання, почервоніння шкірних покривів, почастішання пульсу. У більш важких випадках можуть відзначатися галюцинації, запаморочення, судоми, підвищена температура.

Хронічне отруєння бензином виражається в підвищеній дратівливості, запаморочення, ураженні печінки і ослабленні серцевої діяльності [41].

Попадання бензину в легені, при засмоктуванні його в шланг, який використовується як сифон з метою зливу з бака, може привести до розвитку «бензинової пневмонії»: з'являються болі в боці, задишка, кашель з іржавою мокротою, підвищення температури.

При попаданні бензину всередину з'являються рясна і повторна блювота, головний біль, болі в животі. Іноді відзначаються збільшення печінки і її болючість.

Дані речовини знаходяться безпосередньо в контакті з людиною, тому при їх використанні важливо дотримуватися правил техніки безпеки.

**5.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників**

5.3.1. Мікроклімат робочої зони

Параметри мікроклімату в приміщенні в холодний період року наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2.

Порівняльна характеристика параметрів мікроклімату в приміщенні з фактичними даними в холодний період року

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Показник | Норма за нормативними даними | Фактичне значення в лабораторії |
| Температура повітря, оС | 21-23 | 21 |
| Відносна вологість | 60-40 | 50-55 |
| Швидкість руху повітря м/с | 0,1 | 0,1 |

Лабораторія відноситься до категорії легких фізичних робіт 1б [42].

Cередня добова температура в приміщенні складає +20 – +22оС, яка підтримується завдяки централізованому опаленню.

Мікроклімат робочих приміщень відповідає всім вимогам ДСН 3.3.6.042-99.

5.3.2. Природне та штучне освітлення

Раціональне виробниче освітлення має попереджати розвиток зорового і загального стомлення, забезпечувати психологічний комфорт при виконанні тих чи інших видів зорових робіт, сприяти збереженню працездатності, поліпшенню якості 171 продукції, що випускається, зниженню виробничого травматизму, а також підвищенню безпеки праці. Збільшення освітленості з 10 до 100 лк при напруженій зоровій роботі підвищує продуктивність праці на 10–20%, зменшує кількість браку на 20% та знижує число нещасних випадків на 30%.

Основна задача освітлення на виробництві – створення найсприятливіших умов праці щодо зору. Це завдання можна вирішити тільки освітлювальною системою, яка задовольняє наступним вимогам:

• освітленість на робочому місці має відповідати санітарно-гігієнічним нормам;

• має бути досить рівномірним розподіл яскравості на робочій поверхні, а також у межах оточуючого простору, яскравість не може відрізнятися більш ніж у 3–5 разів;

• у полі зору не має бути прямої і відбитої блискучості (підвищена яскравість світлових поверхонь, що викликає засліплення);

• значення освітленості (чи світлового потоку) має бути постійною в часі (порушується при коливанні напруги в мережі, пульсації світлового потоку, затемненні світлових отворів тощо);

• слід вибирати оптимальну спрямованість світлового потоку і необхідний спектральний склад світла (розпізнання рельєфа поверхні та правильної кольоропередачі, кольоророзпізнання);

• всі елементи освітлювальних установок (ОУ) мають бути довговічними, електро- і пожежобезпечними;

• освітлювальна установка має бути зручною, простою та надійною в експлуатації, відповідати вимогам естетики. Усі ці вимоги враховуються чинними нормами проектування і правилами експлуатації освітлення у виробничих приміщеннях і на відкритих просторах, місцях. Основним нормативним документом є СНиП ІІ-4-79 «Естественное и искусственное освещение. Нормы проектирования». На робочих місцях не повинно бути різких тіней, їх наявність створює нерівномірний розподіл яскравості, змінює розміри та форму об’єктів розпізнавання, викликає втому очей.

Нормованою характеристикою для штучного освітлення є мінімальна освітленість на робочому місці 200-300 лк (люкс). Вимірювання рівня освітлення робочої зони лабораторії, в якій проводилися випробування, показали значення 250 лк, що цілком відповідає вимогам СНИП ІІ-4-79.

