

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  
\_\_\_\_\_ А.Д. Кустовська  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

**ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР**

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних  
енергоресурсів»

**Тема: «Поліпшення експлуатаційних властивостей моторних палив  
розчинами карбонових наносфер в аліфатичних спиртах»**

Виконавець: Данилевський А. Ю. студент групи ХП 202 М

Керівник: Спаська О.А. к.т.н., доц., \_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Леонов В.І.

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»

\_\_\_\_\_ Бовсуновський Є. О.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А.Д. Кустовська

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання кваліфікаційної роботи**

Данилевського Аристарха Юрійовича

1. Тема роботи: «Поліпшення експлуатаційних властивостей моторних палив розчинами карбонових наносфер в аліфатичних спиртах» затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. № 2189/ст

2. Термін виконання роботи: з 11.10.2021 року по 31.12.2021 року.

3. Вихідні дані до роботи: \_\_\_\_\_

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Загальні відомості про моторні палива. 1.1 Моторні палива та їх характеристики. 1.2 Технічні вимоги до моторних палив в Україні. Розділ 2.

\_\_\_\_\_. Розділ 3.

\_\_\_\_\_. Розділ 4.

\_\_\_\_\_. Розділ 5.

Охорона праці. 5.1 Вступ. 5.2 Аналіз умов праці. 5.3 Розрахункова частина. Висновки до розділу 5.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу\_\_\_\_\_

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.		
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми		
3.	Проведення експериментальних досліджень		
4.	Обробка експериментальних даних		
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.		
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.		
7.	Захист дипломної роботи		

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	Бовсуновський Є. О.		
Охорона праці	Леонов В.І.		

Дата видачі завдання: 11 жовтня 2021 р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ к.т.н., доц. \_\_\_\_\_

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Поліпшення експлуатаційних властивостей моторних палив розчинами карбонових наносфер в аліфатичних спиртах»: 99 с., 17рис., 15таб., 7 схем, 110 використаних джерел.

**Мета дипломної роботи** – оцінити вплив карбонових сферичних нанокластерів та механізм дії наночастинок на фізико-хімічні властивості компонентів моторних палив в аліфатичних спиртах для поліпшення їх характеристик та подальшого практичного використання.

**Об'єкт дослідження** – сфероїдальні карбонові нанокластери та моторні палива з аліфатичними спиртами.

**Предмет дослідження** – Дослідження впливу мікрокількісних добавок, синтезованих карбонових сферичних нанокластерів на зміну хіміологічних та експлуатаційних характеристик .

Для виконання цієї дипломної роботи ставилися такі завдання:

а) провести аналіз існуючих методів і засобів для покращення характеристик моторних палив з домішками аліфатичних спиртів.

б) розробити технологію;

в) спроектувати ділянку і підібрати необхідне технологічне обладнання для установки;

г) розробити заходи щодо безпеки та екологічності проекту.

У дипломній роботі проведено оцінку

**КАРБОНОВІ СФЕРИЧНІ НАНОКЛАСТЕРИ, МОТОРНІ ПАЛИВА, АЛІФАТИЧНІ СПИРТИ, ПРИСАДКИ,**

## Зміст

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МОТОРНІ ПАЛИВА ТА ЇХ ПОКРАЩЕННЯ ПРИСАДКАМИ.....	8
1.1 Моторні палива та їх характеристика.....	8
1.2. Технічні вимоги до Моторних палив в Україні.....	11
1.3. Види присадок на ринку для палива та їх використання.....	13
1.4. Аліфатичні присадки для палива та їх характеристики.....	19
Розділ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ КЛАСТЕРІВ ЕЛЕКТРОДУГОВОЮ ТА ТЕРМІЧНОЮ КАРБОНІЗАЦІЄЮ.....	23
2.1. Методи синтезу карбонових нанокластерів фулероїдного типу.....	23
2.2. Моделі формування сфероїдальних карбонових наноструктур	26
2.3. Отримання сфероїдальних карбонових наночастинок при термічній карбонізації біосировини.....	33
ВИСНОВКИ 2 РОЗДІЛУ.....	47
Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ПРИСАДОК НАНОКЛАСТЕРІВ З ПАЛИВОМ З ПРИСАДКАМИ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ.....	48
3.1. СТЕНДОВІ ВИПРОБУВАННЯ ДВЗ З ІСКРОВИМ ЗАПАЛЮВАННЯМ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ НА БЕНЗИНІ А-95 ТА БЕНЗИНІ, МОДИФІКОВАНОМУ ПРИСАДКАМИ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ.....	48
3.2. Програма та методика експериментальної оцінки показників двигуна МеМЗ-307.1 при роботі на бензині А-95 та бензині, модифікованому наноприсадками.....	53
1 Методика та обробка результатів випробувань.....	54
3.2. Методика обробки результатів випробувань.....	54
3.3. Результати випробувань.....	54
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	61
4.1. Вплив моторних палив на навколишнє середовище.....	61
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	66
5.1 Вступ.....	66
5.2 Аналіз умов праці.....	66
5.3 Розрахункова частина.....	74
Висновки до розділу 5.....	79

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК

ДВЗ – двигун внутрішнього згоряння;

ВГ – відпрацьовані гази двигуна;

$n$  – частота обертання колінчастого вала двигуна, хв.<sup>-1</sup>;

$N_e$  – ефективна потужність двигуна, кВт;

$N_{e0}$  – ефективна потужність приведена до нормальних умов, кВт;

$M_k$  – крутільний момент, Н·м;

$M_{k0}$  – крутільний момент приведений до нормальних умов, Н·м;

$t_{BG}$  – температура відпрацьованих газів, °С;

$t_{Ж}$  – температура охолоджуючої рідини, °С;

$t_M$  – температура моторного масла, °С;

$t_{пов}$  – температура повітря на впуску, °С;

$\Delta h$  – перепад тиску на U-образному манометрі, мм;

$f$  – частота обертання ротора витратоміра повітря, Гц;

$G_{пов}$  – витрата повітря через двигун, кг/год;

$G_{п}$ , кг/ч – витрати палива, кг/год;

$\alpha$  – коефіцієнт надлишку повітря в горючій суміші;

$\eta$  – ефективний ККД;

$g_e$  – питома ефективна витрата палива, г/(кВт·год);

$Q_n$  – нижча питома теплота згоряння палива, кДж/кг;

$L_0$  – теоретично необхідна кількість повітря для згоряння 1 кг палива, кг/кг;

$\gamma_{пал}$  – густина палива, г/см<sup>3</sup>;

$B_0$  – атмосферний тиск, кПа;

$T_0$  – температура навколишнього середовища, °С;

$\theta_{ст}$  – випередження впорскування палива по куту повороту колінчастого валу  
(п.к.в), град. до ВМТ;

СО – вміст оксиду вуглецю у відпрацьованих газах, %;

$\text{CO}_2$  – вміст діоксиду вуглецю у відпрацьованих газах, %;

$\text{C}_n\text{H}_m$  – вміст незгорілих вуглеводнів у відпрацьованих газах, р.р.т.;

$\text{NO}_x$  – вміст оксидів азоту у відпрацьованих газах, р.р.т.

## ВСТУП

Дана робота присвячена вивченню характеристик впливу нанокластерів на моторні палива, до складу яких додано присадки (а саме аліфатичні спирти), що дозволить заощаджувати та використовувати моторні палива з покращеними фізико-хімічними показниками.

Відомо, що Україна щороку споживає понад 10 мільйонів тонн різноманітного автомобільного палива, 80 %-ків з яких імпортується і коштує понад 10 мільярдів доларів США. Зменшення витрати палива двигуном за рахунок підвищення якості палива є одним з основних резервів економії коштів та поліпшення довкілля в країні та світі. Найбільш розумним способом суттєвого покращення характеристик палива двигуна є додавання до палива ефективних присадок різного призначення. За останні кілька років різні властивості (протизносні, антикорозійні, чистота, енергійність та навколишнє середовище) автомобільного та авіаційного палива було змінено шляхом вибору певних пакетів присадок – групи різних сполук з різними (як синергетичними, так і іноді протилежними) механізмами дії.

Тому інгібітори окиснення необхідні для інгібування процесу окиснення молекул субстрату під час зберігання; антидетонаційні агенти та допоміжні засоби згоряння використовуються для контролю швидкості окиснення та повноти процесу згоряння палива в двигуні; антикорозійні та протизносні присадки необхідні для зменшення негативних паливних ефектів і негативних наслідків зносу деталей двигуна. Проте сьогодні можливості покращення показників палива за рахунок збільшення кількості присадок у ньому майже вичерпані. Обмеження цього шляху – це перш за все є екологічні вимоги.

Для того, щоб відповідати сучасним вимогам екологічних показників згоряння моторного палива, необхідно видаляти сірку, хлор, фосфор, важкі метали, ненасичені органічні сполуки (що утворюють смоли і накип на деталях двигуна), поліциклічні ароматичні сполуки (викликають рак на деталях двигуна). На жаль, такі сполуки досі є основою більшості комерційних



паливно-мастильних присадок. Моторні палива для автомобілів і літаків є переважно рідкими. Це не молекулярні розчини, а полідисперсні системи. Тому властивості таких систем слід коригувати з точки зору колоїдної хімії та нанохімії.

Попередні дослідження показали, що складність хімічних властивостей рідких моторних палив значною мірою залежить від дисперсійного стану функціональних присадок у таких рідинних розчинах.

Одним із найважливіших явищ у хімії палива є виявлення впливу невеликої кількості наноматеріалів (близько 0,001% мас.), диспергованих у рідкій матриці, на фізико-хімічні та хімічні властивості нафтопродуктів. Даний ефект схожий до впливу малих і надмалих доз різних каталізаторів (гормонів, токсинів, антиоксидантів тощо) на систему життя.

Проте на сьогодні оптимальний розмір і морфологію наночастинок не визначено, а найвищу активність таких домішок слід спостерігати з точки зору контролю хімічних властивостей рідкого палива. Крім того, незважаючи на збільшення кількості експериментальних фактів про немонотонний і нелінійний характер залежності доза-ефект під впливом нанорозмірних присадок у паливно-мастильні матеріали, механізм даного явища досі залишається незрозумілим. Наше уявлення про природу цього ефекту засноване на концепції створення локальної надмолекулярної структури з молекул розчинника (розчинників), що оточують структуру, що утворює центр-наночастинки. Зміна властивостей рідкого середовища (суцільного середовища) пов'язана з утворенням в однорідному просторі рідкого домену – впорядковано спрямованих молекулярних острівців підкладки під впливом реле-індукованої поляризації цих молекул.

Завдяки такому структуроутворенню в рідких субстратах – нанорозмірній локальній гетерогенізації гомогенного середовища при малих концентраціях наночастинок можна цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні та хімотологічні властивості рідин, зокрема, на динамічну міцність,

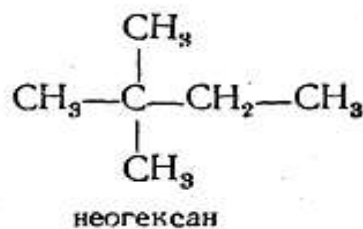
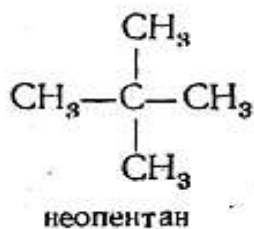
корозійні властивості та на процеси окиснення субстрату молекулярним киснем при зберіганні та згорянні при високих температурах у двигунах.

Подальший розвиток подібних теоретичних уявлень та використання їх на практиці дають змогу створити новітні моторні палива з покращеними експлуатаційними властивостями (підвищеною енерговіддачею та стабільністю при зберіганні, поліпшеними протизносними та антикорозійними характеристиками) за рахунок введення мікродоз екологічно чистих присадок поліфункціональної дії – нанорозмірних карбонових кластерів з різною будовою.

# РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МОТОРНІ ПАЛИВА ТА ПОКРАЩЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИСАДКАМИ.

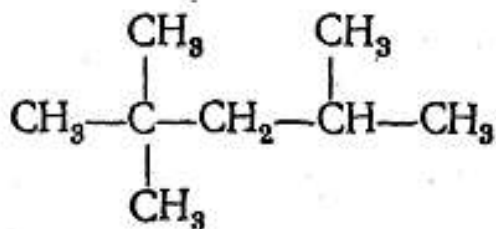
## 1.1 Моторні палива та їх характеристика.

Паливо двигуна внутрішнього згоряння, в основному складається з летких горючих рідких вуглеводнів, отриманих із сирової нафти шляхом дистиляції, полімеризації, каталітичного крекінгу та алкілування. Різні джерела бензину поводяться по-різному в двигунах внутрішнього згоряння. Бажання максимізувати потужність двигуна при невеликих розмірах і вазі можна досягти за рахунок збільшення ступеня стиснення горючої суміші в циліндрі. Однак у швидкісному чотиритактному двигуні з примусовим запалюванням іноді відбувається аномальне (детонаційне) згоряння суміші: двигун починає «стукати». При цьому знижується потужність двигуна. Факти довели, що це явище пов'язане зі складом рідкого палива, оскільки вуглеводні з різною структурою поводяться по-різному при використанні в якості палива для двигунів, а найгіршим є парафін із нормальною структурою. Використовуйте н-гептан як стандарт для палива — речовини з високою детонаційною здатністю. Чим більш розгалуджене вуглецеве коло парафінового вуглеводню, тим краще відбувається процес горіння його в двигуні і тим більший ступінь стиснення горючої суміші можна допускати. Таким чином, ізопарафіни, що містять третинні атоми вуглецю, поводяться краще за нормальні парафіни; ще краще виявляються неопарафіни (парафіни, що містять четвертинні вуглецеві атоми), як, наприклад, неопентан та неогексан:



Одним із вуглеводнів, що ведуть себе в двигуні внутрішнього

згоряння особливо добре, є октан такої будови:



Цей октан – 2,2,4-триметилпентан, що зазвичай, не зовсім вдало, називають ізооктаном, прийнятий як стандарт добротного моторного палива. Складаючи в різних пропорціях суміші цього октану з н-гептаном, порівнюють їхню поведінку в моторі з поведінкою випробуваного бензину. Якщо суміш, що містить 70% ізооктану, поводить ся так само, як досліджуваний бензин, то кажуть, що останній має «октанове число» 70 (октанове число ізооктану прийнято за 100; октанове число н-гептану прийнято рівним нулю).

Сьогодні до авіаційних бензинів висувається вимога, щоб вони мали октанове число не менше 90 град. 2,2,4-Триметилпентан (ізооктан) готують у промисловому масштабі головним чином алкілуванням ізобутану ізобутиленом у присутності кислих каталізаторів ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AlCl}_3$  та ін.). Раніше він виходив переважно гідруванням продукту димеризації (продукт взаємодії двох молекул) ізобутилену-ненасиченого вуглеводню, що міститься в газах крекінгу або піролізу нафти:



2,2,4-Триметилпентан – вуглеводнева рідина, що кипить при 99,3 °С і відносною густиною  $d_4^{20} = 0,692$ .

Іншим вуглеводнем з октановим числом 100 є 2,2,3-триметилбутан, який називається триптаном. Виробляється також у промислових масштабах. Це вуглеводнева рідина з температурою кипіння 80,9°С, відносною густиною  $d_{420} = 0,690$ , температурою кипіння н-гептану 98,5°С і відносною густиною

$d_{420} = 0,684$ . Чистий н-гептан можна отримати шляхом синтезу або переробки смоли певної американської сосни *Pinus Jeffreyi* і *Pinus sabiniana*. Його добувають з нафти або синтетики шляхом дистиляції. У порівнянні з моторним паливом з примусовим запалюванням, дизельне паливо краще і легше запалюється при змішуванні з повітрям і стисненому. Тому н-алкан-гексадекан  $C_{16}H_{34}$  використовується як стандарт для твердого палива. Порівнюючи поведінку досліджуваного палива з поведінкою суміші цетану та метилнафталіну (циклічного ароматичного вуглеводню), паливо характеризується цетановим числом. Цетан має температуру кипіння  $287,5^{\circ}C$ , плавиться приблизно при  $+18^{\circ}C$  і відносну густину (температура плавлення)  $0,775$ .

## **1.2. Технічні вимоги до моторних палив в Україні.**

Технічні вимоги до якості автомобільного палива в Україні регулюються технічними регламентами щодо вимог до автомобільного бензину, дизельного, суднового та котельного палива. Цей документ визначає вимоги, вимоги до якості та процедури оцінки відповідності для ринкового обігу палива. Найменування автомобільного бензину включає назву та марку бензину та містить такі групи знаків, розміщених у певному порядку через дефіс: - перша група - буква А, назва бензину з обов'язковим (іскровим) запалюванням двигуна автомобіля. ; - перша група Друга група - октанове число бензину (80, 92, 95, 98) названо експериментальними методами; - третя група - символи екологічного класу: Євро 3, Євро 4, Євро 5; 134 - четверта група - для визначення Символи для вмісту біоетанолу: E5, E7, E10. Для бензинів E5 і E7 допускаються кисневі добавки, крім біоетанолу, за умови, що масова частка кисню не перевищує 2,7%. А для бензинів E10 додатково дозволяється використання метанолу – до 3 %, ізопропілового спирту – до 12 %, ізобутилового спирту – до 15 %, третбутилового спирту – до 15 %, простих етерів – до 22 %, інших оксигенатів з температурою кінця кипіння не вище,

ніж 210 °С – до 15 %) за умови, що масова частка кисню не перевищуватиме 3,7 %.

Серед комерційних кисневмісних присадок до автомобільних бензинів застосовуються присадки, що відповідають ДСТУ 8697:2016 (композиційні кисневмісні присадки) (компоненти палива бензинових двигунів). Технічні умови і ДСТУ EN 15376:2015 (EN 15376:2014, IDT) автомобільне паливо. Етанол використовується як компонент бензину. Вимоги та методи випробувань". Приклад назви бензину з екологічним класом Євро 5 ОС 95 і вмістом біоетанолу до 7%: бензин А-95-Євро5-Е7. Український бензин на основі ДСТУ 7687:2015 "Бензин Євро. Специфікація", купаж. бензин . Технічні умови "ГСТУ 320.00149943.015-2000 «Бензини моторні сумішеві. Технічні умови».. Альтернативний бензин виробляється і використовується відповідно до ДСТУ 8696:2016. "Альтернативні види палива для бензинових двигунів. Технічні умови". Якість бензину визначається багатьма фізико-хімічними параметрами. Основні з них передбачені стандартами та технічними умовами. Відповідно до ДСТУ 7687:2015 високоякісний бензин виробляється для використання як паливо для автомобільних і мотоциклетних двигунів, а також двигунів іншого призначення. За вмістом сірки бензини поділяють на два види: І – вміст сірки не більше як 10 мг/кг; ІІ – вміст сірки не більше як 50 мг/кг. Бензини за фізико-хімічними показниками мають відповідати вимогам і нормам, наведеним у таблиці з дод. 5. Згідно з ГСТУ 320.00149943.015-2000 виробляються автомобільні бензини моторні сумішеві неетильовані, що виготовляються з базових компонентів і з високооктановою кисневмісною домішкою ВКД (біоетанол) і використовуються як паливо для карбюраторних автомобільних двигунів та мотоциклів (домішка ВКД виготовляється відповідно до ТУ У 30183376.001-2000). За цим галузевим стандартом вироблятимуться чотири марки автомобільних бензинів А-80Ек, А-92Ек, А-95Ек, А-98Ек. Гарантійний термін зберігання 3 місяці від дня їх виготовлення.

Цей період часу встановлюється як необов'язкове накопичення

статистичних даних не більше трьох років, протягом яких за отриманими результатами можуть вноситися коригування. Бензин в країнах ЄС. Бензин виробляється відповідно до європейських стандартів EN 228:2014 «Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods» або американським ASTM D4814 «Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel». Американський стандарт ASTM D 4814 накладає вимоги до випаровування бензину шляхом обмеження тиску насиченої пари, параметрів фракційного складу - температури кипіння 10, 50, 90% і температури кипіння, індексу парової пробки та порівняння парів і рідини. Відповідно до вимог стандарту EN 228:2014 країни ЄС та багато інших країн прийняли відповідні національні стандарти для неетилованого бензину. Національні стандарти також визначають кількість марок бензину, процедури відбору проб, маркування резервуарів, дозволені кисневі сполуки, вимоги до стійкості до детонації та сезонні умови для використання певних марок випаровування.

### **1.3. Види присадок на ринку для палива та їх використання.**

До палив для двигунів внутрішнього згорання ставляться все більш жорсткі вимоги. З одного боку вони зумовлені технічним прогресом, з іншого – суворими екологічними нормами. Тому технологію палив доводиться постійно вдосконалювати. Неодмінним елементом новітніх технологій є присадки, без яких виробництво якісних продуктів виявляється неможливим або занадто дорогим.

Нині розробниками створено понад 50 типів присадок до палив. Проте з них практично використовується трохи менше половини. Майже постійне застосування знаходять близько 10 типів присадок, а найважливішими виявляються лише деякі з них. Для бензинів це антидетонаційні присадки, для дизельних палив – протизносні та депресорно-диспергуючі присадки, а також промотори запалення.

Антидетонатори були першими присадками до палив. Їх поява майже сто років тому і призначалася для авіаційних бензинів, які додавали близько 2% екстраліну – технічного монометиланіліну (ММА). У лабораторії фірми General Motors Res. Corp було виявлено унікальні властивості тетраетилсвинцю (ТЕС). Ця сполука є надзвичайно отруйною, але після нетривалої боротьби з Міністерством охорони здоров'я США перемиг бізнес, і ТЕС розпочав тріумфальну ходу світом.

Лише у 1990-ті роки у зв'язку з установкою на автомобілях каталітичних допалювачів відпрацьованих газів, несумісних зі свинцем, присадки на його основі було заборонено. Відсутність ТЕС необхідно було чимось компенсувати, а тому були дослідженими тисячі варіантів і не залишилося жодного хімічного елемента, що не був би перевірений на придатність, як замітник свинцю. Так з'явилися присадки на основі металоорганічних сполук заліза та мангану, на які покладалися великі надії, але, внаслідок істотних недоліків, широкого поширення вони отримали.



Проте проблема залишалася, і було знайдено два шляхи її вирішення:

- організація багатотоннажного виробництва високооктанових компонентів
- повернення до добре забутого екстраліну.

Технологи віддають перевагу першому шляху: організувати змішання потоків бензинових фракцій є легшим завданням, ніж мати справу з присадками – продуктами, що завозяться з боку, для яких потрібні складські приміщення, спеціальні вузли введення в паливо, особливі правила техніки безпеки тощо.

Серед високооктанових компонентів великий інтерес становлять оксигенати - спирти та їх ефіри, найбільш відомим з яких є МТБЕ - метил-трет-бутиловий ефір. Втім, сировинний баланс дозволяє (або вимагає) працювати і з іншими ефірами: ДІПЕ – диізопропіловим ефіром, ЕТБЕ – етил-трет-бутиловим ефіром, ТАМЕ – метил-трет-аміловим ефіром, ТАЕ – етил-трет-аміловим ефіром.

Виробництву і використанню віддавалася перевага МТБЕ. Так у Росії в 2010 р. обсяг його вироблення становив 915 тис. т, причому близько 600 тис. т було використано при виробництві автобензинів. Як компонент бензину, МТБЕ має низку недоліків. Він кипить при 55 °С і в жарку пору року випаровується з бензину, несучи з собою частину октанового числа. Теплота згоряння в нього менша, ніж у нафтового палива. При невисоких концентраціях це не особливо помітно, але все ж таки вміст МТБЕ в бензині доводиться обмежувати. Втім, це стосується всіх оксигенатів. Обмеження вводиться на максимальний вміст кисню в бензині, який не повинен перевищувати 2,7 %. Для МТБЕ це означає приблизно 15% об. Така кількість може підвищити октанове число бензину на 2-4 од., цього цілком достатньо, якщо в бензині містяться фракції каталітичного крекінгу, ізомеризат, алкілати та інші високооктанові компоненти. Якщо таких фракцій мало, доводиться використовувати ММА.

За такого балансу можна забезпечити вироблення бензинів типу А-92, а бензини АІ-95 та АІ-98 вироблятися вже не можуть. Зрозуміло, це середні цифри, що не відбивають ситуацію на окремому заводі. Тим не менш, на багатьох НПЗ (18) при виробництві автомобільних бензинів використовують ММА. І МТБЕ, і ММА є свої прихильники і противники. Негативне ставлення до МТБЕ спостерігається насамперед у США, де протягом кількох років тривала компанія із заборони МТБЕ. Не вдаючись у підгрунття цієї компанії, відзначимо, що вона увінчалася успіхом, і тепер США, а за ними й деякі інші країни при виробництві бензинів МТБЕ не використовують або планує відмовитися від нього найближчим часом. Компенсація втрати октанового числа США здійснюється шляхом використання етанолу, у Європі починають придивлятися до ММА.

