

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет

**В. В. Ткачук,
О. Ю. Повстяной**

**Механізми підвищення екологічності
моторних палив**

Монографія

Луцьк
Луцький НТУ
2022

УДК 665.733 (066)

Т 48

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Луцького національного технічного університету
(протокол № 11 від 30 червня 2022 р.)*

Рецензенти:

Букетов А. В., д-р тех. наук, професор, завідувач кафедри транспортних технологій та механічної інженерії, Херсонська державна морська академія;

Берарді Е., PhD, доцент факультету фізики, Політехнічний університет м. Барі (Італія);

Онисько О. Р., д-р тех. наук, професор кафедри комп'ютеризованого машинобудування, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу.

Ткачук В. В.

Т 48 Механізми підвищення екологічності моторних палив [Текст] : монографія / Валентина Віталіївна Ткачук, Олександр Юрійович Повстяной. – Луцьк : Луцький НТУ, 2022. – 220 с.

ISBN 978-617-672-258-8

В монографії надано характеристику асортименту біокомпонентів, що використовуються під час виробництва палив. Окреслено роль основних факторів формування якості моторних палив. Значну увагу приділено обґрунтуванню способів одержання моторних палив із покращеними експлуатаційними властивостями. Визначено перспективні напрями удосконалення якості моторних палив. Проведено комплексні дослідження впливу сировинних матеріалів, видів добавок, їх співвідношення на октанове (цетанове) число, фракційний склад, вміст сірки, ароматичних вуглеводнів палив. Визначено підходи до вибору матеріалів і речовин, необхідних для отримання моторних палив із підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями. Встановлено фізичні основи проходження моторних палив та мастил через пористий матеріал. Доведено, що вони керують рухом в'язких рідин в звичайних вільних каналах, і виражаються рівнянням класичної гідродинаміки Стокс-Нав'є. Для забезпечення мінімальних втрат перепаду тисків у фільтрованому середовищі проникливість ППМ повинна бути максимально можливою за заданої тонкості фільтрування мастил та палив.

Монографія призначена для здобувачів вищої освіти, для науковців, інженерно-технічних та інших працівників нафтогазової галузі та галузей, де використовують товарні нафтопродукти.

УДК 665.733 (066)

ISBN 978-617-672-258-8

© Ткачук В. В., Повстяной О. Ю., 2022

© Луцький НТУ, 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ	9
1.1. Стан та перспективи розвитку ринку моторних палив в Україні та світі	9
1.2. Властивості моторних палив та чинники, що їх визначають	20
1.3. Особливості застосування біокомпонентів та присадок у складі моторних палив	37
1.4. Шляхи підвищення якості моторних палив	48
<i>Література до розділу 1</i>	56
РОЗДІЛ 2. ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ БЕНЗИНІВ З БІОКОМПОНЕНТАМИ	71
2.1. Дослідження експлуатаційних властивостей бензинів з біокомпонентами	71
2.1.1. Експлуатаційні властивості палив з біокомпонентами на основі прямогонних бензинів	71
2.1.2. Експлуатаційні властивості бензинів, що одержані за допомогою високооктанових біокомпонентів	79
2.1.3. Вплив багатofункціональних присадок на високооктанові бензини А-92 та А-95 з біокомпонентами	91
2.2. Оптимізація складу високооктанових бензинів із біокомпонентами	96
<i>Література до розділу 2</i>	105
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ З БІОКОМПОНЕНТАМИ	107
3.1. Вплив естерів ріпакової олії на фізико-хімічні властивості дизельного палива	107

3.2. Одержання зимових сортів дизельних палив з біокомпонентами	114
3.3. Підвищення цетанового числа дизельних палив з додаванням промоторів займання	120
3.4. Вплив присадок на якість дизельного палива з біокомпонентами	124
3.5. Оптимізація складу дизельних палив із біокомпонентами та функціональними присадками	131
<i>Література до розділу 3</i>	143

РОЗДІЛ 4. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Аналіз проблеми створення та використання пористих проникних матеріалів на сучасному етапі	144
4.2. Основні властивості ППМ. Параметри ефективності ППМ	150
4.2.1. Структурні властивості ППМ	150
4.2.2. Фізико-механічні, проникливі та фільтруючі властивості ППМ. Параметри ефективності ППМ	154
4.3. Аналіз наявних математичних моделей процесів фільтрування ППМ	157
4.4. Пористість як основний показник, що визначає фільтрувальну здатність ППМ	161
<i>Література до розділу 4</i>	165

РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1. Теоретичні передумови та фізичні основи проходження рідини через пористий матеріал	168
5.1.1. Рівняння нерозривності при русі рідини в недеформованому пористому середовищі	171
5.1.2. Залежність проникності від структурних особливостей ППМ	173