5.3.3. Електробезпека

В умовах експлуатацiї потужних енергосистем, електричних машин та апаратiв, розвитку обчислювальної технiки i приладобудування, роботизацiї та комп’ютеризацiї виробництва важливого значення набуває проблема в електробезпеці – захисті електротехнiчного персоналу та iнших осiб, якi обслуговують електроустаткування вiд ураження електричним струмом. Аналiз загальної кiлькостi виробничих нещасних випадкiв свідчить, що кiлькiсть електротравм становить 1,0–1,5%, а в енергетицi навіть 3–5%. Але серед нещасних випадкiв зi смертельним наслiдком електротравми становлять 20–40% на виробництвi, а в енергетицi до 60%, займаючи одне з перших мiсць. При цьому 60–85% смертельних уражень електричним струмом вiдбувається в електроустановках напругою до 1000 В (127–380 B)

Електробезпека – це система органiзацiйних та технiчних заходiв і засобiв, якi забезпечують захист людей вiд шкiдливого та небезпечного електричного струму, електричної дуги, електромагнiтного поля та статичної електрики (ГОСТ 12.1.009-76). Електричний струм, який проходить крiзь живий органiзм, чинить термiчну, електролiтичну та біологiчну дiю. Термiчна та електролiтична дiя властива будь-яким провiдникам, а бiологiчна – тiльки живiй тканинi.

Відповідно до ПУЕ i ГОСТу 12.1.013-78 лабораторія, в якій проводилося дослідження, відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки. Але наявність невеликої кількості заземлених електроприладів вимагає обережності при їх експлуатації, особливо при вмиканні та вимиканні з електромережі.

**5.4. Розробка заходів з охорони праці**

5.4.1. Нормалізація повітря робочої зони

Вентиляція є одним із найважливіших санітарно-гігієнічних заходів, що забезпечують нормалізацію повітряного середовища у приміщенні. Ефективна робота систем вентиляції сприяє також вирішенню проблеми захисту повітряного басейну. Відповідно до СНиП 2.04.05-91 у всіх виробничих приміщеннях має бути передбачена система вентиляції. Вентиляція – це організований, тобто такий, що розраховується й регулюється, повітрообмін у приміщеннях (житлові, промислові і громадські будівлі). Неорганізоване надходження і видалення повітря відбувається через щілини і пори зовнішніх огорож (інфільтрація), через вікна, кватирки, отвори (провітрювання). Завдання вентиляції – забезпечення чистоти повітряного середовища і передбачених нормами параметрів мікроклімату.

Вентиляція досягається шляхом видалення забрудненого чи нагрітого повітря з приміщення й подачею в нього свіжого повітря.

Виконуючи експериментальну частину слід враховувати шкідливість речовини, тому лабораторія повинна бути оснащена вентиляцією як місцевою так і загально.

Лабораторія оснащена 2 витяжними шафами і також є можливість використання природної вентиляції.

**5.5. Пожежна безпека**

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

Особлива пожежонебезпечність горючих газів та парів ЛЗР зумовлена їх здатністю утворювати з повітрям вибухонебезпечні суміші. Відповідно до правил будови електроустановок (ПБЕ), правил виготовлення вибухозахисного та рудникового електрообладнання (ПВВРЕ) вибухонебезпечними вважаються суміші з повітрям горючих газів і парів ЛЗР, що мають температуру спалаху 45°C та нижче.

Причинами пожеж та вибухів на підприємстві є порушення правил і норм пожежної безпеки. Небезпечними факторами пожежі і вибуху, які можуть призвести до негативних наслідків є відкритий вогонь, іскри, підвищена температура, токсичні продукти горіння, дим, низький вміст кисню, обвалення будинків і споруд.

В лабораторії використовується автомобільний бензин А-95 та етиловий спирт.

Ці речовини є пожежонебезпечними, вони відносяться до класу легкозаймистих речовин. Забороняється наявність іскор та відкритого полум’я в зоні зберігання цих речовин, а також забороняється куріння.