Протизносні присадки для вироблення малосірчистих дизельних палив. Чи не основний показник, що характеризує якість сучасного дизельного палива – вміст сірки, що утворює при згорянні агресивні оксиди. Тому практично всі країни переходять на випуск малосірчистих (вміст сірки не більше 350 ppm) та ультрамалосернистих (вміст сірки не більше 10 ppm) дизельних палив. Однак знесірені палива характеризуються незадовільними змащувальними властивостями, що призводить до скорочення ресурсу двигуна та паливної апаратури.

Проблему вирішують шляхом додавання у паливо спеціальних протизносних присадок. Принцип дії таких присадок полягає в тому, що вони утворюють міцний адсорбційний шар на поверхнях, що труться, захищаючи тим самим її від зносу. Придатних для цього сполук багато. На практиці використовують найдоступніші та дешевші. Це жирні кислоти, що виділяються з талових масел, їх аналоги або ефіри (наприклад, моноолеат гліцерину). Для поліпшення фізико-хімічних властивостей до них додають розчинник і добавку, що деемульгує.

Робочі концентрації протизносних присадок коливаються в діапазоні

0,005-0,030% і залежать від вмісту сірки у паливі та наявності присадок інших типів. Присадки, що містять поверхнево-активні речовини, вступають з ними в конкуренцію за поверхню, ускладнюючи їм доступ та знижуючи їхню ефективність. До таких конкурентів відносять, перш за все, промотори займання та депресорно-диспергуючі присадки. З огляду на це найближча потреба у протизносних присадках оцінюється в 6 тис. т/рік. У перспективі вона зросте в 2-3 рази зі зростанням вироблення малосірчистих палив.

Потреба НПЗ у протизносних присадках задовольнялася спочатку закупівлями імпорту (оскільки відповідних вітчизняних розробок не було) компаній Clariant, Lubrizol, BASF, Infineum (8 присадок західних фірм). Однак незабаром були розроблені вітчизняні присадки, що не поступаються ефективності зарубіжним аналогам, але дешевші. Взагалі практика показує, що вартість протизносних присадок більшою мірою залежить від кон'юнктури, ніж їх собівартості. Принаймні з появою на ринку вітчизняних розробок імпорتنі присадки подешевшали буквально в рази. Зараз вартість таких присадок коливається навколо позначки 10 тисяч доларів/т.

Цетанові числа дизельних палив повинні відповідати вимогам техніки, що їх використовує. Відхилення у більшу чи меншу сторону одно небажані. Відповідно до структури дизельного парку країни необхідне цетанове число має становити щонайменше 45 од. У перспективі цетанові числа мають зрости до 51, як це вимагає Технічний регламент «Про вимоги до автомобільного бензину, дизельного та суднового палива, палива для реактивних двигунів та топкового мазуту». Цетанове число дизельних палив, вироблюваних нині більшості вітчизняних НПЗ, становить середньому 48-50 од. Тому традиційно промотори займання майже не використовуються. За кордоном промотори займання були більш популярні. По-перше, вимоги до цетанових чисел палив для швидкохідних дизелів у більшості країн вищі. Наразі Європа переходить на норми Євро-5, за якими дизельне паливо повинно мати цетанове число не нижче 55 од. По-друге, дизельні фракції у

країнах із високою глибиною нафтопереробки характеризуються недостатньою займистістю, оскільки містять велику кількість низькоцетанових дистилатів вторинних процесів.

Займистість палив залежить від їх групового вуглеводневого складу, а також від наявності в ньому сполук, що легко розпадаються на радикали. Вуглеводні за зростанням схильності до займання можуть бути розташовані в ряд: ароматичні > нафтеніві > олефінові > н-парафінові, причому цетанове число парафінів у міру розгалуження молекули знижується. Якщо в паливо додати невелику кількість з'єднань, що легко розпадаються на радикали, - промоторів займання - то цетанове числа палива істотно зросте. Промотори запалення, що спеціально вводяться в паливо, повинні відрізнитися легким термічним розпадом молекул на радикали. Таких сполук досить багато. До них, наприклад, відносяться азосполуки, алкілнітрати, пероксиди, нітроалкани.

Енергії термічного розпаду промоторів займання у порівнянні з вуглеводнями наведено в табл. 3. На жаль, усі вони мають ті чи інші недоліки: вибухонебезпечність, токсичність, високу окисну активність тощо. В результаті прийнятний вибір звівся до сполук двох типів: алкілнітратів та алкілпероксидів. Так як останні занадто дорогі, на практиці використовуються майже виключно алкілнітрати – багатотоннажні порівняно недорогі та безпечні продукти. Їх одержують нітруванням аліфатичних спиртів, переважно, 2-етилгексанолу. Але алкілнітрати мають недоліки: вони токсичні, корозійно агресивні, сприяють окисненню палива під час зберігання. Тому продовжуються пошуки альтернативних продуктів.

Хоча алкілнітрати за умови вироблення в досить великих кількостях порівняно дешеві, з метою їх подальшого здешевлення розглядаються варіанти нітрування спиртових відходів хімії і нафтохімії: кубових залишків бутилових спиртів, відходів цукрової та спиртової промисловості. Отримано цікаві результати, які до впровадження поки що не доведені.

Потреба в промоторах займання при переході вітчизняних НПЗ на вироблення палив з цетановим числом не нижче 51, може виявитися великою. При розрахунку необхідної концентрації (для доведення ЦЧ палива від вихідного значення до 51 од.). Можна вважати, що при вихідному значенні ЦЧ, що дорівнює 48-49, достатньо 0,05% присадки.

Із застосуванням депресорно-диспергуючих присадок у паливах пов'язані дві проблеми. Перша полягає у зниженні температури застигання палива та поліпшенні його прокачування. Її почали вирішувати в 1950-і роки після того, як депресорні присадки стали з успіхом застосовуватися в мастилах. На жаль, всі спроби пристосувати їх для дизельного палива успіху не мали. Поширилася думка, що для палив депресори, в принципі, непридатні. Лише після кількох років завзятих пошуків було виявлено, що велику роль відіграє маса та геометрія молекули присадки. Це практично важливе відкриття сприяло створенню величезного асортименту присадок цього призначення.

Друга проблема полягає у розшаруванні палива з депресорною присадкою при холодному зберіганні. Депресорні присадки перешкоджають злипанню кристалів парафінів з утворенням малорухливої структури, але не можуть запобігти початку самої кристалізації. Тому палива з такими присадками при тривалому холодному зберіганні поділяються на два шари: нижній, збагачений кристалами парафінів та верхній світлий. Обидва шари зберігають рухливість, але різняться складом і, отже, теплофізичними характеристиками.

Основні технічні рішення щодо складу та виробництва депресорних присадок зберігаються вже протягом кількох десятиліть. Власне, йдеться про дві технології. Перша полягає в кополімеризації етилену з вінілацетатом при високих (до 150 МПа) тиску та температурі (100-150 оС) з отриманням ЕВА-сополімеру. Друга – в отриманні кополімеру на основі олефінів та алкілметакрилатів. Ця технологія вимагає більш м'яких умов, але не дозволяє

отримати присадку, що ефективно покращує всі низькотемпературні показники палив, включаючи граничну температуру фільтрації. Тому перевага надається ЕВА-сополімерів, хоча інтерес до поліалкілметакрилатів іноді виникає знову і знову. Втім, для пічних та котельних палив ці присадки цілком придатні.

Ринок депресорно-диспергуючих присадок має особливості, що пояснюються специфікою дії депресорів та пов'язаними з нею кон'юнктурними причинами. На відміну від протизносних присадок та промоторів займання, депресори не мають універсального характеру. До кожного палива необхідно підбирати присадку з певними фізико-хімічними характеристиками. Таким чином, у загальному випадку потрібен великий асортимент. В асортименті постачальника депресорів має бути 20-30 марок депресорів, у тому числі кожного конкретного випадку підбирається оптимальний варіант. На російський ринок депресорних та депресорно-диспергуючих присадок європейські фірми вийшли в 1991 р., укладаючи контракти на постачання присадок партіями по 50-100 тонн.

Виходячи з порівняно невеликих обсягів виробітку депресорів при широкому асортименті, а також досить складної технології, створювати в Росії власне виробництво депресорів для дизельних палив на перший погляд не вигідно. Але слід враховувати, що депресори потрібні і для мазутів, і сирої нафти. При нескладних змінах режиму вони можуть виготовлятися на одній установці. Через війну рентабельність виробництва помітно збільшиться. Ці питання у комплексі своїх проблем остаточно не вирішені.

#### **1.4. Аліфатичні присадки для палива та їх характеристики**

Найбільш доступними оксигенатами є аліфатичні спирти  $C_1-C_6$ . За кордоном (США, Німеччина, Франція, Канада, Швеція, Бразилія) MeOH,

EtOH, i-BuOH та їх суміші активно випробовують та застосовують як оксигенатні добавки до нафтового палива. Спирти характеризуються високими антидетонаційними властивостями, але нижчим тепловмістом у порівнянні з бензином. У той самий час добавки спиртів зменшують вміст шкідливих речовин, у вихлопах на 30%. Метанол підвищує октанове число бензину, покращує процес згоряння палива і має дуже високу теплоту випаровування. Для його виробництва можна використовувати найрізноманітнішу відновлювану сировину, здатну перетворюватися на синтез-газ (біомаса, біогаз, сільськогосподарські та деревні відходи). Завдяки високому октановому числу можливо збільшити ступінь стиснення до 16, метанол використовується для заправки мотоциклів і автомобілів. Основна перевага бензино-метанольних палив – зменшення вмісту оксидів азоту, оксиду вуглецю та інших шкідливих речовин у вихлопних газах автомобілів. У той самий час наявність у ньому великої кількості кисню (близько 50%) робить його хімічно агресивним до металів. Висока теплота випаровування (1183 кДж/кг) знижує температуру в камері згоряння настільки, що застосовувати його для роботи бензинового двигуна важко, особливо під час пуску. Тому до бензинів його додають лише як антидетонатор у кількості трохи більшої, ніж 3%. Суміш MeOH і насичених спиртів C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, звана алканольним паливом, перевершує за своєю якістю метанол і може використовуватись безпосередньо як моторне паливо, так і як добавка до бензинів. Застосування бензиново-метанольної суміші БСМ-15, що складається з 78% бензину А-76, 7% ізобутану та 15% метанолу, на автомобільному транспорті забезпечує зниження витрати бензину на 14% порівняно з бензиновим варіантом (чистий А- 76). Бензино-метанольні суміші використовуються в Німеччині, Італії, Японії, Польщі, Франції та Індії. Термічна ефективність метанолу та дизельного палива можна порівняти. При використанні MeOH вміст незгорілого палива в продуктах згоряння у 2-3 рази вище, ніж у випадку дизельного палива, проте концентрація NO<sub>x</sub> у 2 рази нижча. При роботі двигуна на метанолі не відбувається утворення диму.

Однак, незважаючи на низку очевидних переваг, метанол рідко використовується як добавка до палива через високу токсичність. Найбільшого поширення набули метилові ефіри. Біоетанол отримують ферментативним гідролізом відновлюваних джерел сировини, таких як пшениця, цукровий буряк, кукурудза, а також лігноцелюлозна сировина (солома та деревина) та відходи харчової промисловості. Розробляються процеси, у яких поєднуються кілька технологічних стадій, необхідні для отримання біоетанолу. Ідея використання EtOH як добавка до палива не нова: ще 1934 р. у Європі було вироблено 2,65 млн м<sup>3</sup> бензино-етанольних сумішей. Зона найбільшої ефективності етанолу як антидетонатора знаходиться в межах до 10 об.%. Нині етиловий спирт у суміші з бензином ефективно використовується як паливо для двигунів внутрішнього згоряння. З 2004 р. діє ГОСТ Р 52201-2004 на «Бензаноли», що містять, поряд з бензином, 5-10% етанолу, – аналоги американського «газоходу». Ізопропанол, як і EtOH, характеризується високими значеннями ГДК та ОЧ. *i*-PrOH має хорошу фізичну стабільність у сумішах з бензинами, а також забезпечує фізичну стабільність неабсолютованих бензино-етанольних сумішей. Добавка 6% *i*-PrOH підвищує ОЧМ прямогонної фракції бензину на 13, а ОЧІ – на 17 пунктів. Біобутанол може повністю замінити бензин у двигунах внутрішнього згоряння. За технічними характеристиками BuOH перевищує EtOH: теплота згоряння на 25% більша, ніж у етанолу і на 10% більше, ніж у бензину. Він безпечний у використанні, так як у 6 разів менше випаровується, ніж етанол, та у 13,5 разів менш леткий, ніж бензин; не викликає корозії. BuOH має низький тиск насиченої пари і його суміш із бензином не настільки є гігроскопічною. Він забезпечує кращу економію палива, ніж бензино-етанольні суміші. BuOH також забезпечить нижчий викид парникових газів у повітря. Однак технологічне одержання цього виду палива складніше, ніж одержання біоетанолу. Одним з перших та головних способів отримання біобутанолу є ферментація цукрів клітинами *Clostridium acetobutylicum*, що призводить до утворення суміші ацетон-бутанол-етанол.



## Розділ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ КЛАСТЕРІВ ЕЛЕКТРОДУГОВОЮ ТА ТЕРМІЧНОЮ КАРБОНІЗАЦІЄЮ

### 2.1. Методи синтезу карбонових нанокластерів фулероїдного типу

Округлі карбонові нанокластери є новою наносистемою, що є цікавою в науковому та економічному середовищі. Данні об'єкти складаються з ядра, з різним ступенем впорядкованості, і оболонки з графеноподібних пластівців у вигляді циклічних гексагонів, із деякою кількістю пентагонів. Також ці полішаруваті структури можуть вміщувати різні зовнішні ліганди. Дослідження властивостей цих карбонових нанокластерів у останні роки все більше поширюється в зв'язку з їх унікальними фізичними властивостями.

Серед незвичних властивостей таких хімічних сполук є важливою їх аномально висока поляризованість під дією різних чинників. Згідно оцінки загальної поляризованості складних молекул за теорією адитивності поляризованості окремих зв'язків, наприклад, поляризованість фулерену  $C_{60}$  (для 30 зв'язків  $C=C$  та 60 зв'язків  $C-C$ ) повинна бути  $8 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ . Експериментально ж визначена методом релєївського розсіювання лазерного світла поляризованість такого фулерену виявилась на порядок більшою і становила  $8 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  [4,5].

Цей факт відкриває широке коло використання подібних наноматеріалів. Як показано в [6-8], добавки фулеренів дозволяють цілеспрямовано змінювати оптичні властивості *p*-спряжених органічних структур на основі поліімідів, 2-циклооктиламіно-5-нітропіридину (COANP), 2-(*n*-пролінол)-5-нітропіридину (PNP), *N*-(4-нітрофеніл)-(L)-пролінолу (NPP), 2-(*a*-метилбензоламіно)-5-нітропіридину (MBANP).

Добавки фулерен-похідних комплексів з переносом заряду виявились ефективними для прискорення переорієнтації електричних диполів в рідкокристалічних екранах та різних сенсорних приладах [9].

Для модельних наноб'єктів – екзомодифікованих похідних фулерену

$C_{60}$  (більш ніж 50 індивідуальних сполук) нами раніше була досліджена кінетика та визначені константи швидкості обриву ланцюгів в реакціях ініційованого окиснення органічних сполук. Було встановлено [10], що у випадку фулеренів з радіально-асиметричною будовою кластеру (за рахунок чого їм притаманна найбільш висока здатність до наведеної поляризації) фіксується максимальний ефект інгібуючої дії.

В останнє десятиріччя постійно збільшується кількість досліджень властивостей та можливостей використання сфероїдальних карбонових нанокластерів з декількох шарів графеноподібних оболонок (які створені п'яти- та шестичленними вуглецевими циклами).

Такі наночастинки полішаруватої структури в англійській літературі за цибулеподібну пелюсткову будову називають оніонами та позначають аббревіатурою CNO (carbon nanoonions) [11]. Взагалі цей клас сфероїдальних карбонових нанорозмірних структур одержав назву також фулероїдів [12].

Вважається, що в таких нанооб'єктах завдяки «фулереноподібним» особливостям будови, які виявляються у вигнутості за сферичним типом, зменшується кількість некомпенсованих зв'язків та вільна енергія. Методи синтезу полішаруватих карбонових фулероїдів є дешевшими ніж синтез їх більш відомих попередників – одношарових карбонових структур фулеренів (у першу чергу фулерену  $C_{60}$ ).

Відомо використання фулероїдів як присадок до мастильних матеріалів [13].

Але досі не відпрацьовано загально прийнятих методів синтезу багат шарових цибулеподібних карбонових наноматеріалів в промислових масштабах, не визначено оптимальних практично придатних методик їх виділення та фракціонування за розмірами.

На відміну від одношарових фулеренів і нанотрубок, відомі з літератури методи синтезу цибулеподібних наночастинок характеризуються низькою селективністю та малим виходом цільових продуктів [14]. При цьому, як правило, має місце досить великий діапазон розбігу таких частинок за

розмірами. Тому проблема полягає в розробці простих і надійних методів їх синтезу з високим виходом цільового продукту.

Не дивлячись на значне зростання в світі обсягу досліджень фізичних та хімічних властивостей фулероїдів, відомостей про результати дії цих сполук на кінетику реакцій окиснення компонентів моторних палив вуглеводневого та спиртового складу до постановки наших робіт не виявлено. Не зрозумілими є також механізми можливого впливу цих добавок на процеси високотемпературного горіння рідких речовин різного складу.

Розглянемо більш детально відому з наукової літератури інформацію про методи синтезу наночастинок оніонів [14].

Вважається, що вперше вуглецеві оніони було виявлено Угарте в 1992 році. Угарте отримав їх при інтенсивному опромінювання вуглецевої сажі електронами [15].

Було виявлено CNO також у детонаційній сажі при отриманні ультрадисперсних наноалмазів методом детонації конденсованих вибухових речовин з негативним кисневим балансом [16]. До вибухових речовин з негативним кисневим балансом (які розпадаються з виділенням вільного вуглецю) відносяться, наприклад, тринітротолуол, а також суміші тротилу з гексогеном [17, 18].

З метою застосування алмазних наночастинок в різноманітних технічних галузях процес отримання їх шляхом вибуху та наступного охолодження в середовищі інертних газів зараз доведено до стадії дослідно-промислового виробництва [17, 18]. Це дозволило використовувати отримані таким способом наноалмази для синтезу невеличких за розмірами оніонів (3–5 нм) з 5–8 вуглецевих оболонок. При цьому класичному методі наноалмази перетворюють у полішаруваті фулероїди CNO шляхом термообробки [19, 20] або електронного опромінювання [21].

Іншим способом одержання CNO є утворення фулероїдів при дуговому електричному розряді між графітовими електродами у рідинах (звичайно для цього використовують рідкий азот або воду) [22].

В сучасних умовах для синтезу CNO найбільш широко застосовують такі фізичні та хімічні методи як високотемпературне відпалювання (отжиг), дуговий розряд, лазерна абляція, плазмовий метод, хімічне висадження з парової фази (CVD) [14].

Одним з найбільш перспективних підходів для отримання CNO з високим виходом та чистотою вважається зараз хімічне висадження з парової фази [23, 24]. При такому процесі CVD в парах вуглевмісної сировини розміщують охолоджувану підкладку з відповідного матеріалу, на який конденсуються окремі атоми вуглецю після термічної деструкції вихідної вуглевмісної сировини. В залежності від властивостей і хімічного складу підкладки формуються наночастинки тієї або іншої будови – нанотрубки, сферичні полішаруваті нанокластери та ін.

## 2.2. Моделі формування сфероїдальних карбонових наноструктур

На сьогоднішній час не існує єдиної думки про модель формування (рисунок 1.1) фулероїдних структур.

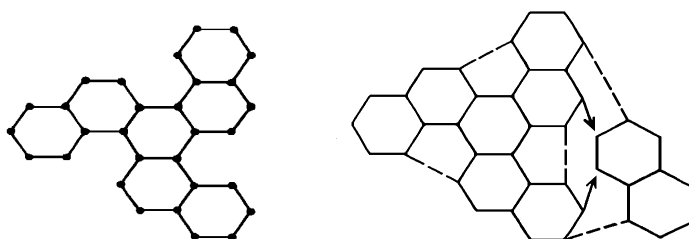


Рис.1.1 Можлива схема формування замкненого кластера з моношарових фрагментів графіту, як прекурсорів утворення фулеренів

На перших етапах розвитку теоретичних досліджень в цьому напрямку передбачалось, що при випаровуванні графіту з його поверхні викидаються фрагменти моношарів, які потім згортаються до сферичної нанорозмірної фулереноподібної системи [25].

На основі експериментів з використанням ізотопів вуглецю було встановлено, що створення фулерену починається в багатьох випадках з моноатомних структурних одиниць, тобто з парової фази вуглецю.

Конденсація атомів вуглецю відбувається таким чином: після деструкції вуглеводневої сировини та повного перемішування атомів вуглецю в плазмі, кластери спочатку ростуть у вигляді лінійних ланцюжків, при досягненні їх розмірів в 10 і більше атомів, ланцюжки замикаються в більш стабільні кільцеві структури.

Зараз існує декілька різних моделей синтезу молекул фулеренів та подібних наноструктур. Ці моделі ґрунтуються на використанні методів молекулярно-динамічного моделювання і здебільшого їх можна звести до двох груп моделей синтезу: крапельна та шляхом поліциклічних сполук.

В основі крапельної моделі знаходиться механізм утворення фулеренів з пересиченої вуглецевої пари. На початковій стадії цього процесу за рахунок конденсації утворюються нанорозмірні зародки, які при пониженні температури групуються в кластери. В подальшому при збільшенні розмірів цих кластерів та ускладненні будови виникають фулерени.

Згідно крапельної моделі утворення вуглецевих нанорозмірних сфероїдальних структур, цей процес відбувається в три стадії:

- утворення зародків з атомів у вигляді малих лінійних кластерів та їх розгалуження;
- утворення циклів з формуванням двовимірної поверхні;
- збільшення розмірів поверхні та замикання її в тривимірну фулеренову структуру.

На початкових етапах дослідження механізму створення просторових фулероїдних структур вважається [26], що обов'язкою початковою стадією побудови карбонових графеноподібних наноструктур є деструкція вихідних молекул до стану атомарного вуглецю.

Тільки після цього з атомарного вуглецю можуть формуватись шести- або п'ятициклові фрагменти для побудови просторових карбонових наночастинок у вигляді як нанотрубок, так і сфероїдальних фулеренів та фулероїдів (рисунок 1.2).

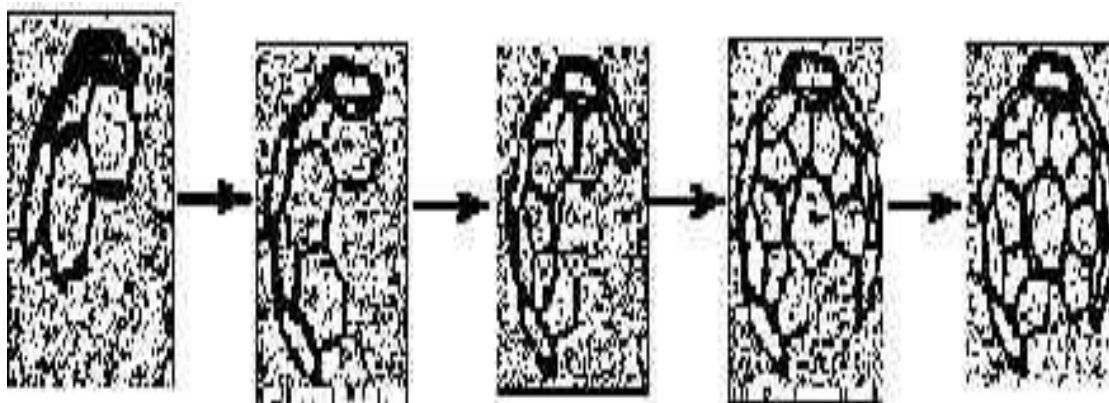


Рис.1.2 – Початкові стадії росту фулерену при термічному випаровуванні графіту та подальшій конденсації моношарових гексагональних фрагментів на підкладці

В подальшому запропоновано більш детальну еволюцію формування фулероїдних наноструктур, що включає наступні стадії: атоми – молекулярні ланцюжки – кільця.

Ще більша деталізація процесу утворення фулеренів додатково включає етап кластеризації атомів вуглецю. Так в роботах [27–29] досліджено процес лазерного випаровування графіту та показано, що при цьому формуються вуглецеві кластери у вигляді різних геометричних структур від плоских кільцевих систем до фулереноподібних. В цих роботах надано оцінку енергій активації та розглянуто можливу роль різних кільцевих вуглецевих систем при газофазному синтезі фулеренів.