5.2. Дослідження проникності ППМ експериментальним шляхом ...	174
5.3. Дослідження проникності ППМ методами моделювання	182
5.3.1. Моделювання проходження рідини через ППМ різної пористості	182
5.3.2. Моделювання проходження повітря через ППМ різної пористості	191
5.3.3. Моделювання проходження газу через ППМ різної пористості	198
5.3.4. Моделювання комплексного визначення проникливості ППМ	205
5.4. Визначення границі міцності ППМ методами моделювання	207
<i>Література до розділу 5</i>	214
ВИСНОВКИ	218

ВСТУП

Стрімкий розвиток науки та техніки вимагає постійного покращення екологічної ситуації довкілля. Основними джерелами забруднення повітря є транспортні засоби з двигунами внутрішнього згорання. За даними досліджень, основна частка токсичних викидів припадає на режим холостого ходу двигуна та режим постійного навантаження.

В умовах підвищення вимог до палива, в т.ч. вимоги щодо їх впливу на навколишнє середовище, питання якості палива набувають все більшого значення та важливості.

Екологічність та чистота палив, що використовуються у двигунах внутрішнього згорання автомобілів, є глобальною проблемою людства, вирішенню якої приділяється значна увага як провідних вчених та практиків нафтопереробної промисловості, так і міжнародних організацій із охорони довкілля. Розвиток соціальної та економічної сфери країни залежить від її енергетичного балансу. На сьогодні та в найближчій перспективі обсяг споживання нафтопродуктів у світі залишатиметься високим. У 2022 р. очікується зростання загальної світової потреби у нафті до рівня 102,8 млн барр/добу, або на 6,4 % порівняно з 2016 р.

Для задоволення потреб України в моторних паливах необхідно переробляти 15–16 млн т нафти на рік. Щорічно автомобілями України використовується близько 9–10 млн т моторного палива, значна частка якого ввозиться з-за кордону. Обсяги імпорту дизельного палива в Україну в 4 рази більші, ніж бензину.

Поступальний розвиток промисловості і постійне збільшення кількості транспортних засобів потребує якісних моторних палив. Тому виробництво палив нафтового походження, які б відповідали підвищеним вимогам до показників екологічних властивостей, постійно зростає.

З іншого боку, сучасне ресурсозберігаюче виробництво визначається потребою у створенні нових та вдосконаленні наявних методів отримання пористих проникливих матеріалів для очищення прогресивними

технологіями моторних мастил. Як свідчить вітчизняний та світовий досвід останніх десятиріч, прогнозування, оптимізація та моделювання у створенні пористих проникних матеріалів нового покоління для фільтрації моторних олів потребують подальшого вдосконалення теоретичних уявлень та їх втілення як нових методів та алгоритмів, що реалізуються за допомогою сучасних комп'ютерно-інформаційних технологій.

Авторами надано характеристику асортименту біокомпонентів, що використовуються під час виробництва палив. Окреслено роль основних факторів формування якості моторних палив. Значну увагу приділено обґрунтуванню способів одержання моторних палив із покращеними експлуатаційними властивостями. Визначено перспективні напрями удосконалення якості моторних палив.

Проведено комплексні дослідження впливу сировинних матеріалів, видів добавок, їх співвідношення на октанове (цетанове) число, фракційний склад, вміст сірки, ароматичних вуглеводнів палив. Визначено підходи до вибору матеріалів і речовин, необхідних для отримання моторних палив із підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями.

Запропоновано, науково обґрунтовано та доведено ефективність застосування окремих видів біокомпонентів для надання моторним паливам кращих експлуатаційних та екологічних властивостей.

Встановлено фізичні основи проходження моторних палив та мастил через пористий матеріал. Доведено, що вони керують рухом в'язких рідин в звичайних вільних каналах, і виражаються рівнянням класичної гідродинаміки Стокс-Нав'є.

Для забезпечення мінімальних втрат перепаду тисків у фільтрованому середовищі проникливість ППМ повинна бути максимально можливою за заданої тонкості фільтрування мастил та палив.

При моделювання міцності ППМ показано, що чим далі від зони закріплення ППМ діє навантажувальне середовище (моторні палива та мастила), тим більший тиск створюється у ППМ. У нашому випадку

тиск зсередини при проходженні мастил менше діє на ППМ, ніж тиск, прикладений ззовні.

Результати дослідження, які висвітлені у монографії, мають наукову цінність для розвитку промислових підприємств Україна та світу, адже дозволяють знизити викиди шкідливих речовин за рахунок використання біокомпонентів у моторних паливах, нових пористих проникних матеріалів з регульованою пористістю для фільтрування відпрацьованих газів.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

1.1. Стан та перспективи розвитку ринку моторних палив в Україні та світі

Розвиток соціальної та економічної сфери країни залежить від її енергетичного балансу. Розвиток промисловості і постійне збільшення транспорту потребує якісних моторних палив. Тому основним напрямом розвитку світової нафтопереробної промисловості є виробництво моторних палив. Нафтопереробники вбачають головним завданням покращення якості моторних палив, підвищення їх екологічної безпеки та забезпечення природоохоронних заходів на нафтопереробних підприємствах.