### Згідно з НАПБ Б.07.005, лабораторне приміщення відноситься до категорії А [43].

Вибухонебезпечна зона – це простір, у якому є або можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші. Випробувальна лабораторія відноситься до зони вибухонебезпечності В-1 і класу зони П-1.

При виникненні пожежі на початковій стадії виділяється тепло, токсичні продукти згорання, можливі обвалення конструкцій. Тому слід враховувати необхідність евакуації людей у визначені терміни та за визначеними шляхами, а також наявність вогнегасників.

В комплексі заходів, що використовуються в системі протипожежного захисту, важливе значення має вибір найбільш раціональних способів та засобів гасіння різних горючих речовин та матеріалів згідно зі СНиП 2.04.09.-84.

Для гасіння пожеж використовують вогнегасники, пісок і воду. План евакуації з приміщень наведений на рис. 5.1.



Рис.5.1. План евакуації на випадок пожежі з відділу контролю якості 10 Хіммотологічного Центру Міністерства оборони України

Умовні позначення:

- головний евакуаційний шлях;- запасний евакуаційний шлях; - основний вихід;  - запасний вихід; - телефон пожежного зв’язку;- зона, яку заборонено захаращувати;- порошковий вогнегасник;- звуковий пожежний сповіщувач; - ручний пожежний сповіщувач, - електричний щит.

Евакуаційні шляхи та виходи

Евакуаційний шлях: коридор.

Евакуаційний вихід: основний вихід з відділу контролю якості через кімнату приймання проб нафтопродуктів, запасний – в протилежний бік по коридору, перші двері направо.

Порядок евакуації:

І черга – особовий склад.

ІІ черга – майно та особисті речі працівників відділу

Примітка:

Евакуація особового складу, майна відділу та особистих речей проводиться особовим складом згідно з пожежним розрахунком на випадок пожежі, який призначається і уточнюється начальником відділу контролю якості щоденно

**5.6. Розрахункова частина**

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

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

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

де Рmaх - максимальний тиск вибуху стехіометричної ГПС, ППС у замкнутому об’ємі, визначається за довідником. Якщо дані відсутні, то приймають Рmaх = 900 кПа; Р0 - початковий тиск у приміщенні, кПа (приймають Р0 = 101 кПа); М - маса ГПС, що потрапила у приміщення в наслідок аварії, кг (М = 8\*103 кг); z - коефіцієнт участі пальної речовини у вибуху в приміщенні, дорівнює: 0,5 - для пальних газів, промислового пилу; 0,3 - для легко займистої речовини (ЛЗР) і пальних рідин, нагрітих до температури спалаху і вище та при температурі нижче температури спалаху при утворенні аерозолю, що є у нашому випадку; Vво - вільний об’єм приміщення, м3 (Vво = 192,5м3 – 90 %); ρп(г) - щільність пари (газу) при Р0, кг/м3, визначається залежністю:

де Мр - молярна маса речовини, г/моль (Мр = 114 г/ моль); tп - температура повітря в приміщенні, °С (tп = 20°С); φ - коефіцієнт негерметичності приміщення і не адіабатичності процесу горіння, дорівнює 3;

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

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

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

За розрахованою величиною надмірного тиску в 20,563 кПа зона руйнування лабораторного приміщення буде середньою. Ураження людей ударною хвилею – середнє ураження – кровотечі, вивихи, струси мозку.

Для запобігання вибуху газо-повітряної суміші в лабораторії необхідно мати витяжну вентиляцію та дотримуватися правил безпеки [44].

**5.7. Висновки до розділу**

При розробці даного розділу було проаналізовано умови праці лаборанта на виробничій платформі 10 Хіммотологічного Центру МОУ і сформовано основні заходи щодо покращення цих умов, а саме проведення регулярного контролю за вмістом шкідливих речовин у повітрі та покращення вентиляції повітря.

**РОЗДІЛ 5**

**ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

**5.1. Вступ**

Забруднення навколишнього середовища нафтою й нафтопродуктами є одним з найбільш масштабних і небезпечних видів впливу людини на навколишнє середовище. Промисловість, транспорт, оборонний комплекс – практично всі ланки економічної інфраструктури зіштовхуються із проблемою забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами в процесі виробництва і в аварійних ситуаціях.