В роботі [30] було висунуто припущення, що наступним проміжним об'єктом після кільця на шляху формування фулероїдів повинні бути двокільцевий або трьохкільцевий кластери, які утворюються при зіткненні кільця.

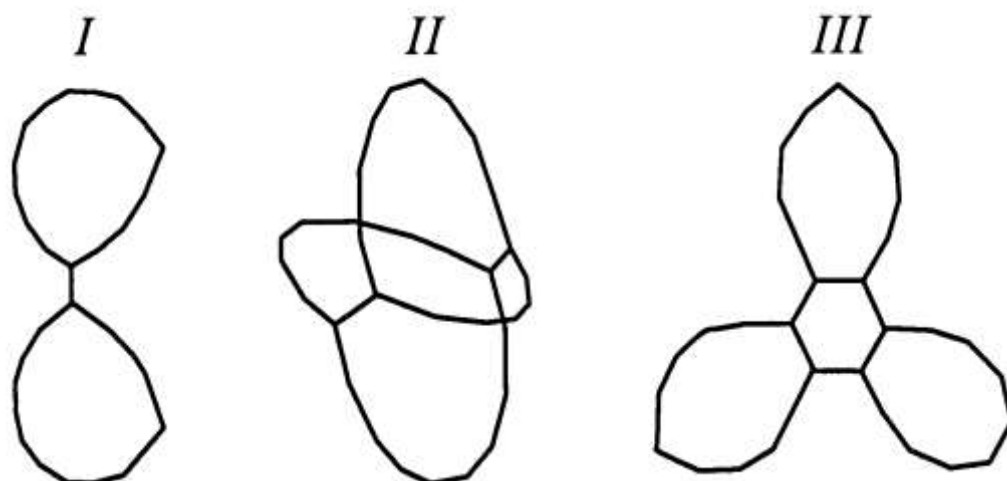


Рис.1.3 Можливі проміжні структури кластерів різної топології при формуванні поверхні фулероїдів: *I* – двокільцевий кластер з двома трьохзв'язаними атомами, *II* – двокільцевий кластер з чотирма трьохзв'язаними атомами, *III* – трьохкільцевий кластер

В [31] розглянуто утворення фулеренів з трьохкільцевих структур та обгрунтовано, що в умовах дугового розряду виникнення фулеренів найбільш вірогідно відбувається шляхом захвату (приєднання) молекул  $C_2$  (нестабільних молекул двовуглецю) із оточуючого простору такими кластерами.

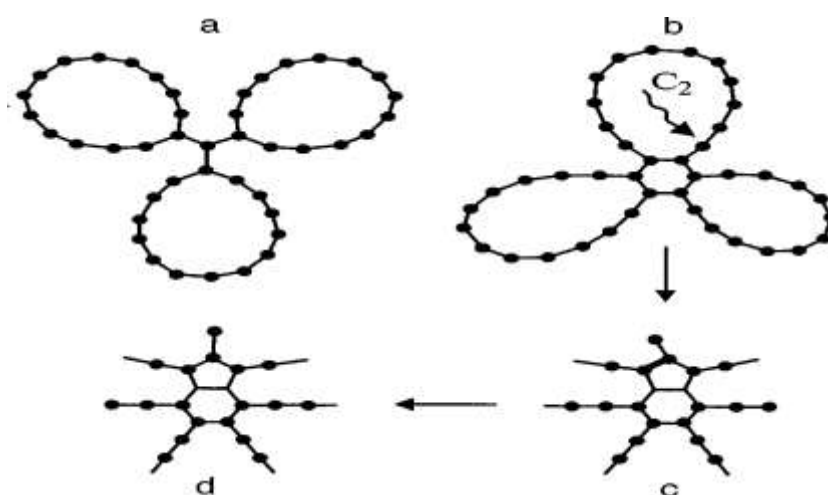


Рис.1.4 Початкові трьохкільцеві кластери (a, b) та реакції приєднання молекули двовуглецю  $C_2$  до ядра структур( c, d), згідно

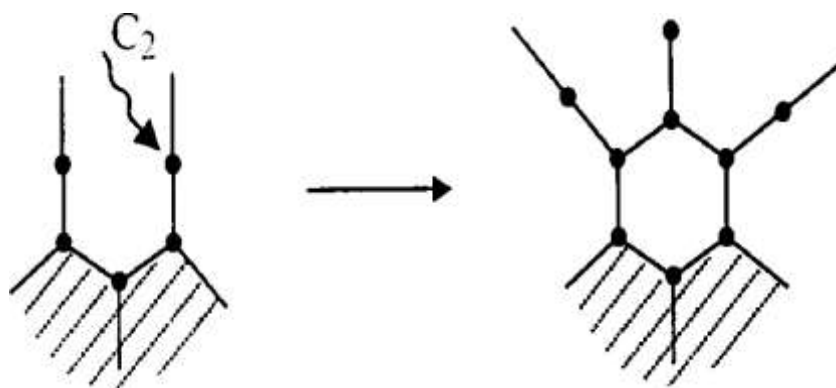


Рис.1.5 Схема утворення замкнутого шестикутника з лінійних ланцюжків при конденсації на підкладці

Метод синтезу фулеренів, який було розроблено ще в 1990 році групою дослідників під керівництвом В. Кретчмера [33, 34], залишається досі одним з найбільш ефективних за продуктивністю. Цей метод отримання грамових кількостей фулеренів полягає в згорянні графітових електродів в електричній дузі в атмосфері гелію при низьких тисках. Вуглецево-гелієва плазма при цьому після виходу з області дугового розряду охолоджується при тиску меншому за атмосферний (0,1–0,2 атм). При таких умовах в плазмі виникає іонізаційна нестійкість у вигляді іонізаційних хвиль.

Розрахунки за теорією кластерної плазми свідчать, що зміни електронної густини при цьому призводять до змін величини заряду на вуглецевих кластерах. При невеликому заряді графітові плоскі фрагменти трансформуються в сфероїдальні кластери, які об'єднуються в замкнені поверхні фулеренового типу. Такий процес об'єднання термодинамічно більш вигідний, якщо кластери-прекурсори (з яких утворюються фулерени) заряджені.

В роботі [35] розглянуто вплив концентрації електронів в вуглецевій іонізованій парі на утворення фулерену  $C_{60}$ . В цих дослідженнях теоретично показано, що заряд на вуглецевих кластерах-прекурсорах суттєво впливає на енергетику утворення фулеренів. Аналіз впливу заряду кластеру на геометрію та стабільність утворених наночастинок свідчить, що сферично замкнена молекула фулерену  $C_{60}$  зберігає свою структуру незалежно від заряду.

Плоский же кластер  $C_{60}$  поводить себе по різному при різних зарядах.



Зокрема, нейтральний кластер  $C_{60}$  та однозарядний аніон  $C_{60}^-$  згортаються в фрагмент сферичної поверхні і залишаються стабільними при 2500 К. Згорання відбувається у місцях, де два гексагони розділені недобудованим шестикутником з чотирма зв'язками. В цьому місці виникає п'ятий зв'язок і, завдяки появі напруженого п'ятикутника, кластер вигинається (рис. 1.6).

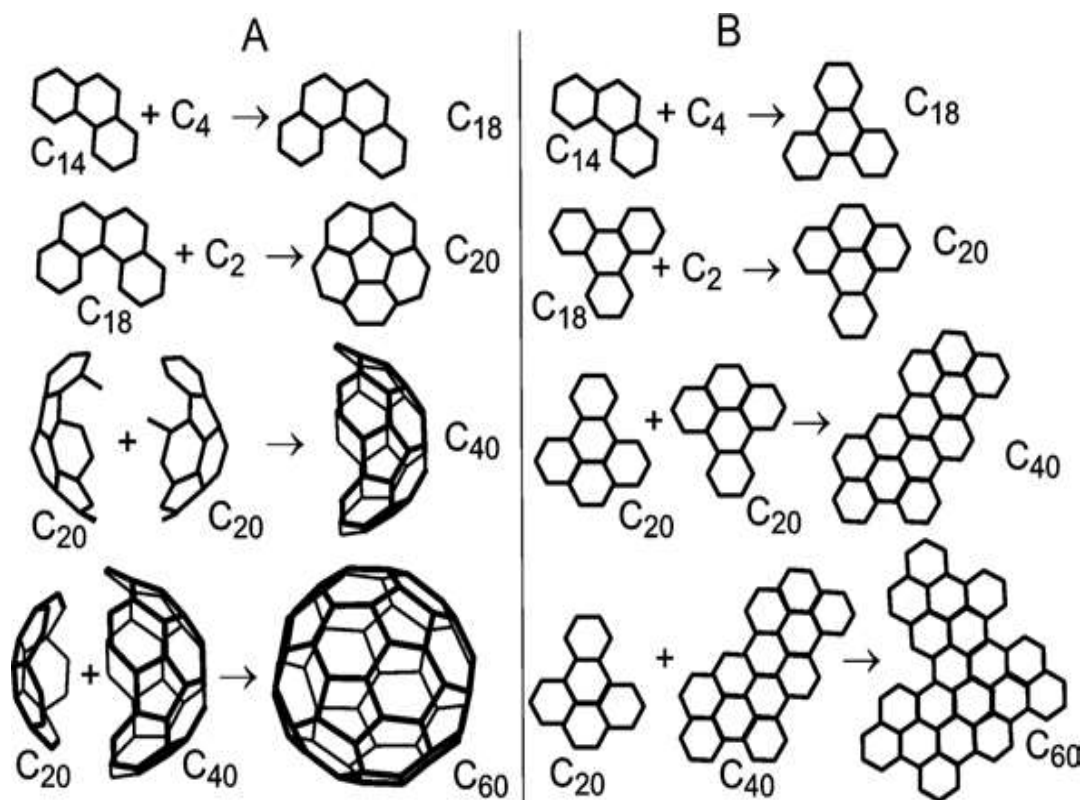


Рис.1.6 Можливі схеми утворення сфероїдальних (А) та плоских (В) вуглецевих кластерів

Найбільш вразливий момент в моделі утворення фулеренів – це поява п'ятикутників. Такий п'ятикутник (на відміну від шестикутників) є напруженою структурою і звичайно він виникає тільки в тому випадку, якщо його можна стабілізувати іншими атомами (наприклад, воднем). Але при дуговому синтезі фулеренів в плазмі крім атомів вуглецю та інертного газу (наприклад, гелію) інших атомів не має.

Згідно [35], еволюція кластерів при дуговому методі синтезу фулеренів відбувається таким чином, що при збільшенні концентрації електронів в пла-

змі великі плоскі кластери отримують від'ємний заряд і вигинаються в фрагменти сфероїдальної поверхні, які є стабільними. Отже коливання електронної густини в плазмі (іонізаційні хвилі) є фактором, який підвищує вірогідність утворення сфероїдальних фулероїдних структур при дуговому методі синтезу.

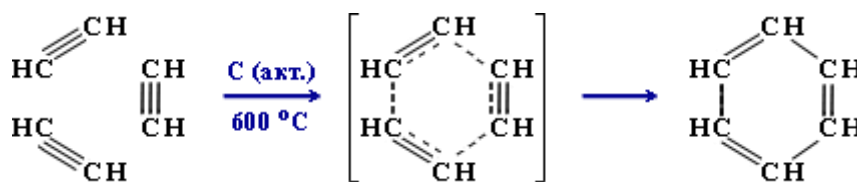
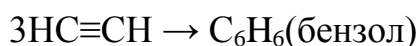
З метою генерації таких вимушених іонізаційних хвиль в плазмі потрібно для створення розряду в газовому об'ємі реактору використовувати змінні струми високої частоти (десятки і вище кГц).

Окремим і цікавим методом для синтезу як нанотрубок, так і сферичних фулероїдних наноструктур є піроліз ароматичних сполук з використанням каталізаторів. В ролі прекурсорів при таких синтезах можуть бути різні ароматичні сполуки, зокрема бензол.

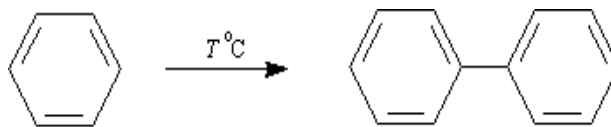
В роботах [36, 37] було зроблено припущення, що при побудові графенової сітки основним вихідним елементом (прекурсором) може бути молекула бензолу.

В таку шестичленну циклічну молекулу вуглецю в результаті дегідроциклізації трансформуються також молекули насичених (гексан, метан), а також ненасичених (етилен, ацетилен) вуглеводнів, які використовують при синтезі карбонових наночастинок.

На відміну від процесу деструкції найбільш міцних зв'язків C–H (96 ккал) и C–C (200 ккал) в молекулах метану і ацетилену в термодинамічному плані більш вигідно створення нових C–C зв'язків. Зокрема, це відбувається у випадку тримеризації ацетилену в бензол при температурах близько 600 °C у присутності активованого вугілля як каталізатору (реакція Зелінського):



Крім того, в подальшому при температурах вище 600 °C бензол в результаті дегідрування легко конденсується з утворенням молекули дифенілу:



Такі хімічні перетворення можуть бути початковими стадіями процесу утворення графенових пластівців, з яких потім формується об'ємна тривимірна наночастинка.

На відміну від нанотрубок, сфероїдальна поверхня фулероїдів складається з циклічних фрагментів як гексагонів, так і пентагонів (мінімальне співвідношення їх, наприклад, у фулерені C<sub>60</sub> дорівнює 2).

Побудова такої сфероїдальної поверхні можлива за рахунок реакції конденсації, але між молекулами різних (не тільки ароматичних) вуглеводнів. При цьому сітка, яка складається з плоских молекул вуглеводнів – учасників реакції конденсації, повинна дещо вигинатися внаслідок непланарності розміщення всіх атомів (це притаманне вуглецю з *sp*<sup>3</sup>-гібридизацією) в молекулі хоча б одного з вуглеводнів-учасників. Така непланарність має місце, наприклад, в циклопентадієні (циклічна будова якого відповідає формі крісла).

При високотемпературному піролізі вуглеводнів (так само і при коксуванні вуглецю) поряд з бензолом створюються також молекули циклопентадієну, в яких є непланарні атоми, зокрема, водню. За рахунок взаємодії бензолу з циклопентадієном можуть створюватись специфічні фрагменти фулеренової сітки.

### **2.3. Отримання сфероїдальних карбонових наночастинок при термічній карбонізації біосировини**

В останні роки рослинній біомасі все більше уваги приділяється у відношенні використання її як відновлюваної сировини при отриманні різноманітних продуктів хімічної промисловості. Ця сировина розглядається

як найбільш перспективна заміна невідновлюваних запасів вуглевмісної сировини, що видобувається в надрах (нафта, газ та вугілля).

Хоча отримання з біомаси вуглецевих матеріалів з розвинутою поруватою структурою (активованого вугілля) є вже традиційним практично важливим напрямком досліджень, але використання рослинної біомаси для синтезу карбонових наноматеріалів різної структури почало розвиватись відносно недавно.

Вперше про результати успішного синтезу карбонових наноматеріалів з використанням рослинної маси було опубліковано групою науковців під керівництвом М. Шарона [38, 39].

Зараз для синтезу карбонових наноматеріалів використовують різноманітні промислові відходи та біовідходи [40].

Повідомлялось, що у якості прекурсорів для отримання фулероїдів та нанотрубок застосовували такі рослинні продукти: листя дерев, траву, стружку деревини, скипидар, евкаліптову та пальмову олії. Деякі дослідницькі колективи [40] використовували для цього також продовольчі товари та їх відходи (томати, картоплю, печиво, шоколад, рисове лушпиння, відходи цукрової тростини та ін.).

Група дослідників [41] встановила, що для отримання флуоресцентних карбонових наночастинок можна використовувати томати як прекурсори. Отримані таким чином флуоресцентні карбонові наночастинки (carbon dots) запропоновано застосовувати як біосенсори або флуоресцентні мітки для утворення зображень живих кліток і тканини організмів у медичній діагностиці. Відзначають, що суттєвою перевагою цих карбонових квантових точок (одержаних з томатів) є їх нетоксичність.

Утворення карбонових аніонів з такої сировини в лужному середовищі та можливий механізм формування таких фулероїдних структур автори [41] пов'язують з високим вмістом в помідорах лікопену, який здатний до циклізації (рисунок 1.7).

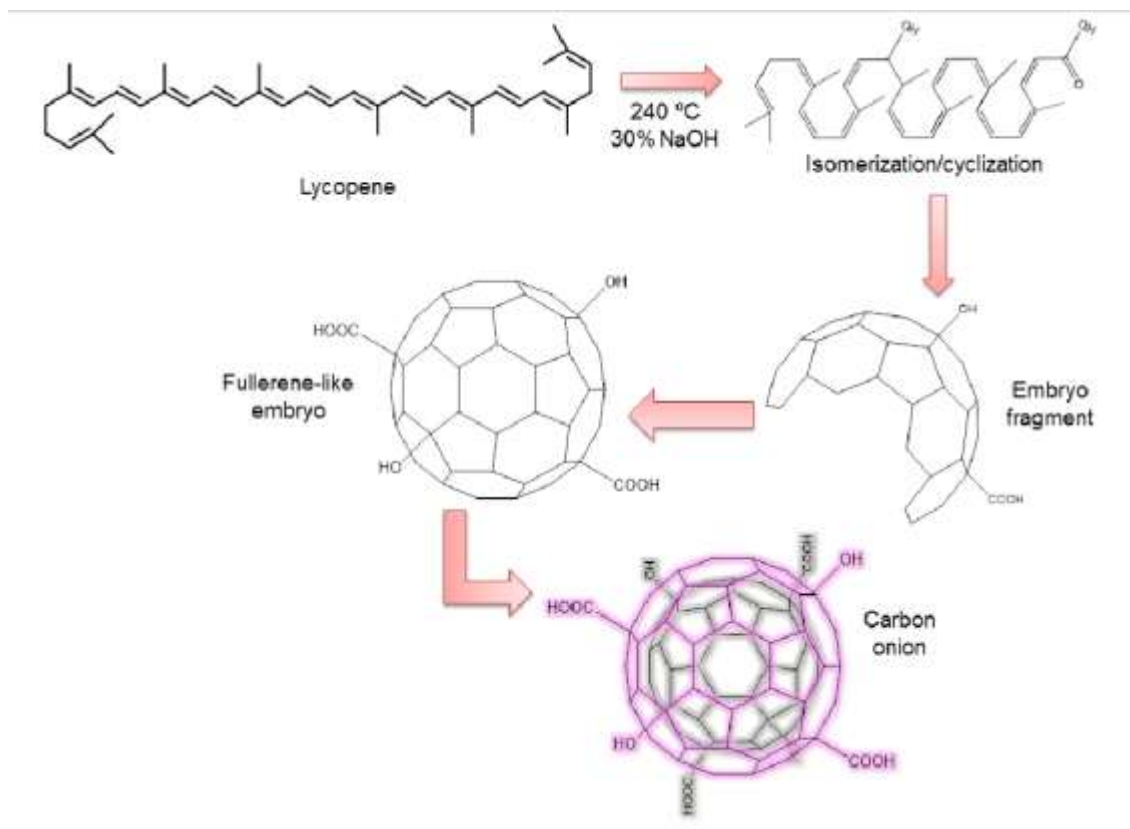


Рис.1.7 Можливий механізм утворення карбонових оніонів з лікопену томатів

Порівняння інфрачервоних спектрів фулероїдних структур, отриманих таким чином, та контрольних карбонових квантових точок (отриманих іншими методами) свідчить про подібність їх хімічної будови (рисунок 1.8).

Як прекурсори для синтезу карбонових оніонів крім томатів автори [41] використовували також моркву та листя дерев.

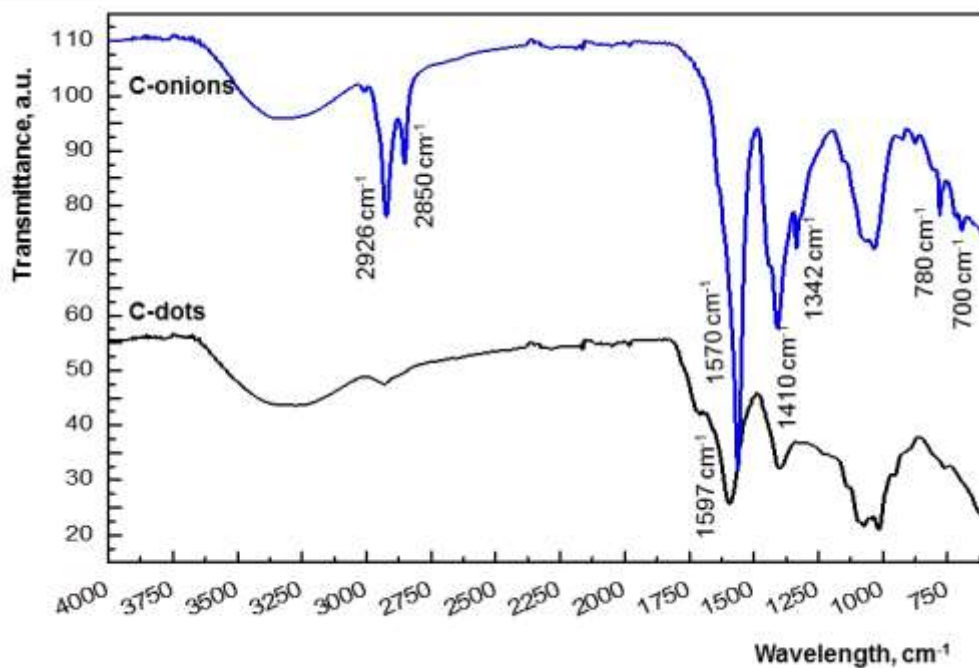


Рис.1.8 Порівняння ІЧ-спектрів контрольних карбонових C-dots (квантових точок) та C-onions (карбонових оніонів), отриманих карбонізацією томатів в водному середовищі при вмісті 30 % мас. NaOH

Згідно наведеної в роботі методики [41], вибрану біосировину подрібнювали, наповнювали гомогенізованими зразками сухі тиглі та карбонізували в муфельній пічці при 240 °С в атмосфері кисню протягом 2 годин. Отриману масу розбавляли деіонізованою водою, а потім відфільтровували послідовно скрізь паперовий фільтр та крізь нейлоновий фільтр з діаметром пор 450 нм. Отриманий фільтрат піддавали діалізу у перебігу 3 днів крізь трубку діалізатору з молекулярно-масовим обмеженням мембрани (MWCO) в 3,5 КДа (кілодальтонів), тобто 3500 атомних одиниць маси. В результаті було отримано сухий темно-коричневий субстрат, який далі використовували для аналізів та досліджень.

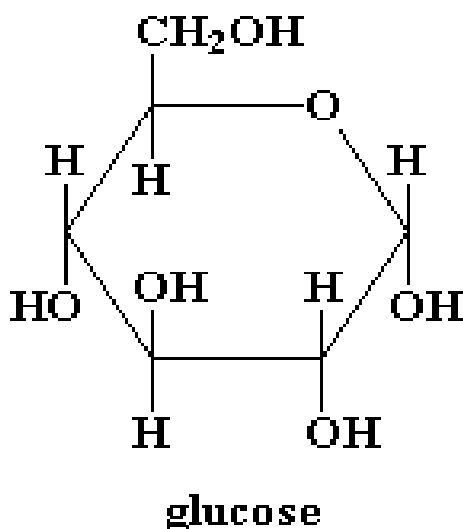
Згідно методики, яку використовував колектив під керівництвом Jinping Wang в сільськогосподарському університеті Циндао, Китай [42], нарізані томати подрібнювали в гомогенізаторі, розводили водою і проводили піроліз з використанням мікрохвильової пічки. Після цього з отриманої суміші

шляхом центрифугування та діалізу за допомогою напівпроникної мембрани колодію було отримано порошок наночастинок вузької фракції з розмірами близько 5 нм.

Нанокарбовані сфери діаметром 100–200 нм з питомою поверхнею 446,39 м<sup>2</sup>/г, превалюючим розміром пор 2, 12 и 87 нм та високою щільністю дефектних ділянок з кисневмісними функціональними групами на поверхні були одержані з відходів цитрусових (шкірки та плодів) шляхом комбінації процедур гідратації, виморожування та карбонізації в потоці N<sub>2</sub> за температури 800 °С [43]. Продукт синтезу пропонується використовувати як сенсори та електродні матеріали в процесах електрокаталізу.

Водорозчинні (10–30 мкг/мл) нанокарбонові сфери (оніони) з середнім діаметром ~30 нм, які містили на поверхні 19–22 % мас. гідрофільних карбоксильних груп, одержано шляхом піролізу відходів деревини [44].