Прийнятий підхід до усунення забруднень нафтопродуктами, по суті, є лише перенесенням проблем з одного місця на інше. Оскільки засоби, що застосовуються сьогодні, хоч і дозволяють ліквідувати забруднення, все ж вони вимагають утилізації або поховання відходів, забруднених нафтопродуктами, створюючи в такий спосіб екологічні проблеми на іншій території, не вирішуючи їх у корені [45].

**5.2. Екологічні проблеми виробництва і використання оксигенатних моторних палив**

Хімізація сільського господарства, автомобільний транспорт та авіація, промислове виробництво та багато інших сфер діяльності людини призводять до зміни навколишнього середовища і є джерелами забруднення атмосфери, грунту, морів та водойм. До основних речовин, що забруднюють повітряний басейн, відносяться оксид вуглецю, вуглеводні, оксиди сірки та азоту і тверді частинки (первинні забруднювачі). Інші речовини за своїм походженням є вторинними. Наприклад, так звані «кислотні дощі», які утворюються внаслідок взаємодії оксидів сірки та азоту з вологою повітря.

Багато природних джерел мають первинні забруднювачі зумовленими природними процесами, що відбуваються на Землі та в Океані; навіть якщо б не було антропогенної діяльності людини, в атмосфері існував би залишковий фоновий рівень шкідливих сполук.

Забруднення води, грунту, атмосфери, все це негативно впливає на умови існування всього живого на Землі, веде до порушення екологічної рівноваги в природі і є дуже важливою соціально-економічною проблемою людства.

Основними споживачами викопного палива, а отже, і головними джерелами забруднення повітряного басейну є енергетика, промислові підприємства і транспорт. Розвиток автомобільного транспорту, особливо інтенсивний з 1950-х років (в період появи дешевої нафти), різко змінив загальну картину забруднення навколишнього середовища [46].

Таким чином, роль автомобільного транспорту як головного джерела забруднення атмосфери зростає.

В середньому один вантажний автомобіль викидає в рік ≈3 т шкідливих речовин, частка автомобільного транспорту в забрудненні навколишнього середовища в ряді міст становить 30-40%, а в крупних- до 60%.

Кількість виділених в навколишнє середовище шкідливих речовин залежить від чисельності та структури автомобільного парку, технічного стану автомобіля та двигуна, типу двигуна і виду застосовуваного палива, а також умов його експлуатації.

За даними багаторічного моніторингу, кількість викидів в атмосферу хімічних сполук, речовин і елементів продуктів згоряння палива подвоюється кожні 12-14 років, в зв'язку з чим проблема забруднення атмосфери продуктами згорання палива відноситься до однієї з глобальних проблем сучасності [47].

**5.3. Негативний вплив поверхнево-активних речовин**

Підвищення екологічних вимог до викидів автомобільних двигунів і жорсткість умов експлуатації сучасних двигунів внутрішнього згорання вимагають використання різноманітних присадок до моторного палива у все більш широких масштабах. В останні роки за кордоном на ринок випущений величезний асортимент антидетонаційних, цетанопідвищуючих, протизносних, миючих, антинагарних присадок, а також депресорів, диспергаторів і.т.д.

В даний час присадки є невідмінним елементом високої технічної культури виробництва і застосування палив. Їх світовий асортимент включає більше 40 типів, що розрізняються за призначенням, і десятками тисяч товарних марок оксичність ПАР є сумою їхнього безпосереднього впливу на біоценоз вод, а також опосередкованого впливу, який полягає в збільшенні розчинності таких мікрозабруднювачів, як ПАР та пестициди.

Водні розчини ПАР надходять в стоки промислових вод і в кінцевому рахунку в водойми. Через низьку швидкість розкладання ПАР шкідливі результати їх впливу на природу і живі організми непередбачувані. Стічні води, що містять продукти гідролізу поліфосфатних ПАР, можуть викликати інтенсивне зростання рослин, що призводить до забруднення раніше чистих водойм: в міру відмирання рослин починається їх гниття, а вода збіднюється киснем, що в свою чергу погіршує умови існування інших форм життя у воді.

Способи очищення стічних вод у відстійниках - перетворення ПАР в піну, адсорбція активним вугіллям, використання іонообмінних смол, нейтралізація катіонактивними речовинами та ін. Ці методи дорогі і недостатньо ефективні, тому краще очищення стічних вод від ПАР в відстійниках (аеротенках) і в природних умовах ( в водоймах) шляхом біологічного окиснення під дією гетеротрофних бактерій (переважаючий рід - Pseudomonas), що входять до складу активного мулу. По відношенню до цього процесу ПАР прийнято ділити на "м'які" і "жорсткі". До жорстких ПАР відносяться деякі алкілбензолсульфонати (наприклад, Тетрапропілбензолсульфонат) і оксіетильовані ізооктилфеноли; в даний час вони практично не виробляються. Ступінь біоокиснення м'яких ПАР залежить від структури гідрофобної частини молекули ПАР: при її розгалуженості біоокиснення різко погіршується. Якщо остаточне окиснення відбувається повільно, ПАР встигають зробити шкідливий вплив на живі організми і природне середовище.

До числа ПАР, що найлегше окиснюються відносяться первинні і вторинні алкілсульфати нормальної будови. Зі збільшенням розгалуження ланцюга швидкість окиснення знижується, і найважче руйнуються алкілбензолсульфонати.

При біохімічній очистці відпрацьованих розчинів ПАР окиснення ведеться в присутності ферментів. Зі збільшенням температури швидкість окиснення збільшується, але вище 350° C ферменти руйнуються. Аніонактивні ПАР адсорбуються на міжфазних повернях поділу, внаслідок чого знижується ферментативний гідроліз жирів, білків і вуглеводів, що призводить до пригнічення життєдіяльності бактерій.

Механізм біоокиснення ПАР встановлюється шляхом вивчення проміжних продуктів розпаду. Так, в проміжних продуктах розпаду алкілбензолсульфоната виявлені: алкілбензолсульфонати з коротким алкільним ланцюгом; сульфофенілкарбонові кислоти в середньому з 4 атомами С в ланцюгу; сульфокарбонові кислоти з 5-6 атомами С; сульфодикарбонові кислоти і сульфокисноти. Це дозволяє припустити, що біорозпад починається з кінцевої метильної групи. Чим ближче залишок просувається до бензольного кільця, тим окиснення відбувається повільніше. Кінцевою стадією є розпад бензольного кільця на ненасичені сполуки, які окиснюються досить швидко і повно.

Аліфатичні ПАР окиснюються швидше, ніж циклічні, причому сульфонати окиснюються важче, ніж сульфати. Це пов'язано з тим, що сульфати у воді гідролізуються. Прямоланцюгові первинні і вторинні алкілсульфати за 1 год повністю руйнуються в стічних водах. Алкілсульфати з розгалуженим ланцюгом окиснюються повільніше, а прямо ланцюгові алкілбензолсульфонати повністю розпадаються лише за 3 доби.

Біорозпад катіонактівних ПАР мало вивчено, деякі дослідники не рекомендують скидати їх в стічні води.

Зростання виробництва ПАР призвело до появи великих підприємств, які є локальними джерелами забруднення води. Висококонцентровані стічні води цих підприємств мають бути очищені мікробіологічним методом, заснованим на використанні високоактивних культур мікроорганізмів. Отримано штами бактерій, що руйнують алкілсульфати, алкиілсульфонати, алкілбензолсульфонати, сульфоетоксилат та ін. Ідентифіковано проміжні продукти розпаду, які є аналогами природних речовин, нетоксичні та не чинять несприятливого впливу на навколишнє середовище. Один з важливих результатів бактеріального розщеплення - відсутність серед проміжних продуктів розпаду речовин з явно вираженою дифільністю молекул. Метод дав позитивні результати для стічних вод, що містять 500 мг / л ПАР. Ефективність очищення склала 95-97% за час не більше 12 год. Серед грамнегативних бактерій виявлені мікроорганізми (деструктори), які засвоюють ПАР як поживний субстрат.