Як доступну біосировину для синтезу термічною карбонізацією карбонових наноматеріалів, зокрема, сфероїдальної будови, вважають крохмаль (наприклад, з картоплі або її відходів) та целюлозу (зі стружки деревини). Ці продукти вміщують структурні циклічні фрагменти у вигляді глюкози, а такі шестичленні цикли можуть бути прекурсорами при побудові просторових фулереноподібних наночастинок. Шестичленні цикли глюкози в крохмалі та целюлозі знаходяться у дещо різних формах (рисунок 1.9).



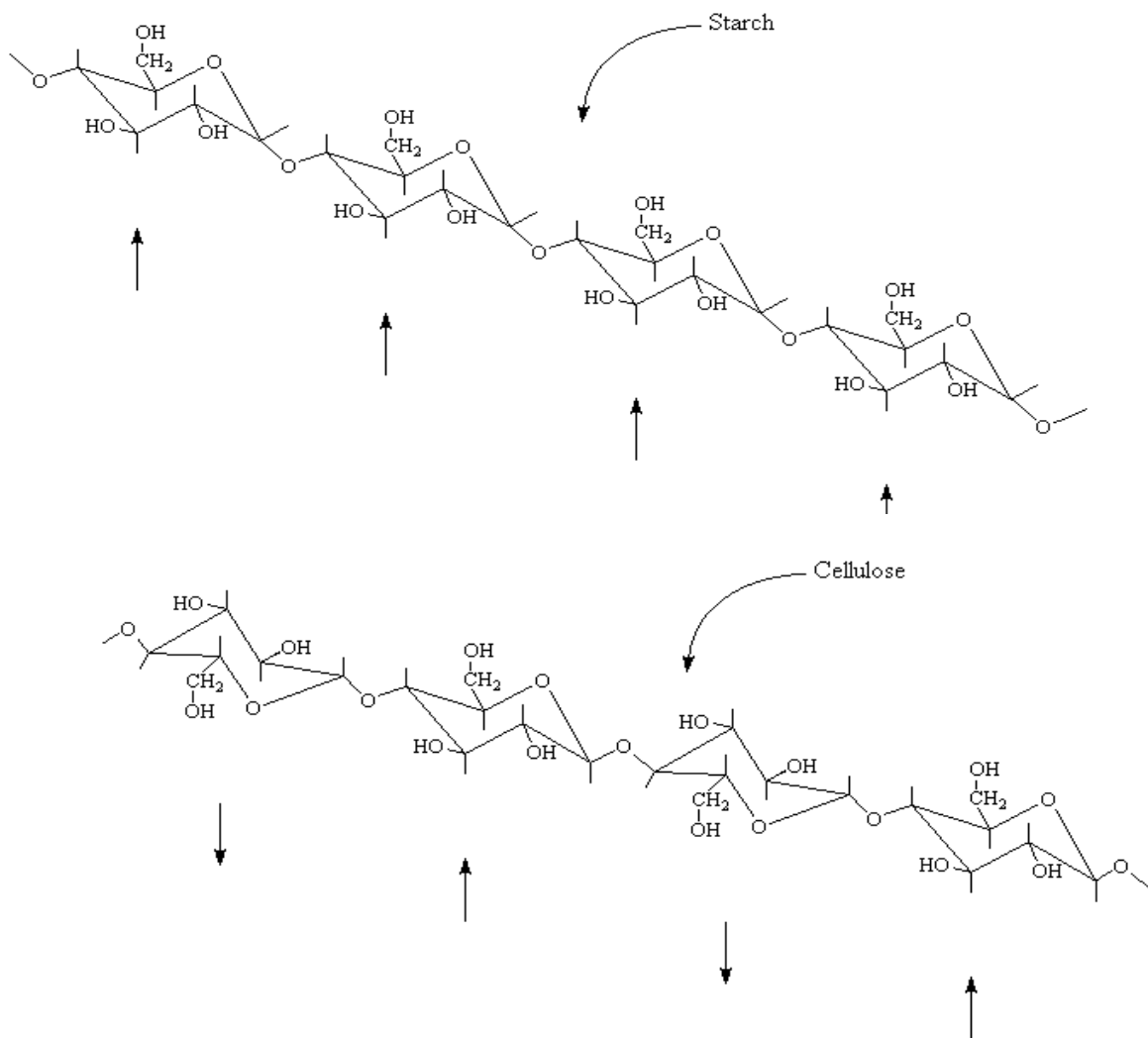


Рис. 1.9 Різні форми шестичленних циклів глюкози в крохмалі та целюлозі

У крохмалі усі ланки глюкози, що повторюються, орієнтовані в одному і тому ж напрямі. В той час як у целюлозі кожен другий блок послідовності повернений на 180 градусів довкола осі основного ланцюга відносно попереднього блоку.

Тому цікавим та досі невизначеним є питання про відмінності нанорозмірних об'єктів, які можна одержати з таких різних за будовою прекурсорів.

Для з'ясування цього питання ми використовували при термохімічному синтезі карбонових наночастинок різну за походженням та хімічним складом біосировину: тирсу деревини (суміш сосни та дубу у співвідношенні 50:50, яка



вміщує глюкозу у формі целюлози), картопляне лушпиння та крохмаль картопляний (які містять глюкозу у формі крохмалю).

Термохімічну карбонізацію біомаси проводили в реакторі каталітичної дії на лабораторній установці в присутності каталізатору (гідроксиду калію), який додавався до вихідної сировини в концентрації 30 % мас. Схему лабораторної установки для піролізу наведено на рис. 1.10.

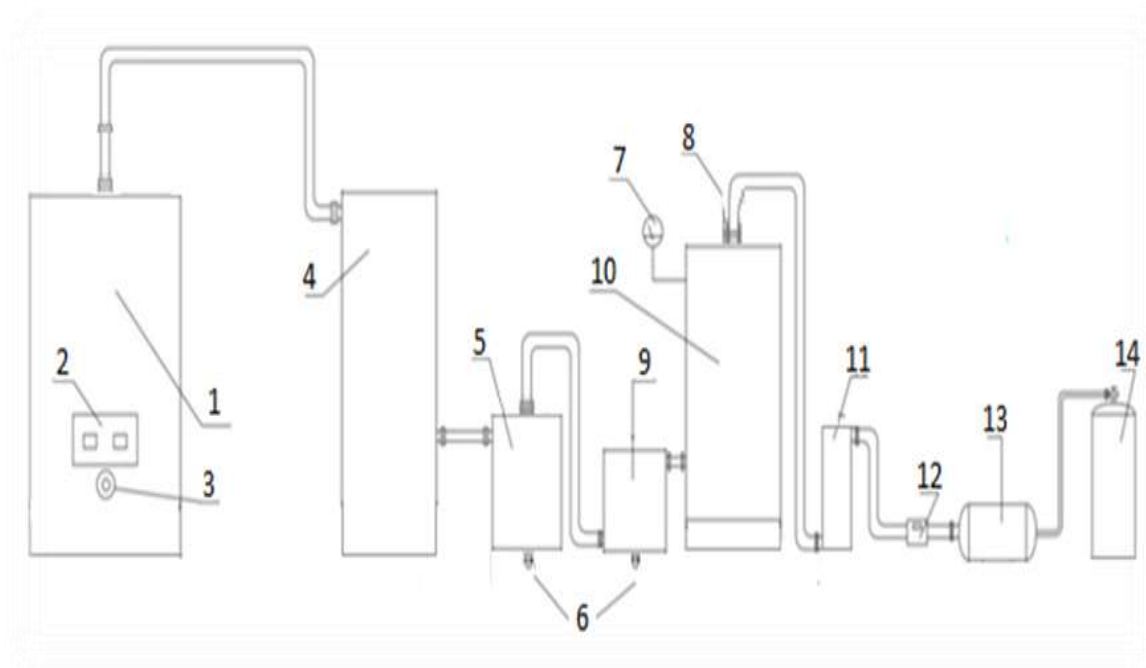


Рис. 1.10 – Схема лабораторної установки для термохімічної переробки біосировини: 1 – реактор; 2 – електронні датчики температури; 3 – регулятор температури реактору; 4 – теплообмінник; 5 – ресивер для прийому синтез-газу і піролізної рідини; 6, 8 – трубопровідні крани; 7 – манометр; 9 – гідрозатвор; 10 – ресивер для прийому синтез-газу; 11 – осушувач газовий; 12 – газовий лічильник; 13 – компресор; 14 – газовий балон

Процес переробки здійснювали в одну стадію наступним чином. У реактор 1 завантажували суміш каталізатору і досліджуваної біосировини у подрібненому стані. Перевіряли герметичність вузлів установки, після чого реактор повільно нагрівали зі швидкістю 1–2 °С/хв. від 20 до 450 °С і візуально спостерігали за перебігом процесу.

Утворення газу починалося за температури ~200 °С і припинялось за

температури  $\sim 450$  °C. Об'єм газу, що виділявся в процесі реакції, вимірювали експериментально. Кожен час проби газу відбирали і проводили газохроматографічний аналіз. Поряд з газами в процесі повільного розкладу сировини утворювалась піролізна рідина (що містить воду і органічні речовини) та твердий залишок.

Табл. 1.1

Склад продуктів піролізу картопляних відходів за різного співвідношення КОН/сировина (температура процесу: 400 °C)

Найменування показника	Масове співвідношення КОН/суха сировина		
	1/7	2/7	3/7
	% мас., від сухої сировини		
Суміш газів	15,5	22,3	26,6
Карбоновмісний залишок	40,2	31,0	23,3
Піролізна рідина	44,3	46,7	50,1
Органічні продукти	6,1	9,0	19,5
Реакційна вода	38,2	37,7	30,6

Реакція починається за 8 хвилин при температурі 80 °C, в ємність для поглинання вихідних газів поступово надходить піролізний газ. З кожним підвищенням температури на 10 °C інтенсивність виходу газів збільшується. На 20-й хвилині в реакторі починається більш інтенсивна реакція, вся сировина з каталізатором спінюється та різко підвищується температура з 80 до 180 °C та інтенсивно починається виділятися газ та утворюється жовта щільна піна.

Реакція закінчується при 450 °C, при цьому піна тримається протягом всієї реакції і тільки в кінці спадає. Отриманий продукт являє собою однорідну чорну масу. Весь цикл карбонізації вибраної біосировини проходить за 3,5

часу.

Отриманий осад після охолодження промивали дистильованою водою до повної нейтралізації і видалення каталізатору. Після центрифугування зібраний продукт карбонізації сушили в сушильній шафі при 60 °С, заливали абсолютним спиртом та витримували при кімнатній температурі з періодичним перемішуванням протягом 7 днів. Отриманий екстракт відфільтровували на фільтрувальному папері та нейлонових фільтрах з діаметром пор 400 нм. Для оцінки розмірів синтезованих карбонових наночастинок застосовували метод атомно-силової мікроскопії АСМ. Частинки, синтезовані з біосировини (тирси деревини), мають розміри в досить широкому діапазоні від декілька одиниць до 110 нм (рисунок 1.11, 12). Для оцінки розмірів синтезованих карбонових наночастинок застосовували метод атомно-силової мікроскопії АСМ. Частинки, синтезовані з біосировини (тирси деревини), мають розміри в досить широкому діапазоні від декілька одиниць до 110 нм (рисунок 1.11, 12).

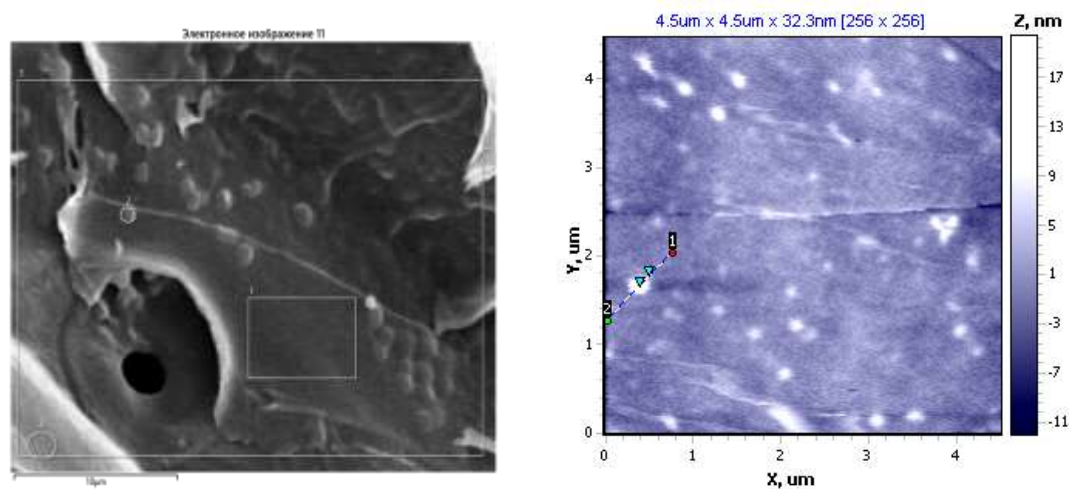
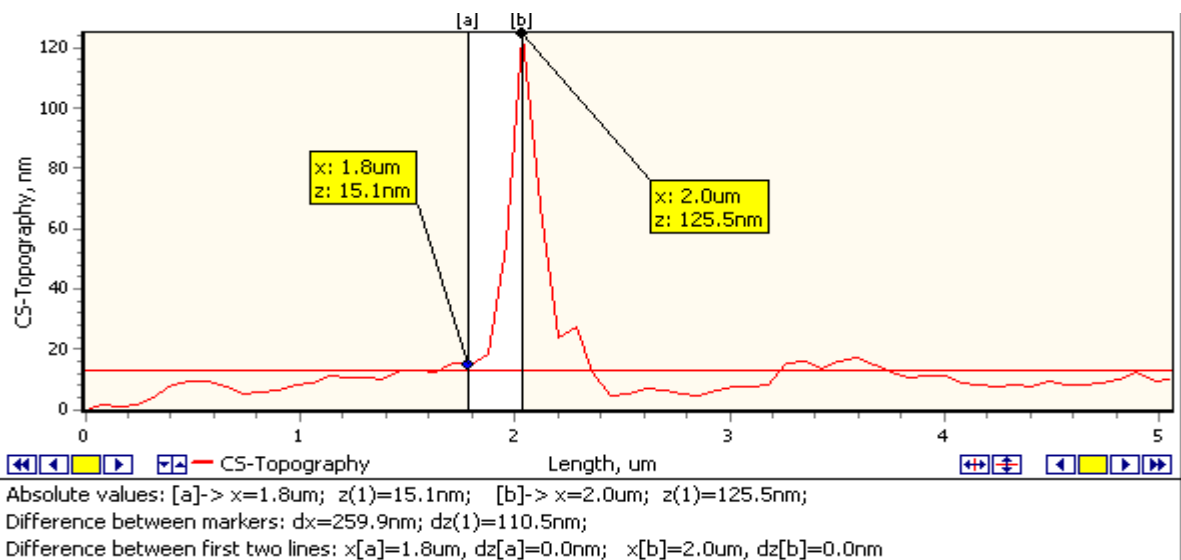


Рис.1.11 Електронномікроскопічний знімок та хімічний склад продукту термічної карбонізації тирси

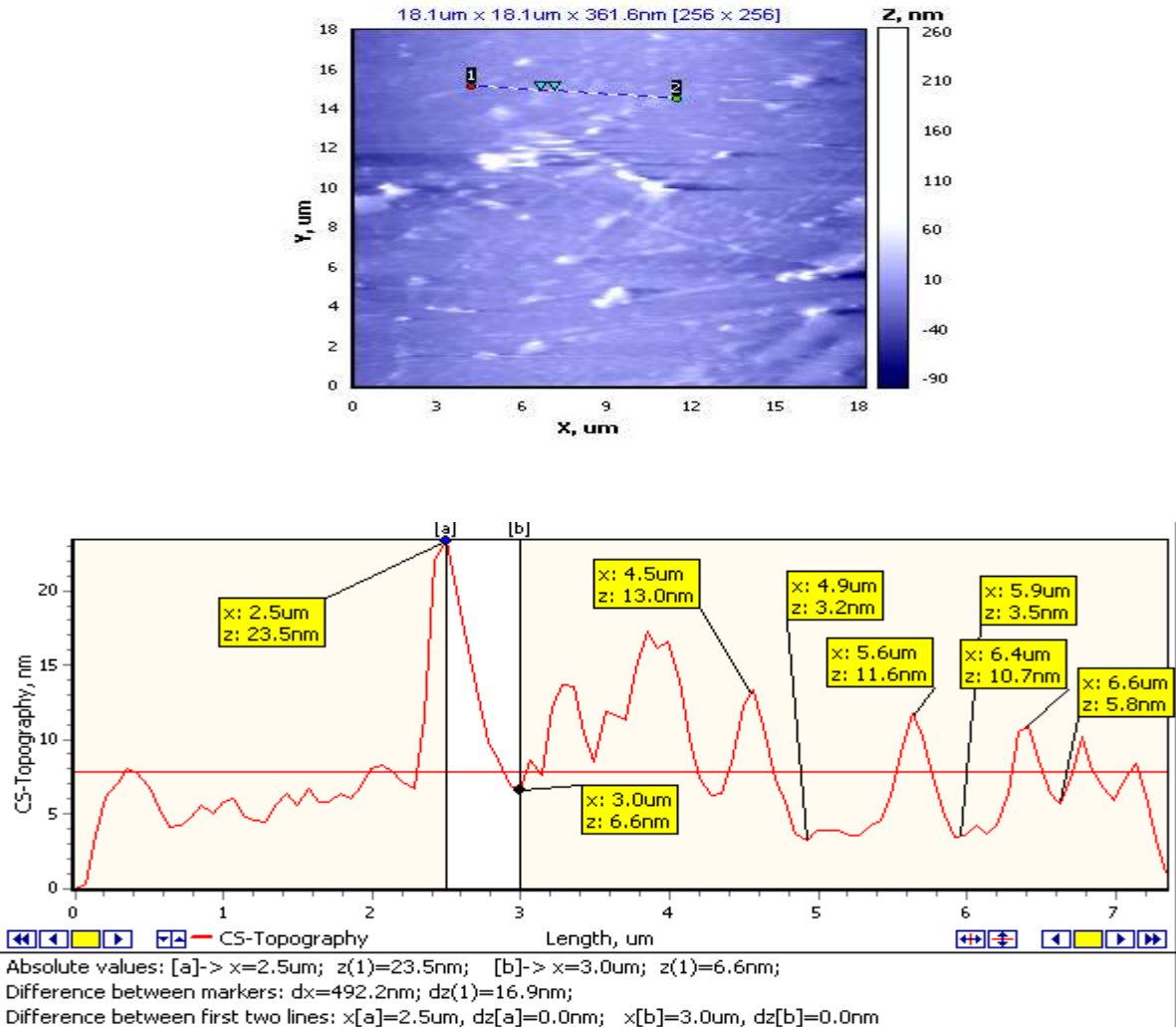


□ частинки 110,5 нм .

Рис.1.12 Оцінка методом атомно-силової мікроскопії розмірів синтезованих наночастинок (зразки порошку з тирси деревини до екстрагування)

Мітка спектру	Мас. %	Мас. %	Мас. %	Мас. %	Мас. %
Мітка спектру	1	2	3	4	5
C	74.6 1	71.42	71.9 5	73.44	74.6 0
O	24.7 2	27.18	27.3 5	26.28	25.0 5
Al		0.37	0.44	0.29	
P		0.42			
K		0.25	0.27		
Ca	0.31	0.36			0.35
Br	0.37				
Всього	100. 00	100.0 0	100. 00	100.0 0	100. 00

Екстрагування синтезованого порошку в розчинниках дозволяє розділити синтезовані наночастинки на вузькі за розмірами фракції. Так, розмір наночастинок після екстрагування в етанолі знаходиться в більш вузькому діапазоні 5–20 нм (рисунок 1.13).



□ частинок 4,9; 8,1; 9,8; 16,9 нм

Рис.1.13 – Оцінка методом атомно-силової мікроскопії розмірів синтезованих наночастинок (зразки з тирси деревини після екстрагування в етанолі)

Наноматеріали відкривають широкі перспективи створення сучасних технологій з принципово новими корисними характеристиками. Унікальні властивості наноматеріалів дозволяють використовувати їх в енергетиці, інформаційних технологіях, матеріалознавстві, біології, медицині, тощо. Значний інтерес для вивчення і перспективи використання представляють

карбонові матеріали, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки і волокна, наноалмази, аморфний вуглець та інші. За останнє десятиріччя на основі фулеренових похідних одержано надтверді композити, анізотропні провідники та напівпровідники, молекулярні феромагнетики, рідкі кристали та інші перспективні матеріали. Встановлено, що хімічно модифіковані фулерени, які здатні під впливом зовнішнього поля змінювати свої характеристики (орієнтацію та величину електричних і магнітних моментів, геометрію та упаковку молекул в кристалах), можуть використовуватись в різних сучасних областях застосування наноматеріалів.

Серед нових карбонових наноструктур, які привертають увагу не тільки як об'єкти наукових досліджень, а і як перспективні матеріали для практичних застосувань, особливе місце посідає нова алотропна форма карбону, вперше синтезована Д. Угарте в 1992 р. – багато сферичні структури, які являють собою нанометрові полішаруваті концентричні графеноподібні оболонки, які, крім шестичленних циклів, містять також п'яти- та семичленні карбонові цикли, що зумовлює сферичну форму цих нанооб'єктів. В ідеальному варіанті такі наночастинки складаються з декількох десятків концентричних карбонових оболонок з відстанню між ними приблизно 0,34 нм, які концентруються навколо внутрішнього ядра фулерену  $C_{60}$  (рис.)

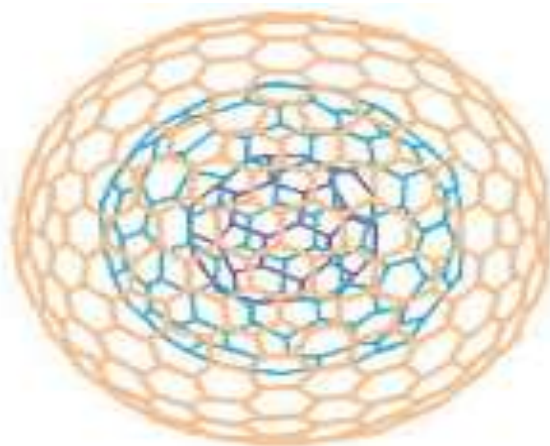


Рис 8. Структурна модель ідеального вуглецевого нанокластеру

Вуглецеві нанокластери є продовженням алотропних модифікацій вуглецю,

поєднуючи в собі фулеренові ядро і графенові шари.

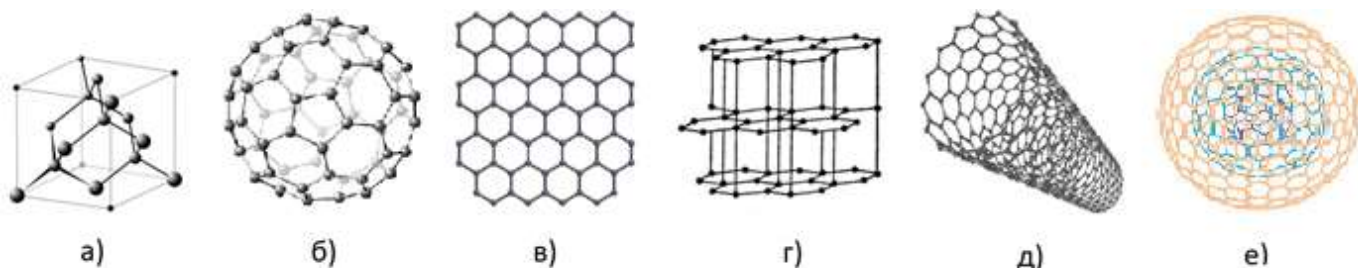


Рис. 9 Алотропні модифікації вуглецю: а) алмаз; б) фулерен; в) графен; г) графіт; д) нанотрубка; е) вуглецевий нанокластер

Класифікацію наночастинок можна поділити на чотири пункти.

1. Сфера може бути описана як тверда цільна частинка, ядро-оболонка або порожниста (рис. 3.4).

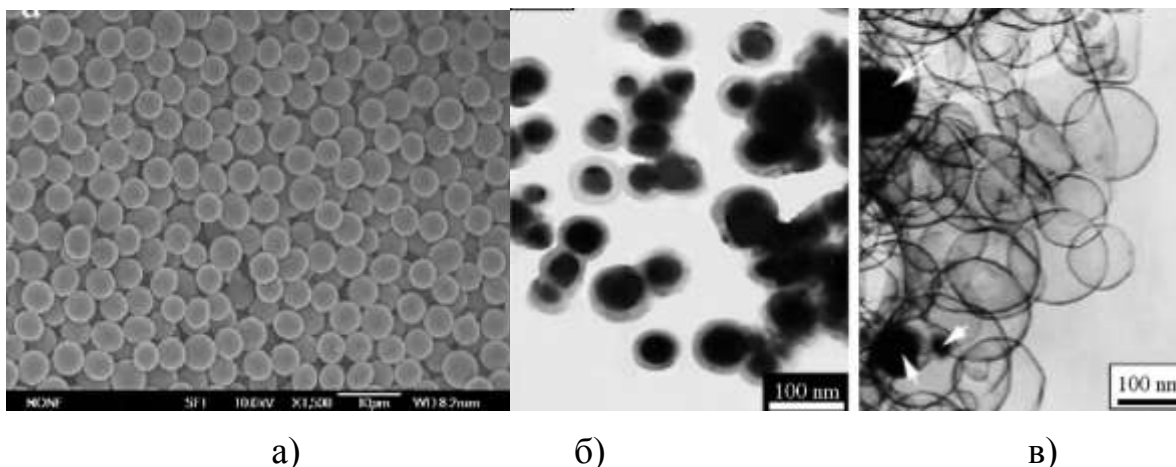


Рис.10 а) цільна частинка б) ядро-оболонка в) порожниста частинка

2) вони можуть бути класифіковані відповідно до їх «наноструктури», тобто з точки зору того, що сфери зроблені з концентричних, радіальних або випадкових шарів, концентрична орієнтація яких являє собою CNOs (рис. 3.5).



Рис. 11. Класифікації вуглецевих нанокластерів залежно від положення шарів

3) було також запропоновано, що сфери можуть бути класифіковані з точки зору їх розмірів, зокрема, їх діаметру. У цьому методі визнані три категорії (I) добре графітовані сфери (2-20 нм), (II) менш графітовані сфери (50-1000 нм) та вуглецеві намистини ( $> 1000$  нм)

4) можна класифікувати сфери з погляду їх синтезування. В залежності від методу отримання, таких як хімічне осадження з парової фази, електродуговий розряд, лазерна абляція, автоклавні процеси і т.д. можуть утворюватися абсолютно різних матеріалів. Реальна будова таких матеріалів не співпадає з ідеальною моделлю та суттєво залежить від методів їх синтезу (хімічне осадження з парової фази, дуговий розряд, процес лазерної абляції, низькотемпературний піроліз та каталітичний розклад органічних сполук)

Метод синтезу	Розміри часток
Електродуговий синтез	20-100 нм
Лазерна абляція	5-100 нм
Хімічне осадження з газової фази	40 нм – 5 мкм
Гідротермальний синтез	1-2 мкм
Піроліз	50-1000 нм
Компресійний синтез	300 нм

Площа поверхні CNOs варіюється від дуже низьких ( $< 2$  м<sup>2</sup>/г) до дуже високих значень ( $> 1200$  м<sup>2</sup>/г). Ці значення можуть бути контрольованими виходячи з методів синтезу твердих сфер.

У процесі отримання, CNOs можуть являти собою як окремі частки, так і агломерати, що включають в себе групу наночасток (рис.3.6).



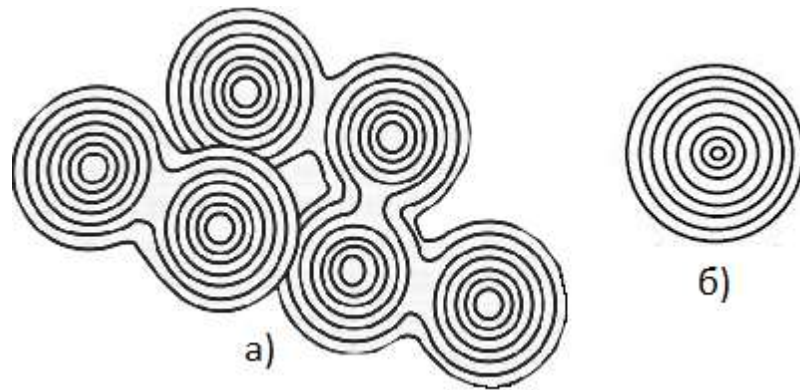


Рис 12 а) агломерат; б) окремий вуглецевий нанокластер

Площа поверхні згаданих структур КНС змінюється у широких межах: від дуже низьких ( $< 2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) до дуже високих значень ( $> 1200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В процесі синтезу багато сферичні структури можуть створюватись як окремі частинки, так і агломерати, які включають деяку групу наночастинок (рис. 1.7).

Розмір сферичних глобул сягає в діаметрі від декількох нанометрів до мікрометрів; вони характеризуються особливими структурними та електронними властивостями .

В грамових кількостях карбонові наносфери вперше були одержані В. Кузнецовим зі співробітниками в процесі вакуумного нагріву наноалмазів. 56

В літературі до цього часу немає єдиної назви таких матеріалів. Найбільш поширені такі назви: карбонові кульки (*carbon balls*), карбонові наносфери, карбонові мікрокульки, багатоккулькові фулереноподібні наноструктури (*OLF – onion-like fullerenes*), оніони (*CNOs – carbon nanoonions*), карбон цибулевої структури (*углерод луковичной структуры - УЛС*), мезопористі мікросфери та інше .

Ми вважаємо найбільш прийнятним термін *карбонові нанорозмірні сфери (КНС)*, який і буде використаний в подальшому тексті дисертації.

Синтез наносферичних карбонових структур в Україні налагоджено в Інституті імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв).

Унікальні фізичні властивості, доступність синтезу та модифікування, набагато нижча собівартість наносферичних карбонових структур, ніж

фулеренів або нанотрубок сприяють поширенню практичного використання цих сполук в останні роки . Завдяки високій термомеханічній стійкості такі наносистеми можуть використовуватись як мікрomodифікатори міжфазних меж для різних середовищ (полімерних, твердих та диспергованих) в умовах силових і термічних навантажень . Винятковий інтерес представляють ті області їх використання, в яких для досягнення істотних результатів (макроефекту) достатньо невеликої кількості цих наноматеріалів. До таких напрямків відносять використання їх в енергетиці, в тому числі як компонентів автомобільних і авіаційних моторних палив.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

1. Розглянуто основні методи синтезу карбонових сферичних нанокластерів фулероїдного типу. Представлено сучасні уявлення про можливі механізми формування тривимірних нанорозмірних карбонових об'єктів; простежено еволюцію утворення фулероїдних наноструктур, яка включає наступні стадії: атоми вуглецю – молекулярні ланцюжки – кільця – об'ємні нанорозмірні кластери з замкненими оболонками у вигляді графенподібних пелюстків.

2. Експериментально з використанням методу височастотного дугового розряду в газовій фазі (пропан-бутанова суміш) та рідкій фазі (ароматичні та лінійні насичені вуглеводні), а також методу термохімічної карбонізації при лужному піролізі глюкози (з тирси деревини та крохмалю) синтезовано в грамових кількостях наночастинки карбонових фулероїдів. Методами електронної та атомно-силової мікроскопії досліджено особливості структури синтезованих нанокластерів.

3. Досліджено вплив мікрокількісних добавок синтезованих карбонових нанокластерів на зміну макрохарактеристик етанольних розчинів. Виявлено екстремальний хід залежності несучої здатності етанольних розчинів від концентрації синтезованих нанорозмірних фулероїдів.

4. Синтезовано ряд металокомплексів міді на основі гетероциклічних саліцилальдимінатів та гетерометалічні біядерні та моноядерні комплекси кобальту, кадмію та марганцю з основами Шиффа. Проведено скринінгову оцінку впливу синтезованих сполук на гальмування процесів рідинно-фазного окиснення органічних речовин молекулярним киснем.

### **Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ ПРИСАДОК НАНОКЛАСТЕРІВ З ПАЛИВОМ З ПРИСАДКАМИ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ.**

#### **3.1. СТЕНДОВІ ВИПРОБУВАННЯ ДВЗ З ІСКРОВИМ ЗАПАЛЮВАННЯМ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ НА БЕНЗИНІ А-95 ТА БЕНЗИНІ, МОДИФІКОВАНОМУ ПРИСАДКАМИ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ.**

Дослідження показників транспортного двигуна проводилися на дослідницькому стенді. До складу стенда входять двигун з навантажувальним пристроєм і засоби вимірювань показників роботи двигуна та умов випробувань. Моторний дослідницький стенд містить балансирний динамометр постійного струму типу DS 926-4/V з вбудованим датчиком частоти обертання та ваговим пристроєм для вимірювання крутного моменту, мотор-генератор, тиристорний пристрій збудження, шафа керування, пульт керування. Загальний вигляд стенду та його систем з двигуном наведено на рис.1.1 і рис.1.2.



Рис. 1.1 – Загальний вигляд дослідницького стенду з двигуном

MeM3-307.1



Рис. 1.2 – Пульта керування моторного стенда

Моторний стенд обладнаний системою подачі палива з пристроєм для вимірювання витрати палива, водяною системою охолодження двигуна і системою випуску відпрацьованих газів (ВГ), з устаткуванням для визначення їхнього складу, що показано на рис. 1.3.



Рис. 1.3 – Газоаналізатор відпрацьованих газів

Бензиновий чотиритактний двигун MeM3-307.1 з рядним вертикальним розташуванням циліндрів і рідинним охолодженням наведено на рис. 1.4. Основні технічні характеристики двигуна наведені в табл. 1.1



Рис.1.4 – Загальний вигляд двигуна MeM3-307.1 з коробкою передач

Таблиця 1.1 – Основні параметри двигуна MeM3-307.1 [1]

Параметр двигуна	Значення параметра
Кількість циліндрів	4
Діаметр циліндру, мм	75
Хід поршня, мм	73,5
Робочий об'єм циліндрів, л	1,3
Ступінь стиску	9,8
Номінальна потужність при 5200 - 5500 хв <sup>-1</sup> , кВт (к.с.)	47 (64)
Максимальний крутний момент при 3000 - 3500 хв <sup>-1</sup> , Н·м (кгс·м)	102 (10,4)
Частота обертання холостого ходу, хв <sup>-1</sup>	870±70
Маса двигуна, кг	95

Двигун оснащений електронним блоком керування з розподіленим впорскуванням палива. Схема системи подачі палива наведена на рис. 1.5 [1].

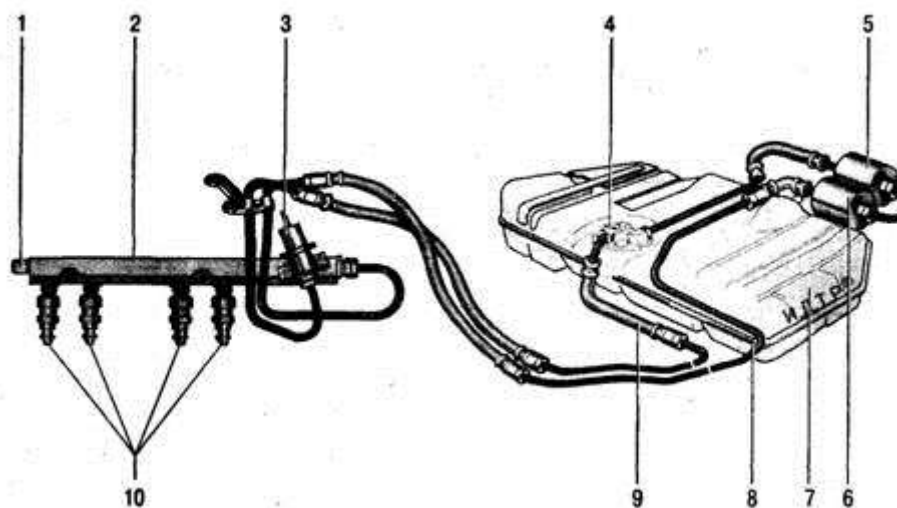


Рис. 1.5 – Схема системи подачі палива: 1 – штуцер для контролю тиску палива; 2 – паливна рампа; 3 – регулятор тиску палива; 4 – паливоприймач; 5 – паливний фільтр; 6 – електробензонасос; 7 – паливний бак; 8 – трубопровід паливоподачі; 9 – зливальний трубопровід; 10 – паливні форсунки (інжектори)

У системі паливоподачі двигуна функції сумішоутворення та дозування палива розділені: повітря засмоктується в циліндри через фільтр і впускний колектор, а необхідна кількість палива впорскується інжекторами у впускний колектор безпосередньо перед впускними клапанами. Такий спосіб забезпечує оптимальний склад горючої суміші в кожен поточний момент роботи двигуна, що дозволяє одержати максимальну потужність при мінімальній витраті палива і токсичності відпрацьованих газів.

Керування системою подачі палива, а також системою запалювання здійснює електронний блок, що за сигналами відповідних датчиків безпосередньо контролює оптимальність процесу в циліндрах двигуна. Основний склад електронної системи керування двигуном наведений на рис. 1.6. Електронний блок керування (ЕБК) під час роботи двигуна оцінює результати розрахунків і команд, запам'ятовує режими роботи та діє відповідно до них [1]. "Самонавчання" або адаптація ЕБК є безперервним процесом, але відповідні налаштування зберігаються в оперативній пам'яті електронного блоку. В ЕБК є постійний програмувальний запам'ятовувальний пристрій, оперативний та такий, що перепрограмується [1].

На стенді з двигуном MeM3-307.1 реалізована можливість програмного діагностування параметрів роботи ДВЗ через діагностичний рознімач і K-line адаптер у режимі реального часу. Результати діагностування передаються в персональний комп'ютер.

Діалог між електронним блоком керування двигуном і персональним комп'ютером реалізований за допомогою протоколу ISO-9141 K-line. Для відображення та редагування параметрів роботи ДВЗ використовується спеціальне програмне забезпечення Daewoo Scan 2.3.8, що підтримує можливість зчитування параметрів роботи ДВЗ із ЕБК MeM3-307.1 і має версію програмного забезпечення "МИКАС-7.6".

Під час роботи ДВЗ є можливість контролювати і змінювати параметри його роботи, такі як тривалість впорскування палива, кут випередження запалювання  $\Theta$ , оберти холостого ходу та ін., але в режимі реального часу програмне забезпечення дозволяє змінювати тільки один із зазначених параметрів. При проведенні порівняльних моторних досліджень змінювався тільки кут випередження запалювання в інтерактивному режимі щодо базового, який автоматично встановлюється ЕБК на досліджуваному режимі. За допомогою серії ітерацій обирався оптимальний кут випередження запалювання для конкретного складу палива і режиму роботи ДВЗ, що забезпечує ефективну його роботу без детонації. Особливістю прошивки "МИКАС-7.6" є відсутність алгоритму програмної оптимізації кута випередження запалювання.



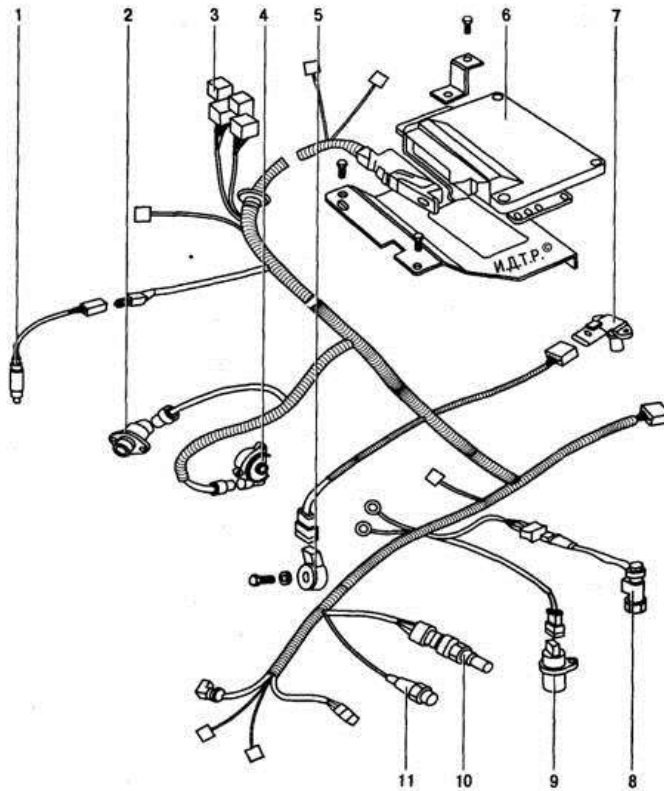


Рис. 1.6 – Електронний блок керування, датчики керуючих сигналів і виконавчі пристрої [1] 1– датчик концентрації кисню (лямбда-зонд); 2 – регулятор холостого ходу; 3 – блок запобіжників і реле системи керування двигуном; 4– датчик положення дросельної заслінки; 5– датчик детонації; 6– електронний блок керування; 7– комбінований датчик температури впускного повітря та абсолютного тиску; 8– датчик швидкості; 9 – датчик положення колінчатого вала; 10 – датчик температури охолодної рідини; 11 – датчик тиску мастила в системі змащення двигуна

### 3.2. Програма та методика експериментальної оцінки показників двигуна MeM3-307.1 при роботі на бензині А-95 та бензині, модифікованому наноприсадками

Програмою експериментальних досліджень передбачено визначити вплив присадки до автомобільного бензину, розробленої замовником, на потужнісні, економічні та екологічні показники транспортного ДВЗ з ІЗ.

Для досліджень обрано варіанти модифікованого бензину:

Пр 1 - вміст присадки в бензині 1 см<sup>3</sup> / 1л;

Пр 3 - вміст присадки в бензині 3 см<sup>3</sup> / 1л;

Автомобільний бензин марки А-95, куплений на довільно обраній автозаправній станції.

В якості критеріїв оцінки потужнісних та економічних показників прийнято наступні параметри:

- ефективна потужність двигуна,  $N_e$ ;
- крутний момент,  $M_k$ ;
- ефективний ККД,  $\eta$ ;
- часова  $G$  та питома ефективна  $g$  витрата палива на досліджуваних режимах навантаження.

Для оцінки екологічних показників визначався вміст у відпрацьованих газах:

- оксиду азоту,  $NO_x$ ;
- оксиду вуглецю,  $CO$ ;
- незгорілих вуглеводнів,  $CH$ .

Сформульовані у програмі завдання методично вирішувалися наступним чином:

- При штатному налаштуванні системи управління двигуном і використанні штатного палива (бензин А-95) знімалися і визначалися розрахунком наведені вище показники на режимах максимального крутного моменту при  $n = 3200$  хв<sup>-1</sup> та «економічному» режимі при  $n = 2400$  хв<sup>-1</sup>.

Штатне налаштування системи керування дозволяє отримати найкращі показники двигуна за потужністю, крутним моментом і економічністю з використанням стандартного (не модифікованого) палива.

– Без зміни налаштування системи керування двигуном знімалися ті ж показники на тих же режимах з використанням двох варіантів модифікованого палива (ПР 1 та ПР 3).

– З використанням модифікованого палива (ПР 1 та ПР 3) також проведена оптимізація налаштування системи керування двигуна за кутом випередження запалювання і зняті показники роботи двигуна для зазначених вище режимів. Це дозволило з'ясувати ефективність використання присадки до палива без втручання в програму керування двигуном і після коригування його (керування) алгоритму.

### 3.3. Методика обробки результатів випробувань

У моторному експерименті тільки частина показників визначається прямим вимірюванням, а частина розраховується за формулами.

Ефективна потужність двигуна  $N_e$  для сталого режиму розраховується за формулою

$$N_e = \frac{M_k \cdot n}{9550}$$

де  $N_e$  – ефективна потужність двигуна, кВт;

$M_k$  – вимірюваний крутний момент двигуна, Н·м;

$n$  – частота обертання колінчастого валу, хв<sup>-1</sup>.

Питома ефективна витрата палива

$$g = \frac{G_T}{N_e} \cdot 10^3$$

де  $g$  – питома ефективна витрата палива, г / (кВт·год).

Ефективний ККД

$$\eta_e = \frac{3600 \cdot N_e}{G_T \cdot Q_H},$$

де  $Q_H$  – нижча теплота згоряння палива, кДж/кг. Для бензину А-95  $Q_H = 43920$  кДж/кг.

Коефіцієнт надлишку повітря

$$\alpha = \frac{G_B}{L_0 \cdot G_T},$$

де  $G_B$  – витрата повітря, кг/год;

$L_0$  – стехіометричне співвідношення повітря/паливо, для бензину  $L_0 = 14.7$  кг/кг;

$G_T$  – витрата палива, кг/год.

### 3.4. Результати випробувань

Результати роботи представлені в формі протоколів №1–3 моторних досліджень і номограм виміряних та розрахованих показників (рис. 2.1–2.12)

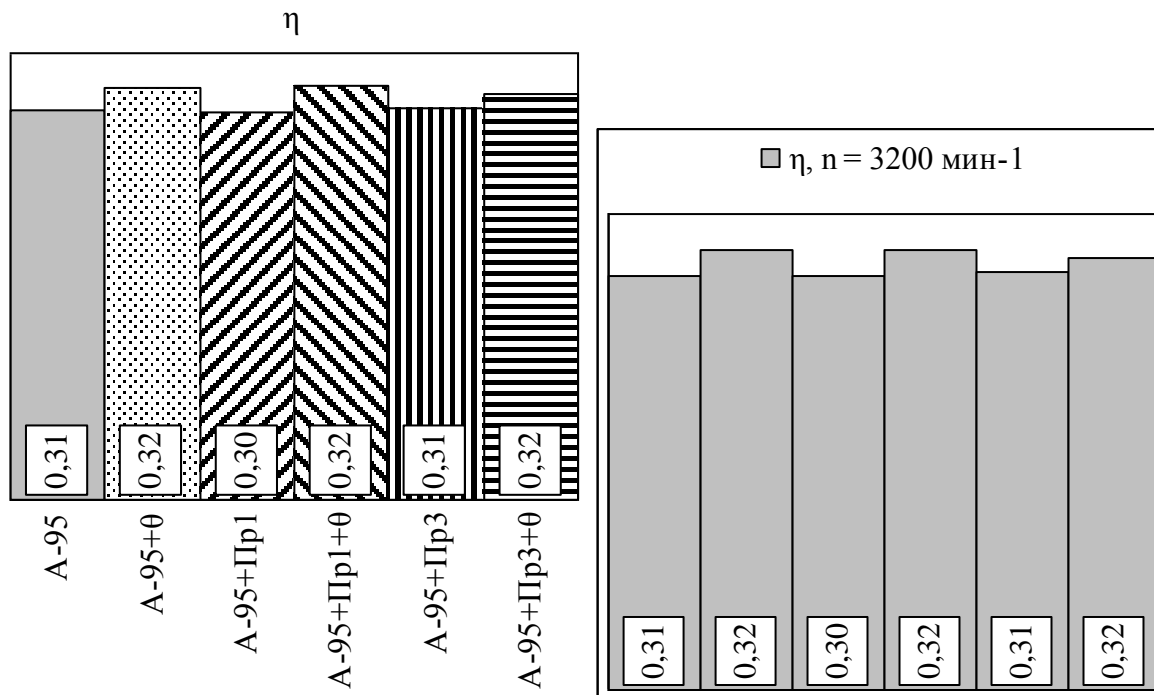


Рис.2.1 – Зміна ефективного ККД на режимі максимального крутного моменту,  $n = 3200$  хв<sup>-1</sup>