При зниженні температури швидкість окиснення ПАР зменшується і при 0-5 ° C протікає досить повільно. Найбільш сприятливі для процесу самоочищення від ПАР нейтральне або слаболужне середовище (рН = 7-9).

З підвищенням вмісту завислих речовин і значним контактом водної маси з донними відкладеннями швидкість зниження концентрації ПАР у воді зазвичай підвищується за рахунок сорбції та співосадження. При значному накопиченні ПАР в донних відкладеннях в аеробних умовах відбувається окиснення мікрофлорою донного мулу. У разі анаеробних умов ПАР можуть накопичуватися в донних відкладеннях і ставати джерелом вторинного забруднення водойми.

Потрапляючи в водойми і водотоки, ПАР мають значний вплив на їх фізико-біологічний стан, погіршуючи кисневий режим і органолептичні властивості, і зберігаються там довгий час, так як розкладаються дуже повільно. Негативним, з гігієнічної точки зору, властивістю ПАР є їх висока піноутворююча здатність [48].

**5.3. Заходи безпеки**

Повністю уникнути вмісту шкідливих речовин у відпрацьованих газів неможливо. Тому для зменшення викидів застосовують спеціальні заходи [33]:

1. Шкідливі компоненти відпрацьованих газів у випускній системі двигуна нейтралізують спеціальними пристроями – нейтралізаторами. Для нейтралізації необхідно забезпечити перебіг як окиснювальних реакцій – для окиснення продуктів неповного згоряння палива СО і CnHm до продуктів повного згоряння СО2і H2O, так і відновлювальних реакцій – для розкладання оксидів азоту NOx у вихідні речовини O2і N2. Для очищення відпрацьованих газів дизеля від сажі застосовують спеціальні пристроїуловлювачі.

2. Подавання додаткового повітря у випускний трубопровід. Для бензинових двигунів навіть під час роботи на збіднених сумішах характерна низька концентрація вільного кисню у відпрацьованих газах, а за роботи двигуна на збагачених сумішах вільний кисень майже відсутній. Для нейтралізації СО і CnHm необхідно у впускну трубу подати додаткову кількість повітря. В результаті за високої температури (700°С) відбувається реакція окиснення. Такі системи практично не впливають на вміст оксидів азоту у відпрацьованих газах. Найпоширенішим типом пристроїв подавання повітря є нагнітач ротаційного типу з приводом від колінчастого валу. Найпростішим пристроєм, який з достатньою точністю дозує подавання додаткового повітря на усіх режимах роботи двигуна, є ежектор.

3. Рециркуляція відпрацьованих газів бензинових двигунів і дизелів. Зниження концентрації NOx досягається зменшенням максимальної температури, чого можна досягти застосуванням рециркуляції відпрацьованих газів. Суть процесу рециркуляції полягає у відборі частини відпрацьованих газів із випускної труби і подаванні їх до свіжої суміші. Цей метод зменшення токсичності застосовуютяк в бензинових двигунах, так і у дизелях.

4. Використання альтернативних палив.

5. Удосконалення процесів сумішоутворення і згоряння.

**5.4. Висновки до розділу**

Одним з перспективних напрямків щодо зниження газового і теплового забруднення повітряного басейну є усунення причин виникнення шкідливих викидів шляхом активного впливу на процеси їх утворення. Або, кажучи іншими словами, якісна і кількісна зміна механізмів формування небезпечних забруднювачів повітряного басейну. Основними джерелами шкідливих викидів є похідні хімічних речовин, сполук і елементів, що містяться як в атмосферному повітрі, так і в паливі. У зв'язку з цим якісне і кількісне зниження небезпечних елементів, речовин і сполук в димових газах може бути досягнуто, по-перше, шляхом зменшення кількості шкідливих складових у вихідних паливі та повітрі, що беруть участь в процесі горіння. По-друге, подачею в зону горіння мінімально можливої ​​кількості повітря з атмосфери з температурою підігріву, при якій кількість кисню в його складі найбільша.