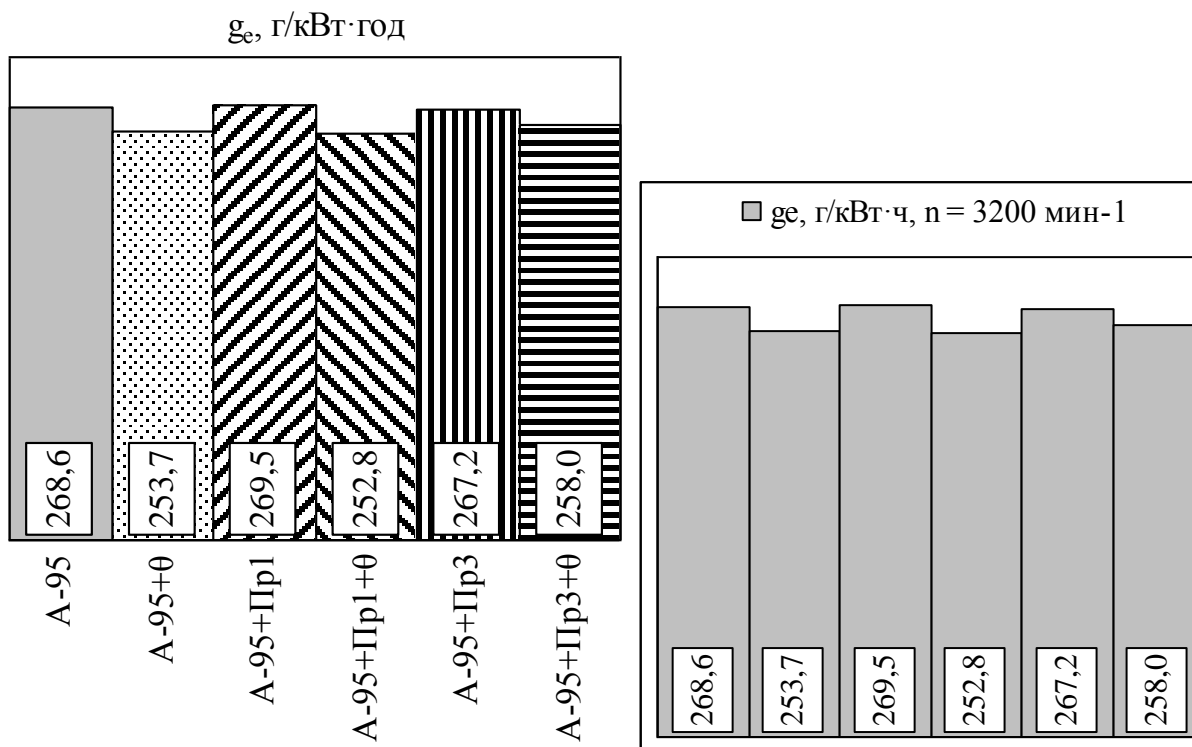


Рис.2.2 – Зміна питомої ефективної витрати палива ( $g_e, \text{ г/кВт}$ ) на режимі максимального крутного моменту,  $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$

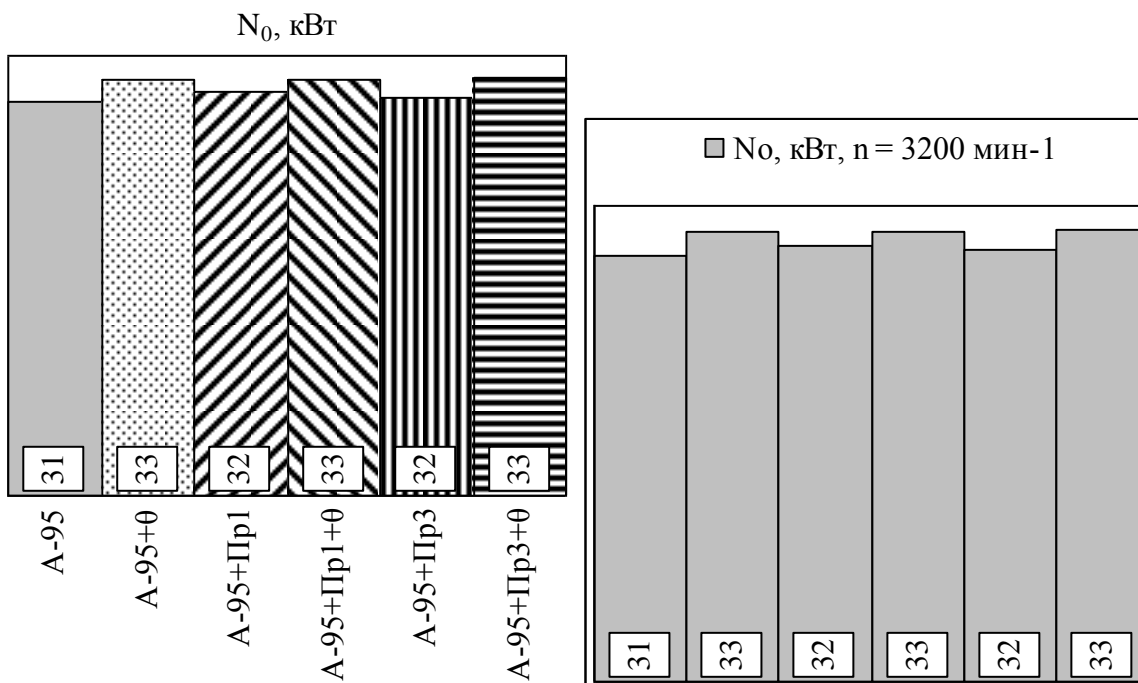


Рис.2.3. Зміна приведеної ефективної потужності двигуна на режимі максимального крутного моменту,  $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$

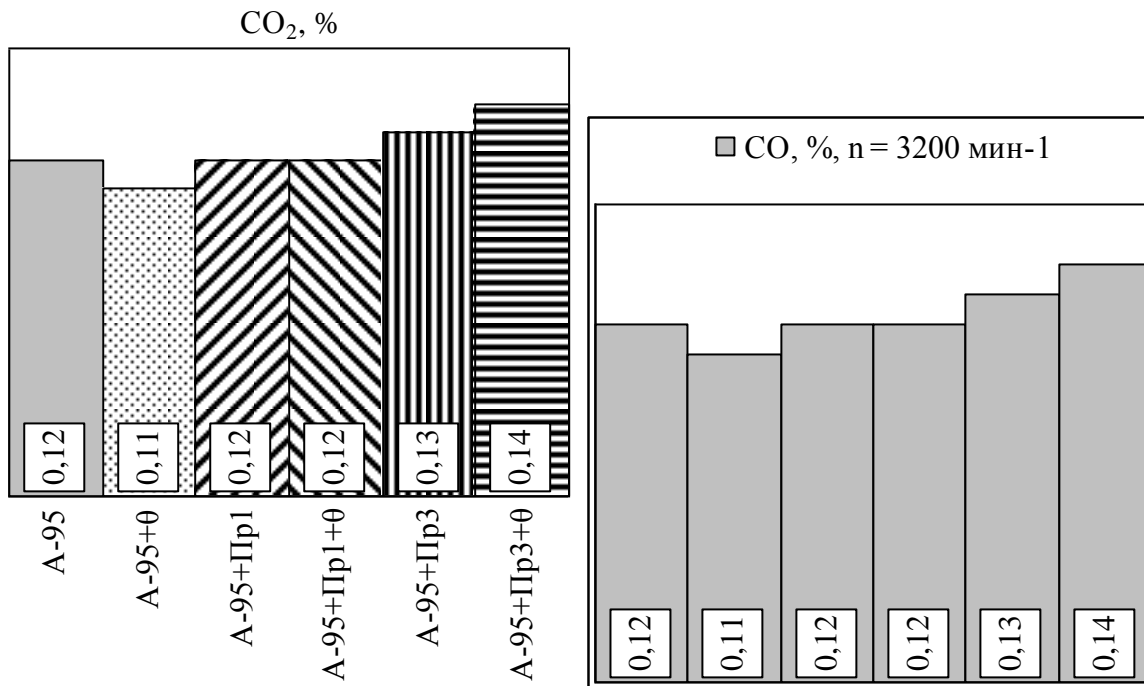


Рис.2.4. Зміна концентрації монооксиду вуглецю на режимі максимального крутного моменту,  $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$

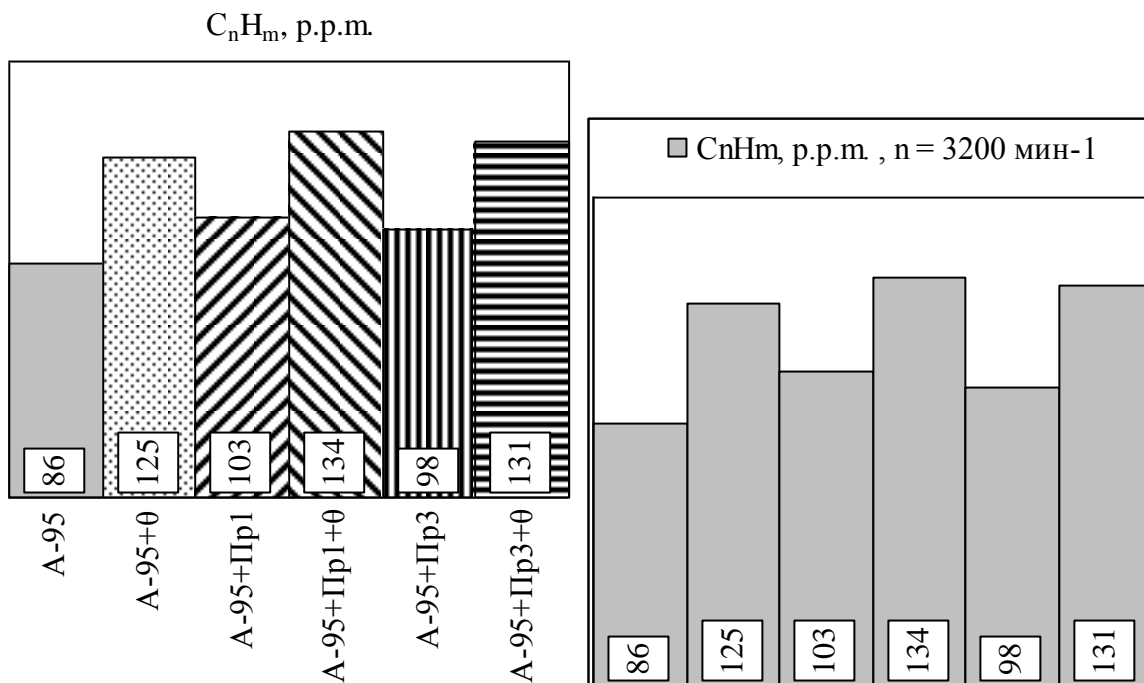


Рис.2.5. Зміна концентрації незгорілих вуглеводнів на режимі максимального крутного моменту,  $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$

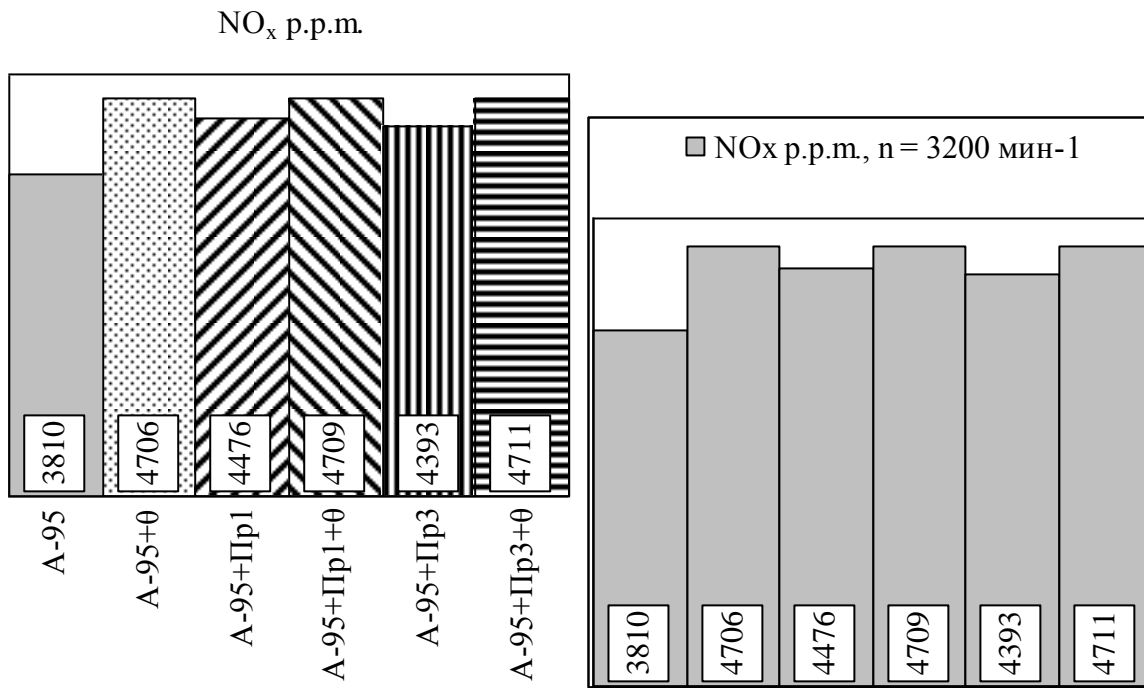


Рис.2.6. Зміна концентрації оксидів азоту на режимі максимального крутного моменту,  $n = 3200 \text{ хв}^{-1}$

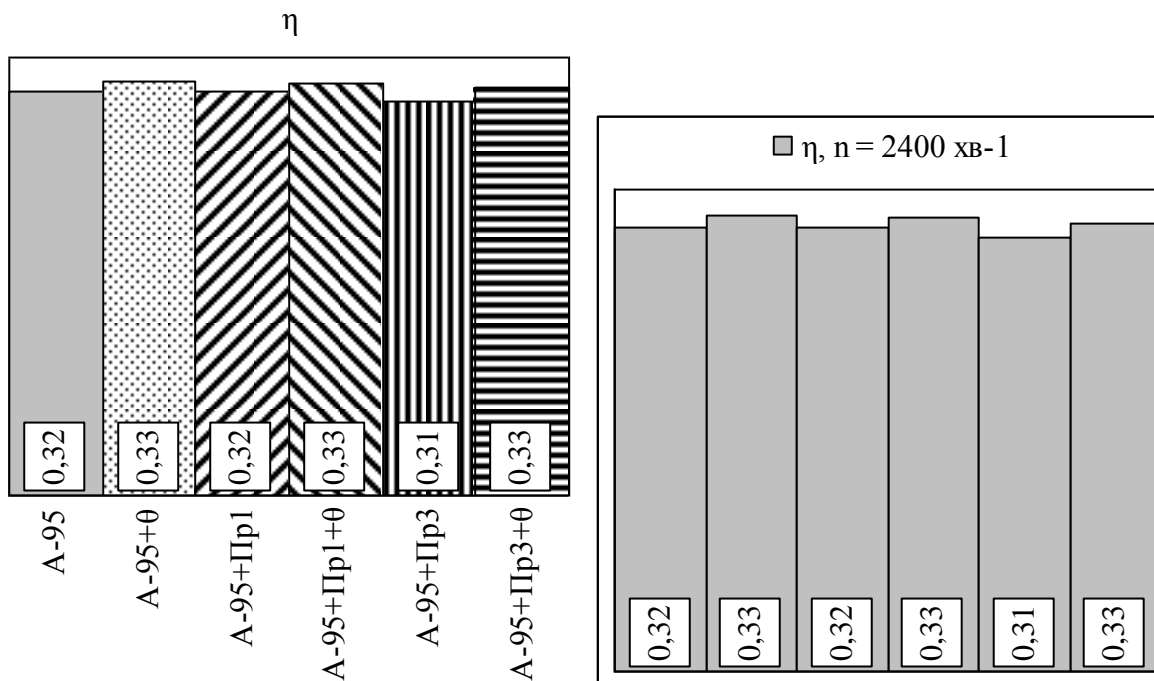


Рис.2.7. Зміна ефективного ККД на «економічному» режимі,  $n = 2400 \text{ хв}^{-1}$

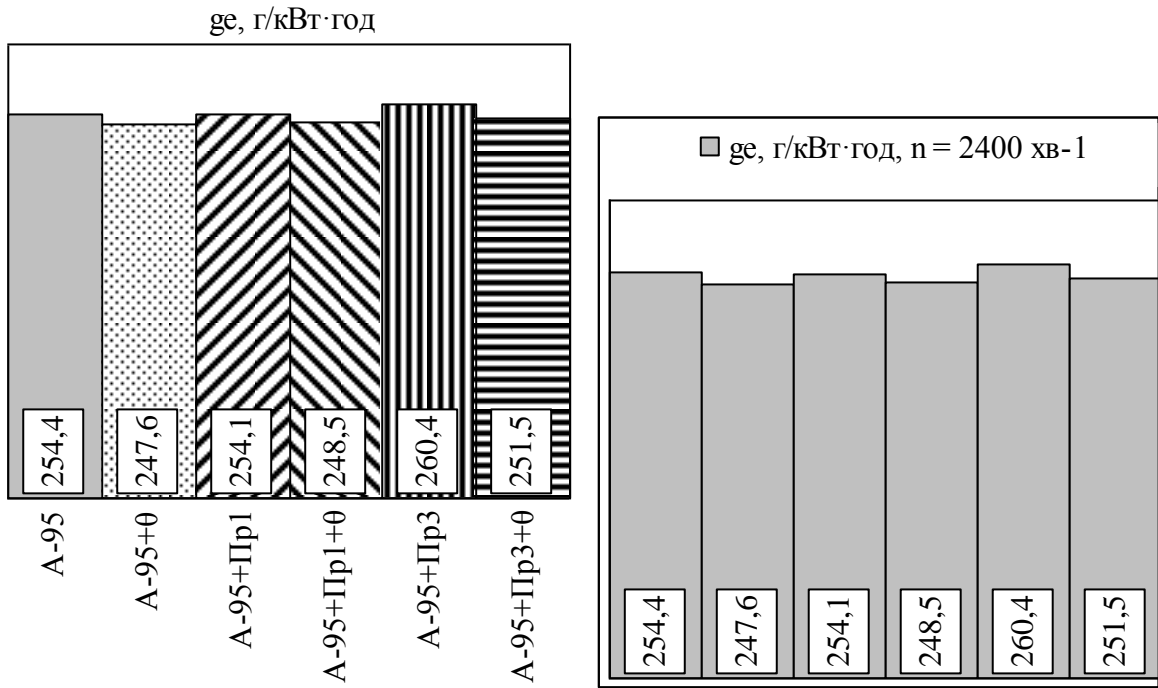


Рис.2.8. Зміна питомої ефективної витрати палива на «економічному» режимі,  $n = 2400 \text{ хв}^{-1}$

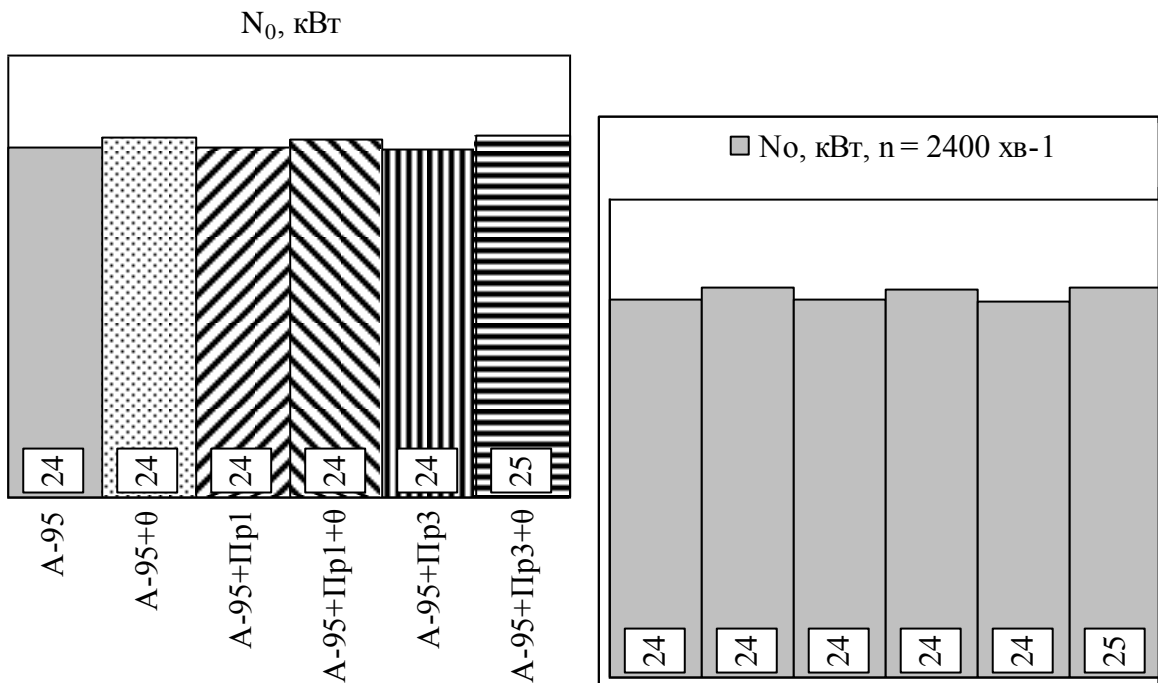


Рис.2.9. Зміна приведеної ефективної потужності двигуна на «економічному» режимі,  $n = 2400 \text{ хв}^{-1}$



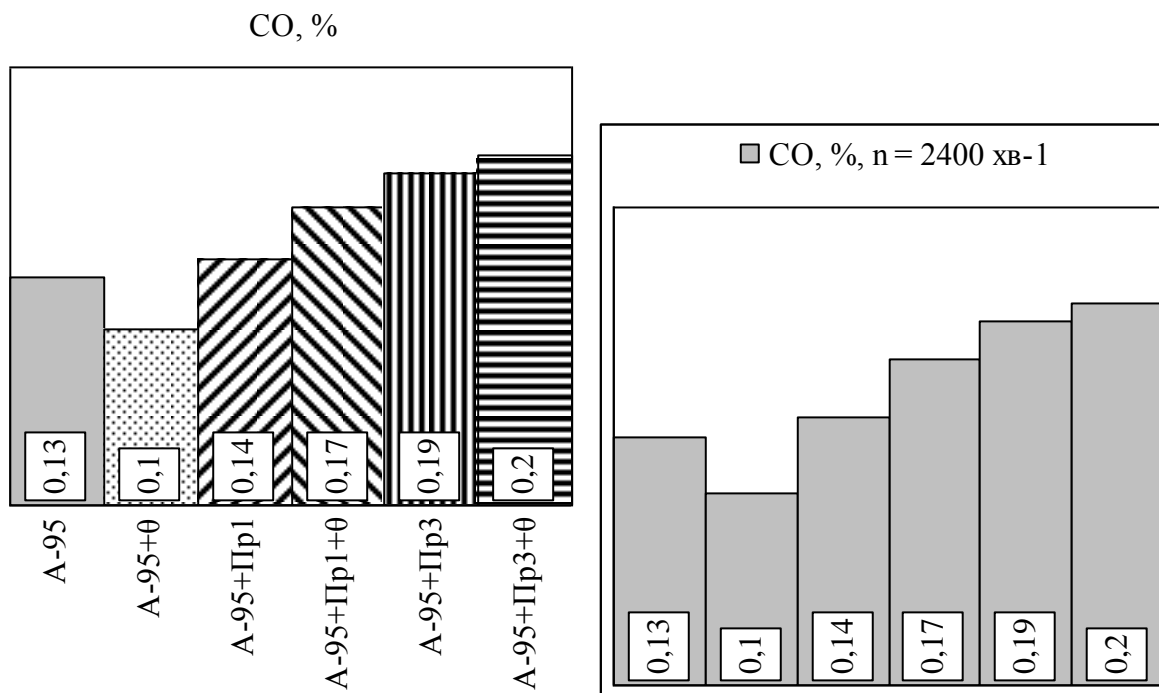


Рис. 2.10 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю на «економічному» режимі,  $n = 2400$  хв<sup>-1</sup>

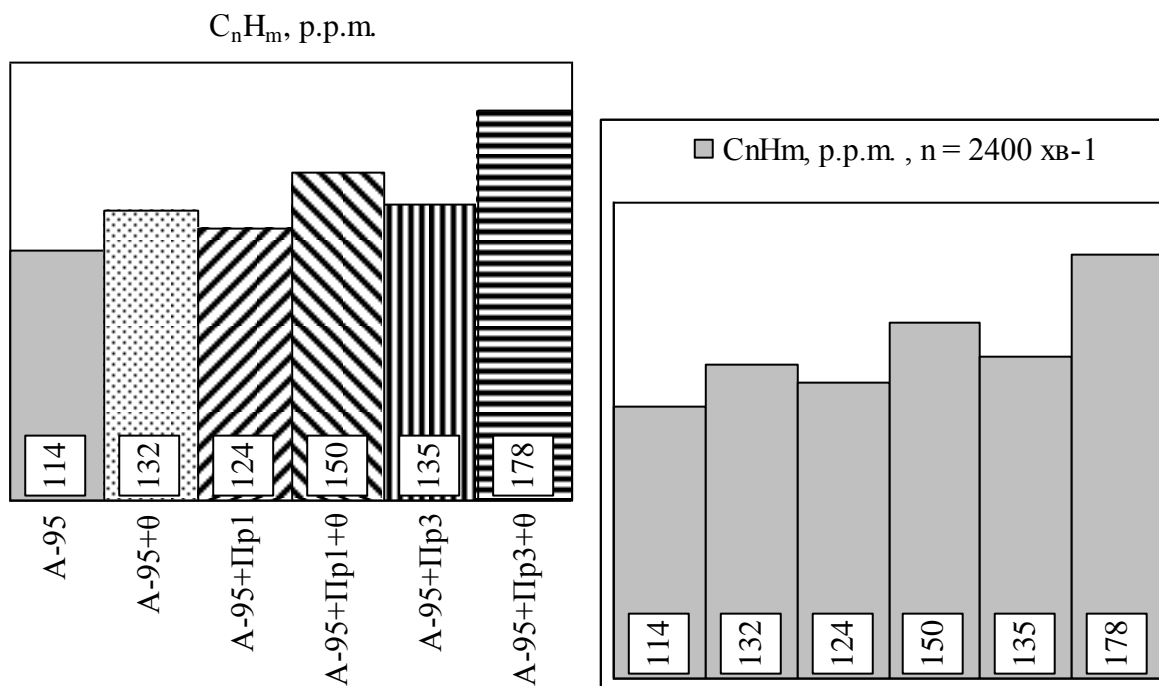


Рис. 2.11.– Зміна концентрації незгорілих вуглеводнів на «економічному» режимі,  $n = 2400$  хв<sup>-1</sup>