Щоб зменшити негативний вплив на навколишнє середовище в даній дипломній роботі застосовували Амідет. Ця поверхнево-активна речовина застосовується в косметології та медицині і тому не чинить великої шкоди для навколишнього середовища та організму людини.

**ВИСНОВКИ**

Останнім часом поширення отримали оксигенатні бензини, які містять добавки оксигенвмісних речовин таких як спирти, етери, естери та інші. Їх перевага полягає в тому, що в присутності спирту досягається краще значення октанового числа…..Разом з цим виявлений ряд суттєвих недоліків, таких як зниження тиску насиченої пари, підвищення корозійної активності середовища за рахунок його високої гідрофільності і електропровідності, прискорюється зношення деталей двигуна та інші негативні наслідки.

В даній роботі показано, що використання неіоногенних ПАР дозволяє:

1) викликати стабілізацію водно-спиртових емульсій бензину

2) підвищити тиск насиченої пари водно-спиртової емульсії бензину, що звичайно покращує запуск двигуна,

3) також зменшити межі википання, що також покращує запуск двигуна

4) використання ПАР не підвищує агресивне корозійне середовище та не змінює показник густини

Зазначені позитивні властивості мають неіоногенні ПАР з низьким значенням ГЛБ, що складає наукову новизну.

**СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Папок К.К. Словарь по топливам, маслам, присадкам и специальным жидкостям (химмотологический словарь)/К.К. Папок, Н.А. Рагозин. – М.: Химия, 1975. – 392 с.

2. Мчедлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія: підручник / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, О.В. Лебідь; за ред. проф. М.О. Мчедлова-Петросяна. – 2-ге вид., випр. і доп. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. – 500 с.

3. Ахметов А.Ф. Производство неэтилированных бензинов / Ахметов А.Ф., Танатаров М.А. и др. Переработка нефти: обзор, информ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 77 с.

4. Ахметов С.А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. М.: Недра, 2006. – 868 с.

5. Ахметов С.А. и др. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки сырья. М.: Недра, 2010. – 224 с.

6. Теляшев Э.Г. и др. Исследование компонентного и группового состава товарных автомобильных бензинов // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2011». Уфа, 25 мая 2011, с. 69-71.

7. Ахметов А.Ф. и др. Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами // Башкирский химический журнал, 2009, т. 16, №2, с. 160-165.

8. Данилов A.M. Применение присадок в топливах для автомобилей. Справ. изд -М.: Химия, 2000. – 232 с.

9. Гильмутдинов А.Т. Некоторые аспекты применения кислородсодержащих соединений в автомобильных бензинах. Дисс. на соискание уч. степени доктора техн. наук // Уфа, 1999, 278 с.

10. Сергеева И.С. Дудкин Б.Н. Биоэтанол –перспективы использования // Журнал автомобильная промышленость. – 2005 №8, 18с.

# 11. Терентьев Г.А. , Тюков В.М. , Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. —272 с.

12. Тереньтев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Производство альтернативних моторных топлив и их применение на автомобильном транспорте. М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 88 с.

13. Трофимов В.А., Паниди И.С., Заворотный В.А. Производство метилтретбутилового эфира. – М.: МИНГ им. И.М. Губкина, 1990 – 18 с.

14. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. — Л.: Химия, 1985. — 312 с.

15. Егоров В. Н. Применение оксигенатов в моторных топливах для ДВС с искровым зажиганием / В. Н. Егоров, Е. В. Василевкин, А. В. Апелинский. // Известия МГТУ "МАМИ". – 2013. – №1. – С. 78–79.

16. Радченко Е. Д., Касаткин Д. Ф., Энглин Б. А. и др.//Xимия и технология топлив и масел. 1983. – № 3. – С. 4—6.

17. Кричко А. А., Юлин М. К-, Арифулин А. С. и др.//Химия и технология топлив и масел. 1981. – № 9. – С. 3—5.

18. Тао J. С., Jones J. Р .//Energy Progress. 1983. V. 3. N 1. Р. 1—7.