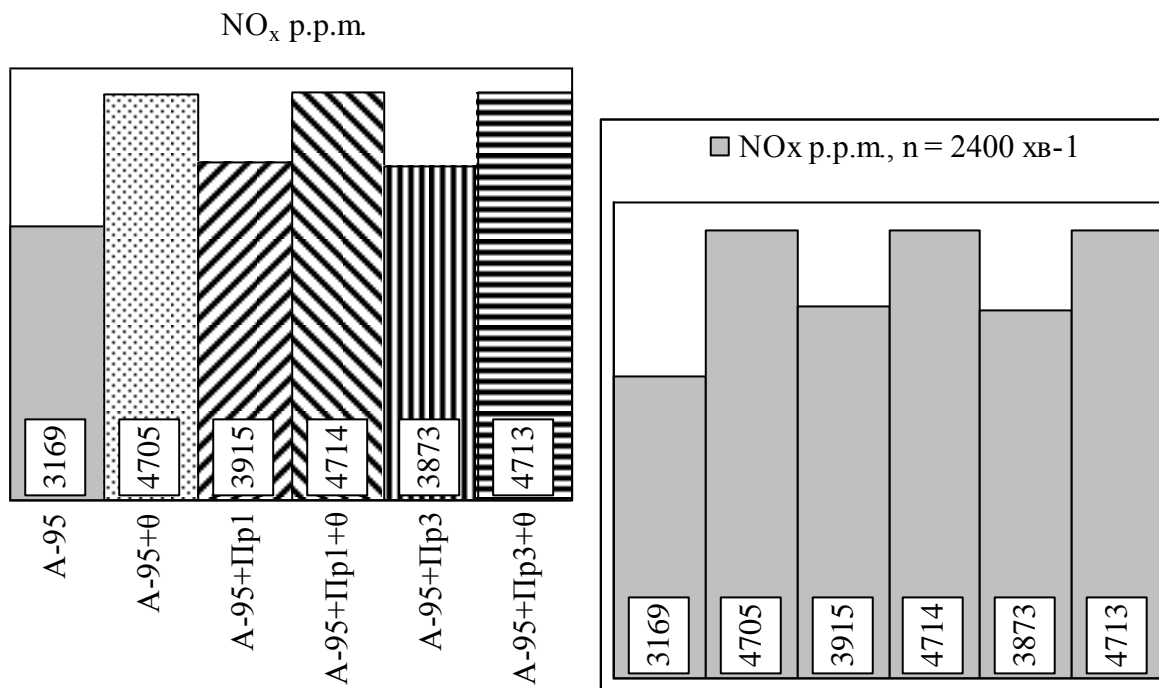


Рис.2.12 – Зміна концентрації оксидів азоту на «економічному» режимі,  $n = 2400 \text{ хв}^{-1}$

### **3.5. Можливі механізми впливу карбонових наночастинок на процеси горіння компонентів моторних палив в двигунах.**

Головним напрямком підвищення повноти згорання моторних палив (а тим самим – зменшення витрат палив та зниження викидів проміжних токсичних продуктів в атмосферу) є прискорення швидкості процесів окиснення на різних стадіях.

Інтегральна швидкість горіння рідкого палива в двигуні залежить як від швидкості самої хімічної реакції взаємодії компонентів палива з киснем, так і від чисто фізичних процесів, до яких в першу чергу слід віднести випаровування та дифузію.

В сучасних авіаційних та автомобільних двигунах внутрішнього згорання паливо впорскується в камеру згорання за допомогою форсунок, які розпорошують рідке паливо серед нагрітого повітря камери згорання у вигляді окремих краплин розмірами в десятки - сотні мікрометрів.

Після впорскування протягом деякого часу (період затримки спалаху) краплини палива випаровуються, а потім починається сам процес горіння, причому взаємодія молекул палива з киснем повітря відбувається тільки в газовій фазі. Тобто повністю згоряє (з утворенням кінцевих нетоксичних продуктів – води та діоксиду вуглецю) те паливо, яке встигає випаруватися.

В той же час в рідких краплинах палива під дією високої температури та в умовах нестачі кисню відбувається піроліз з утворенням токсичних проміжних продуктів та сажі. Отже, чим легше та повніше випаровується паливо в камері згорання двигуна, тим більша сумарна повнота згорання і тим менші витрати палива та викиди проміжних токсичних продуктів в оточуюче повітря.

Швидкість випаровування рідких краплин розпорошеного палива прямо пропорційна, а тривалість випаровування обернено пропорційна тиску насичених парів.

На рис. 3.1 наведено результати експериментальних досліджень по впливу карбонових нанокластерів на тиск насичених парів сумішевого етанольного палива Е-85 (15 % об. бензину + 85 % об. етанолу).

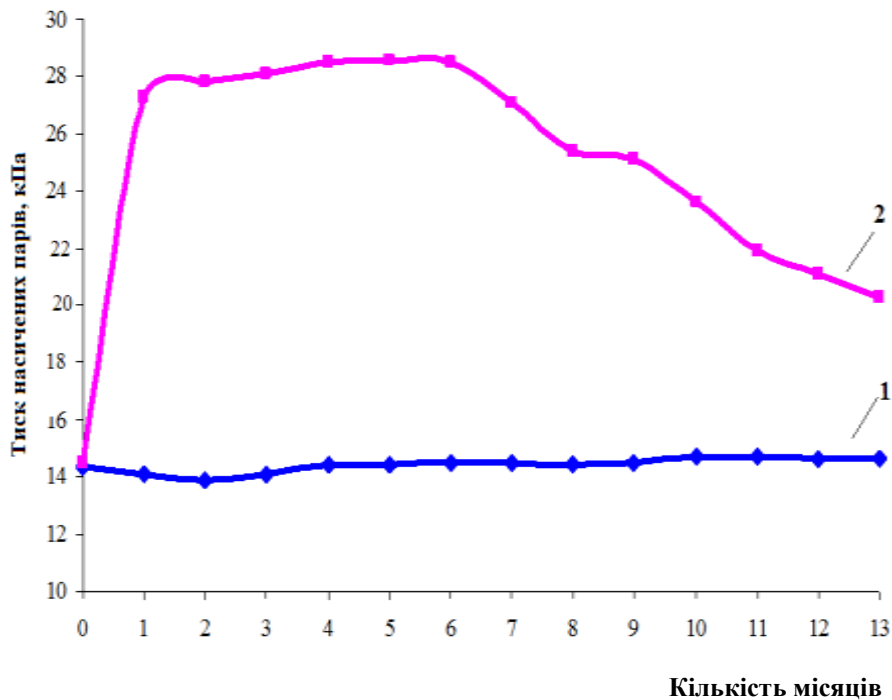


Рис. 3.1 – Вплив карбонових нанокластерів на тиск насичених парів сумішевого етанольного палива E-85 (бензин + етанол) в залежності від часу витримування (в місяцях): 1 – E-85; 2 – E-85 + 0,01 % мас. карбонових нанокластерів

Збільшення тиску насичених парів палива з доданком карбонових наночастинок можна пояснити таким чином. В сумішевому паливі E-85 з вмістом етанолу 85 % об'ємних та вмістом вуглеводневих компонентів (бензину) 15 % об'ємних, відповідно, вуглеводневі молекули знаходяться у вигляді окремих острівців посередині більш-менш суцільної сітки водневих зв'язків між молекулами етанолу.

Така складна гетерогенна структура суміші сповільнює випаровування окремих вуглеводневих молекул, тобто зменшує вклад в інтегральний тиск насичених парів рідини парціальних тисків насичених парів вуглеводневих молекул.

При додаванні в паливо карбонових наночастинок та утворенні супрамолекулярних сольватованих угруповань молекул етанолу навколо цих

наночастинок суцільність сітки водневих зв'язків в системі порушується. А завдяки вивільненню з цієї сітки найбільш рухливі вуглеводневі молекули легше переходять в парову фазу.

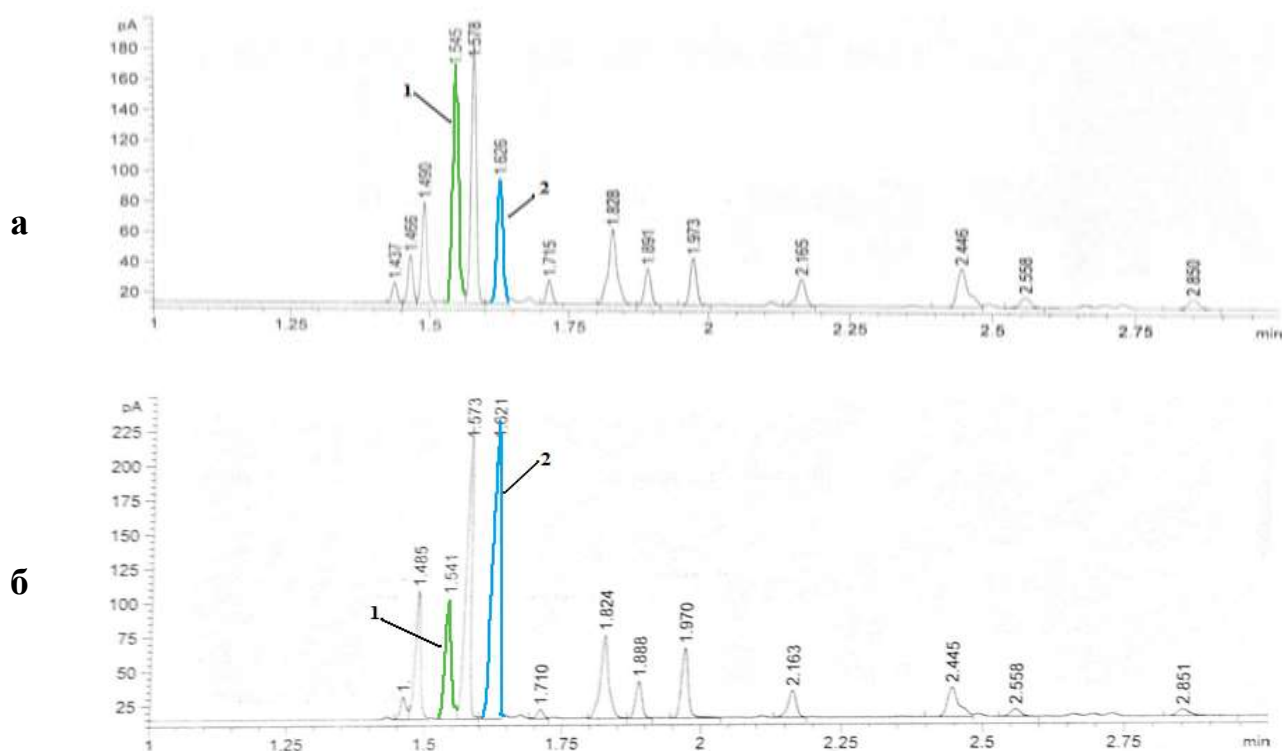


Рис. 3.2 – Хроматограма парової фази сумішевого моторного палива E-85 з доданком 0,01 % мас. карбонових нанокластерів: *а* – свіжоприготованого; *б* – через рік після його приготування; 1 – пік етанолу; 2 – пік пентану

Тобто, хоча при перебудові надмолекулярної структури рідкої суміші парціальний тиск етанолу у газовій фазі знижується (етанол зв'язується в більш міцні угруповання – сольватодомени навколо наночастинок), проте зростає парціальний тиск вуглеводневих компонентів палива і за рахунок цього підвищується інтегральне значення тиску насичених парів сумішевого моторного палива.

Дійсно, ці міркування підтверджуються даними газохроматографічного аналізу, згідно яких у газовій фазі збільшується вміст н-пентану по відношенню до вмісту етанолу (рис. 3.2).

Отже, слід чекати, що полегшення випаровування вуглеводневих молекул

сумішевого моторного палива з доданками наночастинок може бути однією з причин підвищення повноти згоряння та зменшення витрат палива двигунами при одночасному покращенні екологічних показників (зменшенні викидів токсичних компонентів). Крім того, цей факт дозволяє вирішити також проблему холодного запуску бензинових двигунів (при низькому тиску насичених парів палива в двигуні неможливо провести запалювання суміші в бензинових двигунах).

Після випаровування краплин палива швидкості хімічних реакцій взаємодії з киснем залежать від температури паливної суміші при подальшому її нагріві, концентрацій реагентів та концентрації вільних радикалів в зонах реакції.

Наявність наночастинок збільшує швидкість процесів тепло- і масопереносу в рідкій фазі: теплопровідність упорядкованих нанорозмірних доменів підвищується по відношенню до теплопровідності хаотично розташованих молекул базової рідини, а при більшій швидкості прогріву всього об'єму краплин впорскнутого палива прискорюється також дифузія молекул кисню в середину рідких краплин. А це все, в свою чергу, також повинно впливати на прискорення процесів окиснення палива в двигунах.

### **3.6. Практичне застосування карбонових сфероїдальних нанокластерів у якості присадок до моторних палив.**

В 2018 році спільно з ПП (м. Київ, Баринов В.В.) було напрацьовано дослідну партію карбонових полісферичних наноматеріалів у кількості 0,5 кг. Після виділення екстракцією в розчинниках дрібнодисперсної фракції синтезованих матеріалів (за результатами атомно-силової мікроскопії ці нанокластери мали розміри від 4 до 20 нм), було проведено хімічне модифікування цих кластерів бромованням. Бромовані продукти екстрагували етанолом, відфільтровували розчин та виготовляли присадку для додавання в моторні палива.

Дослідження впливу виготовленої присадки на експлуатаційні характеристики автомобільних двигунів та витрати палив проводили в процесі ходових випробувань на штатних автомобілях ПП (Барінов В.В.) з бензиновими та дизельними двигунами. В якості досліджених моторних палив використовували товарні палива – бензини та дизельне паливо марки «Євро» однієї партії постачання та такі ж палива з додаванням присадки карбонових кластерів в діапазоні концентрацій від 1 до 100 ppm.

За результатами випробувань було визначено найбільш ефективні концентрації присадки та показано, що при додаванні до моторних палив мінімальних доз присадки (при концентрації нанокластерів близько 10 ppm) витрати палив знизились на 10–15 % об'ємних.

### **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.**

1. Встановлено симбатний немонотонний характер зміни фізико-хімічних властивостей (показник рефракції, в'язкість, електрична ємність, динамічна міцність) етанольних розчинів від концентрації в них нанорозмірних полісферичних карбонових кластерів. Показано виникнення екстремумів на цих залежностях при наднизьких концентраціях наночастинок в області одиниць–десятьків ppm.

2. Показано, що характер зміни властивостей етанольних розчинів досліджених НЧ при зміні концентрації карбонових нанокластерів можна пояснити з єдиних позицій формуванням надмолекулярних доменів з декількох упорядкованих шарів орієнтованих молекул базової рідини навколо введених наночастинок.

3. Проведено теоретичну оцінку значення порогу перколяції (досягнення стану повного заповнення об'єму розчину упорядкованими доменами) для етанольного розчину карбонових полісферичних нанокластерів. Знайдена теоретично величина цього порогу досягає близько 4 ppm та співпадає з

екстремумами на експериментально встановлених залежностях зміни властивостей етанольного розчину від вмісту НЧ.

4. На чотирьохкульковій машині тертя проведено трибологічні дослідження впливу доданків синтезованих полісферичних карбонових нанокластерів на динамічну міцність рідкої фази (за показником критичного навантаження до задиру) та протизношувальні властивості для моторних палив (бензинів, дизельного палива) та масел. Показано, що введення в рідкі нафтопродукти етанольного екстракту неасоційованих НЧ (з вмістом нанокластерів близько декількох ppm) дозволяє до 1,5 разів підвищити протизношувальні властивості моторних палив та масел.

5. Розглянуто можливості керування процесами окиснення компонентів моторних палив з використанням явища дискретизації рідкої фази при сольватації наночастинок з формуванням багат шарових сольватних оболонок навколо таких доданків. Показано, що при доменній структурі біконтинуальної рідкофазної системи може забезпечуватись прискорення процесів окиснення палив та збільшення повноти їх згоряння при високих температурах в двигунах.

5. Ходовими випробуваннями автомобілів з бензиновими і дизельними двигунами визначено найбільш ефективний діапазон концентрацій присадки на основі карбонових полісферичних нанокластерів та показано, що при роботі на моторних паливах з додаванням мікрокількісних доз (близько декількох ppm) неасоційованих карбонових нанокластерів, витрати палива зменшуються на 10–15 % об'ємних.



## РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

### 4.1. Вплив моторних палив на навколишнє середовище.

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

Первинні забруднювачі мають безліч природних джерел, обумовлених природними процесами, що відбуваються на Землі та в Океані; навіть якби не було антропогенної діяльності людини, в атмосфері існував залишковий фоновий рівень вмісту шкідливих сполук. За даними Д. Девінса [212], з 4 млрд, т зважених частинок, що знаходяться в атмосфері Землі, лише 0,7 млрд, т, або 17%, можна вважати частинками, що з'явилися в результаті діяльності людини. Здебільшого це трансформовані газоподібні домішки (молекули газу, що перетворилися на аерозольні частки). Викиди сірчистих сполук у результаті антропогенної діяльності становлять 40%, а оксиду азоту 10-20% загального їх вмісту в атмосфері. Решта кількості припадає на природні мікробіологічні та хімічні процеси, що відбуваються в Океані та ґрунті Землі\* У свою чергу, вміст оксиду вуглецю більш ніж на 90% є результатом антропогенної діяльності. Фоновий вміст CO у чистому повітрі нижніх шарів атмосфери становить  $0,1 \pm 0,09$  млн-1 і коливається залежно від місця взяття проби повітря, часу доби та року та інших факторів. Наприклад, на автострадах Лос-Анджелеса в години пік були зареєстровані концентрації CO, що сягали 150 млн-1.

Незважаючи на величезні природні викиди сірчистих і азотистих сполук, в результаті розосередженості на поверхні Землі фонові концентрації цих сполук у

навколишньому середовищі становлять кілька частин на мільярд. У той самий час у місцях концентрації людської діяльності, насамперед у міських агломераціях, зміст  $\text{O}_3^*$  і  $\text{NO}^*$  багаторазово перевищує природний фоновий зміст.

апиленість атмосфери у містах удесятеро вище, ніж у сільській місцевості. Зміст шкідливих газоподібних речовин у міському повітрі в 5—35 разів, а деяких речовин — у сотні разів вище, ніж у сільській місцевості. Концентрація свинцю повітря великих міст досягає 30—35 мг/м<sup>3</sup>, а бенз(а)пірена у місцях інтенсивного руху автотранспорту може перевищувати 10 мг/100 м<sup>3</sup>. Основні шкідливі промислові викиди в атмосферу Землі становлять (млн. т на рік) [213]: оксид вуглецю – до 400, оксиди сірки – до 190–200, оксиди азоту – до 90, продукти неповного згорання органічних палив – до 120, тверді - До 120-130 (2 = 920-940).

Забруднення атмосфери, води та ґрунту негативно впливає на умови проживання всього живого на Землі, веде до порушення екологічної рівноваги в природі і є найважливішою соціально-економічною проблемою людства. Основними споживачами викопного палива, а отже, і головними джерелами забруднення повітряного басейну є енергетика, промислові підприємства та транспорт. Розвиток автомобільного транспорту, особливо інтенсивний з 1950-х років (у період появи дешевої нафти), різко змінив загальну картину забруднення довкілля. Якщо в середині 50-х років переважна частка забруднення повітряного басейну припадала на промислові підприємства та побутове використання палива, то в даний час основні джерела викидів шкідливих речовин та їх концентрації є двигуни внутрішнього згорання, промислові виробництва, електростанції та інші промислові схоронення останків виробництв. Таким чином, роль автомобільного транспорту як головного джерела забруднення атмосфери зростає. У середньому один вантажний автомобіль викидає на рік більше 3 т шкідливих речовин, частка автомобільного транспорту в забрудненні навколишнього середовища в ряді міст становить 30-40%, а у великих-до 60%. Ще більша частка автомобільного транспорту у забрудненні атмосферного повітря у найбільших містах світу, становлячи за окремими компонентами викидів. Особливу небезпеку серед

токсичних речовин у відпрацьованих газах становлять канцерогенні поліциклічні вуглеводні і найбільш активний бенз(а)пірен, а також сажа. Сажеві частинки канцерогенні за своєю природою, сажа— хороший адсорбент для бенз(а)пірена. Концентрація з останнього в частках сажі в 3-4 рази вище, ніж у відпрацьованих газах. Перехід від одного двигуна до іншого кардинально не вирішує проблему: дизель, маючи задовільні. Показники з викидів багатьох токсичних компонентів, викидає більше оксидів азоту і сажі, ніж карбюраторний двигун. Необхідно враховувати вартість двигуна. Так, по ККД та викидам шкідливих речовин перспективним є двигун Стерлінга. Крім того, він може працювати на паливах найгіршої якості в порівнянні з бензином і дизельним паливом, але значно дорожчий за бензиновий і дизельний двигун.

Застосування малотоксичного двигуна Стерлінга на автомобілі ускладнене збільшенням маси двигуна на одиницю потужності порівняно з бензиновим та дизельним у 3,5 та 2,5 рази відповідно, поруч невирішених конструктивних труднощів у його створенні та забезпеченні надійної роботи, а також високою вартістю. Певною мірою цими ж вадами має дизельний двигун по відношенню до карбюраторного. Питома металомісткість сучасних вітчизняних дизелів становить 4,9-6,3 кг/кВт потужності, а карбюраторні - 3,7-4,5 кг/кВт. З урахуванням більш високої складності та трудомісткості виготовлення дизельного двигуна вартість його на 50—60% вище вартості карбюраторного (рівної потужності). Літрова потужність дизельних двигунів на 35—40% менше карбюраторних. Питомі витрати на технічне обслуговування та поточний ремонт дизеля вище, ніж у двигуна на 15-20%. За рівнем шуму розглянуті вище двигуни можна розташувати в наступний ряд: двигун Стерлінга < карбюраторний < дизельний < газотурбінний .

Екологічна чистота автомобіля може бути забезпечена при вдосконаленні конструкції традиційних двигунів внутрішнього згоряння, поліпшення процесу згоряння та інших заходів, що здійснюються в процесі виготовлення та експлуатації автомобіля. Зниження негативного впливу автомобільного транспорту на довкілля можливе при використанні альтернативних палив, які в процесі

згоряння двигуна дають менше шкідливих викидів та нейтралізаторів відпрацьованих газів.

У світовій практиці найбільш поширене використання нейтралізаторів, що встановлюються у випускній системі двигуна.

Дизельний автомобіль за сумою наведених витрат на однакові пробіг та роботу завдає екологічної шкоди в 1,7 разів більше, ніж бензиновий автомобіль. Цим уточнюються результати за яким використання 1 т дизельного палива завдає збитків у 2,3 рази більше ніж 1 т бензину. Але поряд із зменшенням викидів СО та СН, що є позитивним фактором дизелізації автомобільного транспорту, використання дизельних двигунів веде до збільшення викиду оксидів азоту та сажі. Знизити їх викиди можна при використанні газодизельного процесу, що дозволяє зменшити викиди оксиду азоту приблизно -1,5 рази і сажі - в 5 разів. Разом з тим необхідне здійснення робіт з нейтралізації відпрацьованих газів дизельних автомобілів та уловлювання твердих частинок сажі.

При комплексному підході до широкомасштабного виробництва альтернативних палив і насамперед синтетичних, одержуваних під час переробки вугілля, сланців та бітумінозних пісків, необхідно зупинитися на таких основних аспектах. Організація виробництва альтернативних палив пов'язана не лише з вирішенням складних технічних завдань, але й із різноманітними проблемами економічного, соціального та екологічного характеру. Економічній та екологічній стороні проблеми приділено достатньо уваги. Соціальні аспекти проблеми – це насамперед залучення додаткових трудових ресурсів, що зумовлено будівництвом гірничодобувних та переробних підприємств, створення необхідної інфраструктури промислового та соціально-побутового характеру, вибір майданчиків для будівництва підприємств та населених пунктів з урахуванням забезпечення нормальних умов проживання будівельників та експлуатаційників за екологічними факторами. Соціальні проблеми тісно замикаються з екологічними - споживання води та скидання стічних вод, викиди пилу при гірських розробках та переробці сировини. У міру концентрації виробничих потужностей з видобутку та

переробки альтернативних видів сировини вони з регіональних екологічних проблем можуть перерости у глобальні соціально-екологічні. Наприклад, забруднення та підвищення температури відкритих водойм, зокрема, річок, до рівня, що становить небезпеку для мешканців; утворення щільних пилових хмар, що поширюються на десятки та сотні кілометрів від джерел викиду; суттєві порушення природного ландшафту.