19. Онойченко С.Н. Разработка и исследование композиций неэтилированніх бензинов, содержащих этанол. Автореф. дисс. на соискание уч. степени к.т.н. // М.: ВНИИНП, 2000. – 23 с.

20. Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины [Електронний ресурс] / С. А.Карпов, Л. Х. Кунашев, А. В. Царев, В. М. Капустин // Электронный журнал "Нефтегазовое дело". – 2006. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.ogbus.ru>.

21. Дубовкин Н.Ф., Брещенко Е.М. Легкие моторные топлива и их компоненты. Справочник. М.: Химия, 1999. – 479 с.

22. Даниленко Т.В. Разработка топливных композиций бензинов с добавлением алифатических спиртов. Дисс. на соискание уч. степени к.т.н. М.: РГУ нефти газа им. Губкина, 2005. – 155 с.

23. Солюбілізація води у вуглеводнях. ІІ. Дослідження поверхнево-активних речовин у бензинах / М. А.Пачуський, О. Б. Гринишин, А. В. Стипулковський, Т. М. Вішнєвський. // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія. – 2007. – №590. – С. 412–415.

24. Карпов С.А., Капустин В.М., Старков А.К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. – М.: КолосС, 2007. – 216 с.

25. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. Пер с англ./Под ред. А.С. Ахматова. М., Гостехиздат, 1947. – 550 с.

26. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. М., Высшая школа, 1971. – 416 с.

27. Адельсон С. В. Технология нефте-химического синтеза. — М.: Химия, 1985. — 509 с.

28. Катионоактивные ПАВ – эффективные ингибиторы в технологических процессах нефтегазовой промышленности / Н.А. Петров, Б.С. Измухамбетов, Ф.А. Агзамов, Н.А. Ногаев; Под ред. Ф.А. Агзамова. – СПб.: Недра, 2004. – 408 с.

29. Креман Р., Пестемер М. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Пер. с нем./Под ред. Н.Д. Зелииского. Д., ГОНТИ, 1939. – 216 с.

30. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Т.2. Пер с нем./Под ред. О. А. Рсутова. М., ИЛ, 1958. – 648 с.

31. . Креман Р., Пестемер М. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Пер. с нем./Под ред. Н.Д. Зелииского. Д., ГОНТИ, 1939. –216 с.

# 32. Ингольд К. Теоретические основы органической химии М.: Мир, 1973. - 1056 с.

33. Абрамзон А. А., Гаевой Г. М. (ред.) Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.

34. Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт, 2003. – 9 с.

35. Романов И.А. Производство бензина. - М.: Стройиздат, 2006. – 23 с.

36. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей / под ред. Ельцова А. В. — Л.: Ленинград-«Химия», 1985. – 352 с.

37. ДСТУ ГОСТ 31072:2006 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення густини, відносної густини

38. ДСТУ EN ISO 2160:2012. Метод визначення корозійної дії на мідну пластинку

39. ДСТУ 4160:2003 Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров. Метод Рейда

40. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.

41. Курашов О.В. Интенсивная терапия острых отравлений Киев: 1998. — 145 с.

42. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень ДСН 3.3.6.042-99

43. НАПБ Б.07.005-86

44. Михайлюк В. О. Цивільна безпека:Навч. посіб. / В. О. Михайлюк, Б. Д. Халмурадов. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. – 168 с.

45. Цыганков Дмитрий Владимирович. Переработка отходов и полупродуктов химических производств в оксигенатные добавки к автомобильным бензинам : Дис.  канд. хим. наук : Кемерово, 2006. – 125 c.

46. 4. Куров Б.М. Как уменьшить загрязнение окружающей среды автотранспортом? // Россия в окружающем мире. - Аналитический ежегодник. 2000. – 321 c

47. Даценко И.И. Воздушная среда и здоровье. Львов, 1981. – 103 с.

48. Паршикова Т. В. Поверхностно-активные вещества как фактор регуляции развития водорослей. — Киев: Фитосоциоцентр, 2004. — 276 с.