У зв'язку з відсутністю реальних інженерних опрацювань з виробництва синтетичних палив з вугілля та інших нетрадиційних ресурсів оцінити досить точно вплив соціально-економічних факторів на технологію їх виробництва та застосування важко. Разом з тим наявні розрізнені дані дозволяють виявити загальні тенденції, що характеризують порівняльну економічну та соціально-екологічну ефективність виробництва альтернативних палив з різних видів сировини. Так, за мінімальними оцінками, капітальні вкладення отримання синтетичної нафти з вугілля, сланців і природних бітумів з подальшою її переробкою в моторні палива в 3—4 разу перевищують капітальні вкладення переробку звичайної нафти. Це викликає необхідність залучення додаткової робочої сили, створення додаткових потужностей з виробництва обладнання в еквівалентному (або близькому) співвідношенні вартості будівництва. За даними Інституту газової технології США, виробництво 125 млн. т на рік синтетичних палив з вугілля, сланців та природних бітумів вимагатиме понад 90 млрд. дол. капітальних вкладень. Для забезпечення цієї програми знадобилося б використання понад 25% наявних потужностей промисловості США з виробництва насосно-компресорного та масотеплообмінного обладнання, а також створення двох нових індустріальних центрів кожен із населенням по 1 млн. осіб.

Одним із основних факторів, що стримують впровадження промислової технології переробки сланців у США, запаси яких у багато разів перевищують запаси нафти, є витрати на охорону навколишнього середовища. Наприклад, витрати на отримання сланцевої нафти становлять 25-37 дол/м<sup>3</sup>, а з урахуванням витрат на охорону навколишнього середовища вони збільшуються до 75-94 дол/м<sup>3</sup>, тобто

втричі. Ці засоби використовуються на відновлення природного ландшафту, знешкодження відходів, шламу та пошуки місця для розміщення відпрацьованого сланцю.

Витрата свіжої води на отримання синтетичних рідких продуктів з вугілля різними процесами становить від 4 до 30 м<sup>3</sup>/т, а синтетичної нафти зі сланців — 2,2 м<sup>3</sup>/т, що у кілька разів вище за витрату свіжої води при переробці нафти, що становить близько 1 м<sup>3</sup> / Т . Кількість стічних вод під час переробки вугілля більш ніж удвічі перевищує кількість стоків, що утворюються під час переробки нафти— 1,57 і 0,75 м<sup>3</sup>/т відповідно.

# РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

## 5.1 Вступ

Охорона праці представляє собою систему правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності. (Закон України "Про охорону праці" № 2694-ХІІ від 14.10.1992).

Сукупність чинників виробничого середовища і трудового процесу, які впливають на здоров'я і працездатність людини під час виконання нею трудових обов'язків, визначають як умови праці.

## 5.2 Аналіз умов праці

Умови праці – це сукупність чинників виробничого середовища та трудового процесу, які впливають на здоров'я та працездатність людини в процесі її професійної діяльності. На підприємстві повинно бути створено виробниче середовище, яке необхідно для якісної та здорової праці. До виробничого середовища слід віднести фізичні та людські фактори. Фізичні фактори це фізичні параметри умов праці: температурний режим у виробничому приміщенні, вологість, шум, вібрація, забруднення, запиленість, різні види випромінювань та ін. Фізичні фактори повинні контролюватися та підтримуватися на рівні, який необхідний для якісної праці та збереження здоров'я працівників.

Робоче місце — це зона трудової діяльності робітника, або групи робітників, оснащена всім необхідним для успішного здійснення роботи.

Водночас це первинна ланка виробничої структури підприємства, яка може функціонувати відносно самостійно.

Організація робочого місця — це система заходів щодо його планування, оснащення засобами і предметами праці, розміщення в певному порядку,

обслуговування й атестації.

Планування робочого місця передбачає раціональне розміщення у просторі матеріальних елементів виробництва, зокрема устаткування, технологічного та організаційного оснащення, а також робітника. Робоче місце має робочу, основну і допоміжну зони. В основній зоні, яка обмежена досяжністю рук людини в горизонтальній і вертикальній площинах, розміщуються засоби праці, що постійно використовуються в роботі. У допоміжній зоні розміщуються предмети, котрі застосовуються рідко.

Велике значення має раціональне технологічне й організаційне оснащення робочих місць, що передбачає забезпечення їх основним технологічним устаткуванням, технологічним і організаційним оснащенням (інструментом, пристроями, допоміжними матеріалами, запасними частинами та устаткуванням для їх зберігання і розміщення, а також засобами сигналізації, освітлювальною апаратурою, робочими меблями, тарою тощо).

Лабораторія, в якій проводяться всі роботи, знаходиться на другому поверсі Кафедри хімії і хімічної технології.

Розміри хімічної лабораторії:  $L = 8$  м – довжина приміщення;  $B = 5$  м – ширина приміщення, висота  $h = 3$  м.  $S = 40$  м<sup>2</sup> – площа приміщення, загальна площа столів, шаф, приладів  $S_{\text{п}} = 19$  м<sup>2</sup>, а корисна площа  $S = S' - S_{\text{п}} = 21$  м<sup>2</sup>.

Об'єм приміщення становить  $V = Sh = 63$  м<sup>3</sup>.

В даній лабораторії знаходиться 3 робочих місця, а отже на кожного працівника: площа – 13,3 м<sup>2</sup>; висота – 3 м.

Об'єм виробничого приміщення на одного працівника має становити не менше як 15 м<sup>3</sup>, а площа — 4,6 м<sup>2</sup>. Отже, розраховані показники повністю задовольняють нормативну документацію.

#### *Мікроклімат виробничого приміщення*

Мікроклімат (метеорологічні умови) виробничого середовища суттєво впливає на стан організму працівника, його працездатність протягом робочого дня, зміни.



В процесі трудової діяльності людина перебуває у тепловій взаємодії з виробничим середовищем.

За оптимальних мікрокліматичних умов в організмі працівника, завдяки терморегуляції, підтримується постійна температура тіла (36,6 °C). Кількість тепла, що утворюється в організмі, залежить від фізичного навантаження працівника, а рівень тепловіддачі — від мікрокліматичних умов виробничого середовища. Віддача тепла здійснюється за допомогою випромінювання та випаровування вологи з поверхні шкіри. Чим нижча температура повітря і більша швидкість його руху, тим більше тепла віддається організмом. При високій температурі повітря значна частина тепла втрачається випаровуванням. Разом з потом організм втрачає воду, вітаміни, мінеральні солі. Таким чином, внаслідок зневоднювання, порушується обмін речовин. Тому працівники «гарячих» цехів повинні забезпечуватись газованою підсоленою водою.

Вологість повітря істотно впливає на самопочуття та працездатність. Через високу вологість зменшується віддача тепла за допомогою випаровування. Зниження вологості покращує процес тепловіддачі. Однак, і надто низька вологість викликає висихання слизових оболонок дихальних шляхів. Для забезпечення допустимих параметрів мікроклімату на виробництві впроваджується механізація важких робіт, обов'язкова наявність припливно-витяжної вентиляції з механічним спонуканням, а також додатково, кондиціонування повітря. У відповідності до ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень», фізіологічно оптимальна відносна вологість становить 40–60%, допустиме значення не більше 75%.

Від швидкості руху повітря у виробничому приміщенні залежить тепловіддача з поверхні шкіри. У жарких виробничих приміщеннях при температурі повітря +35 °C рух повітря сприяє збільшенню віддачі тепла організмом. Підвищення швидкості повітря при низьких температурах викликає його переохолодження. Різкі коливання температури в приміщенні, яке продувається холодним повітрям (протягом), значно порушують терморегуляцію організму і можуть викликати простудні захворювання. Можливості організму

приспосовуватись до метеорологічних умов значні, однак не безмежні.

Верхньою межею терморегуляції людини, що знаходиться у стані спокою, прийнято вважати 30–31 °С при відносній вологості 85% або 40 °С при відносній вологості 30%. При виконанні важкої фізичної праці ця межа значно нижча, рівновага (комфортні умови) зберігається при температурі повітря 12–14 °С.

Завдання роботодавця, для збереження здоров'я працюючих, створити на робочому місці оптимальні, або допустимі мікрокліматичні умови.

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

Допустимі мікрокліматичні умови — комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину можуть викликати дискомфортні відчуття та зміни теплового стану організму, однак вони швидко минають і нормалізуються за рахунок напруження механізмів терморегуляції в межах фізіологічних пристосувальних можливостей.

Мікрокліматичні умови виробничого середовища залежать від таких факторів: особливостей технологічного процесу, видів обладнання, клімату, сезону або періоду року, числа працівників, опалення та вентиляції, розмірів і стану виробничого приміщення (теплоізоляція та ін.) та інших. Параметри мікроклімату:

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

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

#### Таблиця 5.1

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

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	не більше 0,1
Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27°С	0,1	0,3-0,1
Існуючі умови на робочому місці	21-22		49		0,1	

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

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

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. В табл. 4.1 наведені оптимальні, допустимі та існуючі умови праці.

#### *Шкідливі речовини в повітрі робочої зони*

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

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

Під час виконання роботи використовувалися наступні шкідливі речовини: моторні оливи.

Моторні оливи - густі, темного кольору рідини, з густиною 850 – 950 кг/м<sup>3</sup>. Гранично допустима концентрація парів моторної оливи в повітрі робочої зони – 300 мг/м<sup>3</sup>. Клас небезпеки моторної оливи - III – помірно небезпечні. Для моторних оливо характерний токсичний вплив на організм .[53]

## Освітлення

Освітленням називають використання світлової енергії сонця і штучних джерел світла для забезпечення зорового сприйняття довкілля. Освітлення дає сприятливий психофізіологічний ефект, впливає на працездатність людини і на безпеку праці. Раціональне освітлення в цехах промислових підприємств є показником естетики виробництва й високого рівня культури праці. Освітлення є важливим стимулятором організму людини, і тому недостатній рівень його підвищує втому зорового аналізатора у процесі виконання роботи, чим сприяє травматизму.

В умовах виробництва застосовують природне, штучне і комбіноване.

Природне освітлення зумовлюють прямі сонячні промені й дифузне світло небосхилу. Природне освітлення поділяється на: бокове (одно – або двостороннє), що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішніх стінах; верхнє – через ліхтарі та отвори в дахах і перекриттях; комбіноване – поєднання верхнього та бокового освітлення.

Штучне освітлення може бути загальним та комбінованим. Загальним називають освітлення, при якому світильники розміщуються у верхній зоні приміщення (не нижче 2,5 м над підлогою) рівномірно (загальне рівномірне освітлення) або з урахуванням розташування робочих місць (загальне локалізоване освітлення).

Комбіноване освітлення складається із загального та місцевого. Його доцільно застосовувати при роботах з високої точності, а також, якщо необхідно створити певний або змінний в процесі роботи напрямок світла. Для місцевого освітлення робочих місць слід використовувати світильники з непросвічуючими відбивачами. Світильники повинні розташовуватися так, щоб їх елементи, які світяться, не влучали в поле зору працюючих на освітленому робочому місці і на інших робочих

місцях. Застосування лише місцевого освітлення не допускається з огляду на небезпеку виробничого травматизму та професійних захворювань.

Норми освітлення залежать від параметрів, які передбачено роботою. Відстань від очей до предмета праці повинна бути визначена в кожному окремому випадку. Що менше відношення діаметра деталі до відстані від очей, то інтенсивнішим повинно бути освітлення. При цьому необхідно урахувати й здатність поверхні відбивати світло. Спектр джерел світла повинен максимально наближатися до спектра сонячного випромінювання. Важливо також захистити очі робітники від сліпучого світла. Усі системи освітлення повинні забезпечувати правильне сприйняття відтінків світла, аби в робочих приміщеннях було рівномірне освітлення. Тому слід подбати про загальне та місцеве. Освітлювальні пристрої мають забезпечувати гігієнічні вимоги: освітлення, якого було б достатньо для виконання певної роботи без напруження зору; рівномірність освітлення, без тіней, у межах робочої поверхні, рівень освітлення проходів; захист очей від блиску; виконання вимог безпеки (шляхом обладнання в окремих випадках аварійного освітлення).

Хімічна лабораторія Національного авіаційного університету в якій проводилися роботи має комбіноване освітлення, що складає близько 320 лк. Освітлення забезпечується вікнами в кількості 2 шт. та 10 світильниками (40 шт. люміноцентних ламп типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips), що знаходяться на стелі. Також присутнє додаткове освітлення у витяжних шафах (2 лампи типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips)

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

## Шум

Виробничий шум - це сукупність несприятливих звуків, що передаються на людину і викликають неприємні суб'єктивні відчуття, знижують працездатність та, в окремих випадках, порушення стану здоров'я.

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа та компресор. Рівень звукового тиску в джерелі становить 80 та 100 дБА відповідно. Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (для наукової діяльності) - 50 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

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

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

#### *Небезпека ураження електричним струмом*

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

Причинами, які викликають ураження людей електричним струмом, можуть бути такі: випадковий дотик або небезпечне наближення до струмопровідних частин, які перебувають під напругою; ураження полум'ям електричної дуги, яка виникає іноді при розриві ланцюга струму, коротких замикань та ін.; дотик до конструктивних не струмопровідних металевих частин електроустаткування, які зазвичай не знаходяться під напругою; але виявилися під напругою внаслідок пошкодження ізоляції струмопровідних частин.

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

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

## Пожежна безпека

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

Всі лабораторії повинні відповідати вимогам пожежної безпеки по (ДСТУ 3789-98) та мати засоби пожежогасіння по (ДСТУ 4041-2001).

У приміщенні в якому я проводив експерименти (хімічній лабораторії), зберігалася велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин (ізооктан, олива), тому вона відноситься до категорії В – пожежонебезпечних виробництв.

У моєму виробничому приміщенні знаходився:

- вогнегасник ОУ-5 (ДСТУ 3675-98) – 1 шт.;

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941-87.

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



Рис. 5.1. План евакуації у випадку пожежі

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

### **5.3 Розрахункова частина**

*Перевірочний розрахунок штучного освітлення виробничого приміщення.*

Природне і штучне освітлення в приміщеннях регулюється нормами СНиП II-4-79 в залежності від характеристики зорової роботи, найменшого розміру об’єкта розрізнення, розряду зорової роботи (I–VIII), системи освітлення, характеристики фону, контрасту об’єкта розрізнення з фоном.

В промислових підприємствах штучне освітлення здійснюють штучними джерелами світла. Упровадження нових технологічних процесів, які потребують напруження зору, подальший розвиток компактності забудови, масове застосування блоків промислових споруд неминуче пов’язане з посиленням ролі штучного освітлення, що у ряді випадків залишається єдиним (безвіконні промислові будинки і споруди) або доповнює недостатнє природне освітлення у віддалених від світлопрорізів зонах приміщення (у безліхтарних і багатопверхових будинках). На цей час розроблені освітлювальні установки (ОУ), які за яскравістю, характером, спектром випромінюваного світла наближаються до природного спектра, що дає змогу доповнювати штучним «денним» світлом недостатність природного світла. Однак використання штучного освітлення пов’язане з витратами енергії, труднощами його монтажу, високою вартістю і потребує постійного нагляду за експлуатацією ОУ.

За функціональним призначенням штучне освітлення поділяється на робоче, аварійне, евакуаційне, охоронне і чергове.

За способом розташування джерел світла – на загальне, місцеве і комбіноване.

До джерел штучного освітлення належать лампи розжарювання газорозрядні лампи.

Штучне освітлення має створювати достатню освітленість на робочих місцях. Норми передбачають найменшу необхідну освітленість робочих поверхонь



виробничих приміщень  $E_{min}$ , лк, виходячи з умов зорової роботи. Норми носять загальний, міжгалузевий характер.

На їх основі з урахуванням зорової роботи розробляються галузеві норми для різних видів промисловості (електронної, текстильної, машинобудівної та ін.). Норми ділять зорові роботи на розряди та підрозряди з урахуванням найменшого розміру об'єкта розрізнення, значень контрасту об'єкта розрізнення з фоном та характеристик фону [54].

Для робіт розрядів I–V норми освітленості встановлюються залежновід системи загального чи комбінованого освітлення. Для інших розрядів (Vв–VIIIв – робота, яка не потребує надзвичайної точності) нормується освітленість тільки системи загального освітлення. Місцеве освітлення при таких роботах є недоцільним або неможливим (робота зі світними матеріалами, виробами в гарячих цехах, періодичне чи постійне спостереження за ходом виробничого процесу, робота на складах). Норми й якісні характеристики штучного освітлення стосуються установок із газорозрядними джерелами світла. У випадках застосування ламп розжарювання встановлюються знижені значення освітленості. Слід зазначити, що в ряді випадків СНиП передбачає як підвищення, так і зниження норм освітленості залежно від характеру роботи. Освітленість підвищується не більш ніж на один ступінь при безупинній зоровій роботі, підвищеній небезпеці травматизму, високих вимогах до продукції, що виготовляється, за відсутності абонедостатності природного освітлення. Знижується освітленість при короткочасному перебуванні людей у приміщеннях і наявності устаткування, яке не потребує постійного нагляду.

Поряд із нормуванням якісного показника  $E_{min}$  нормуються й якісні показники штучного освітлення:

- показник засліпленості Р (від 20 до 60%);
- коефіцієнт пульсації освітленості  $K_p$  (від 10 до 20%);
- показник дискомфорту М (тільки для громадських будівель) (від 25 до 90%).

Розрахунок штучного освітлення в приміщеннях можна проводити такими

чотирма методами: крапковим, методом питомої потужності (за таблицями питомої потужності), графічним і методом коефіцієнта використання світлового потоку.

### *Розв'язок*

Для освітлення хімічної лабораторії:  $L = 8$  м – довжина приміщення;  $B = 5$  м – ширина приміщення, висота  $h = 3$  м.  $S = 40$  м<sup>2</sup> – площа приміщення використовуються 8 світильників рastroвих накладних з чотирьома люмінесцентними лампами типу ЛБ-40. Коефіцієнти відбиття світлового потоку від стелі, стін і підлоги відповідно рівні  $\rho_c = 70\%$ ,  $\rho_{ст} = 50\%$ ,  $\rho = 10\%$ . Затінення робочих місць немає. Висота зв'язу світильника  $h_c = 0$ , висота робочої поверхні над рівнем підлоги  $h_p = 0,8$  м.

Знайдемо нормативну величину освітленості для лабораторій хімії і препарататорських  $E_n = 300$  лк.

При перевірці відповідності освітленості в приміщенні нормативному рівню, коли відома кількість світильників, ламп, їх тип і потужність, фактичну освітленість в приміщенні визначаємо за формулою:

$$E_{\Phi} = \frac{N \cdot F \cdot n \cdot \eta}{S \cdot z \cdot k_3}, \text{ лк}$$

де  $N = 8$  – число світильників, шт;

$F = 3120$  лм – світловий потік лампи (для люмінесцентних ламп ЛБ);

$n = 4$  – число ламп в світильнику;

$S$  – площа освітлюваного приміщення;

$z = 1,1$  – коефіцієнт нерівномірності освітлення для люмінесцентних ламп (відношення  $E_{cp} / E_{мин}$ );

$k_3$  – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості через забруднення і старіння лампи, значення  $k_3 = 1,8$ .

$\eta$  – коефіцієнт використання освітлювальної установки.

Для визначення  $\eta$  необхідно знати тип світильника, індекс приміщення і коефіцієнта відбиття світлового потоку від стелі стін і підлоги. Так як тип світильника і коефіцієнти відображення світлового потоку відомі, то для знаходження  $\eta$  необхідно визначити значення індексу приміщення  $i$ .

Індекс приміщення і визначається рівнянням:

$$i = \frac{A \cdot B}{h_{\text{п}} \cdot (A+B)}$$

де А і В – відповідно довжина і ширина приміщення в м,

$h_{\text{п}}$  – висота від робочої поверхні до світильника, визначається висотою приміщення (Н, м) і висотою умовної робочої поверхні ( $h_{\text{р}} = 0,8$  м) по формулі:

$$h_{\text{п}} = H - h_{\text{с}} - h_{\text{р}} = 3 - 0 - 0.8 = 2,2\text{м}$$

$$i = \frac{8 \cdot 5}{2,2 \cdot (8+5)} = 1,399$$

Визначаємо коефіцієнт використання освітлювальної установки, який виявляється рівним 55%. Підставляємо всі знайдені величини в формулу для  $E_{\phi}$ :

$$E_{\phi} = \frac{8 \cdot 3120 \cdot 4 \cdot 0,55}{40 \cdot 1,1 \cdot 1,8} = 693,3 \text{ лк.}$$

Отже,  $E_{\phi} > E_{\text{н}}$ .

## **Висновки до розділу 5.**

1. Важливим фактором робочого середовища для приміщень з робочими місцями для працівників є природне та штучне освітлення. Рациональне освітлення робочого місця є одним із найважливіших чинників, що впливають на ефективність трудової діяльності людини, травматизм і фахові захворювання. Правильно організоване освітлення створює сприятливі умови праці, підвищує працездатність і продуктивність праці.

2. У роботі виконано перевірочний розрахунок штучного освітлення для лабораторії Кафедри хімії і хімічної технології НАУ. Визначено, що встановленої кількості вистачає для нормованого функціонування робітників та студентів.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. — М.: МГУ, 2007. — 336 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с.
3. Zhang Ch., Li J., Liu E. et al. Synthesis of hollow carbon nano-onions and their use for electrochemical hydrogen storage // Carbon. — 2012. — V. 50, No 10. — P. 3513–3521.
4. Delgado J.L., Herranz M.A., Martí N. The nano-forms of carbon // J. Mater. Chem. — 2008. — No 18. — P. 1417–1426.
5. McDonough J.K., Gogotsi Yu. Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications // Interface. — 2013. — V. 2, No 3. — P. 61–67.
6. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008. — 544 с.
7. Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. — М.: Красанд, 2008. — 256 с.
8. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах // Химия и технология топлив и масел. — 2002. — № 4. — С. 41–43.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. — 424 с.
10. Röntgen W.C. Über die constitution des flüssigen wassers // Ann. d. Phys. u. Chem. N.F. — 1891. — V. XLV. — P. 91–97.
11. Bernal J. D., Fowler R. H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. of Chem. Phys. . — 1933. — V. 1. — P. 515—548.

12. Chaplin M.F. A proposal for the structuring of water // *Biophys. Chem.* – 2000. – V. 83, No 3. – P. 211–221.
13. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы . – М.: Химия, 1990. – 224 с.
14. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
15. Turing A. M.. The Chemical Basis of Morphogenesis // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences.* – 1952. – V. 237, No. 641. – P. 37–72.
16. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В., Бабстоны – стабильные газовые микропузырьки в сильно разбавленных растворах электролитов // *ЖЭТФ.* – 1992. – Т. 101, Вып. 2. – С. 512–527
17. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. Экранировка сильнозаряженных макрочастиц в жидких растворах электролитов // *ЖЭТФ.* – 2003. – Т. 123. – С. 828–845.
18. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V. et al. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 222 – P. 343–348.
19. Bates K.R., Scuseria G.E. Why are buckyonions round? *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling.* // *Theor. Chim. Acta.* 1998.V. 99. P. 29 - 33.
20. McDonough John K., Gogotsi Yu. Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications. // *The Electrochemical Society Interface.* . 2013. P. 60 – 66.
21. Wang M.-S., Golberg D., Bando Y. Carbon “onions” as point electron sources // *ACS Nano.* 2010. № 4. P. 4396 - 4402.
22. Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. № 4. P. 3172–3196.
23. Han F.-D., Yao B., Bai Y.-J. Preparation of carbon nano-onions and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V.

115. P. 8923–8927.

24. Gu W., Peters N., Yushin G., Functionalized carbon onions, detonation nanodiamond and mesoporous carbon as cathodes in Li-ion electrochemical energy storage devices. // Carbon C. 2013. V. 53. P. 292–301.

25. Tomita S., Fujii M., Hayashi S. Optical extinction properties of carbon onions prepared from diamond nanoparticles. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 53.

26. Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V.V. et al. The catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2002. V. 41. P. 1885–1888.