Нафтопереробка в Україні сьогодні представлена Кременчуцьким, Херсонським, Лисичанським, Одеським, Надвірнянським і Дрогобицьким НПЗ. На жаль, через ряд об'єктивних і суб'єктивних причин нафтопереробка України пережила занепад, відродження в 2004–2005 роках і подальше зменшення об'єму переробки, аж до припинення роботи всіх заводів, крім Кременчуцького НПЗ (ПАТ «Укртатнафта») [1].

Тому на сьогодні Україна є енергозалежною країною, імпортує величезний об'єм моторних палив. Розглянемо сучасні реалії нафтопереробки та споживання нафтопродуктів на вітчизняному ринку та в світі. На рисунку 1.1 відображено динаміку світової потреби у нафті з прогнозом на 2021 рік [2].

З рис. 1.1 видно, що у 2021 р. очікується зростання загальної світової потреби у нафті до рівня 102,8 млн барр/добу, або на 6,4 % порівняно з 2016 р. Причому близько половини приросту світового попиту на нафтопродукти в 2016 р. було забезпечено споживанням у нафтохімічному секторі. Значну частку потреби у нафті становить вантажний транспорт та авіація. У середньостроковій перспективі є очікування, що нафтохімічна галузь, нарівні з транспортним сектором, стане ключовим джерелом зростання попиту на продукцію нафтопереробки [2, 3].

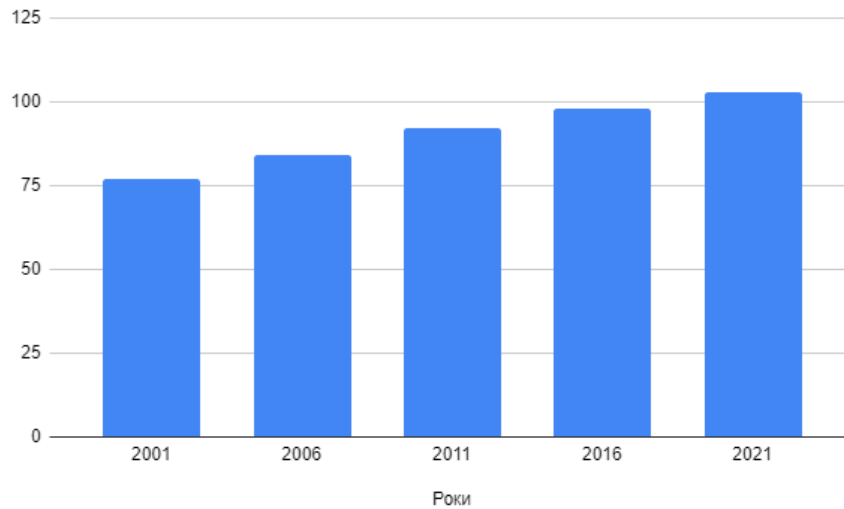


Рис. 1.1. Світова потреба у нафті, млн барр/доб [2]

Одним із основних регуляторів сфери нафтокористування та обігу моторного палива в Україні є ринок готових нафтопродуктів, найважливішим на якому є сектор моторного палива (бензин та дизельне паливо). Саме обіг моторного палива, який формується під прямим впливом номенклатури його ринку, визначає умови виникнення попиту, пропозиції і формування ціни, а отже і економічну доцільність виробництва моторного палива в країні.

Основними факторами, що впливають на виробництво моторного палива в Україні, є:

- 1) низький технологічний рівень переробки і якості продуктів;
- 2) низька маржа нафтопереробки;
- 3) несуттєве фінансування модернізації виробництва;
- 4) сировинна залежність;
- 5) значні обсяги імпорту моторного палива [4, 5].

Вищенаведені фактори свідчать про значне скорочення в Україні обсягів виробництва основних видів моторного палива. Зменшення обсягів виробництва основних видів моторного палива було характерним і для бензину, і для дизельного палива. Нафтопереробний сектор України є імпортозалежним і фактично неконтрольованим з боку держави [6].

Станом на 2019 рік нафтопереробна галузь економіки України характеризується такими негативними тенденціями [3]:

– низьким рівнем використання нафти, як сировини (порівняно з розвинутими країнами світу) та водночас високим рівнем споживання готових нафтопродуктів, що призводить до щорічної втрати близько 1,6 % ВВП держави;

– високим рівнем залежності від імпорتنих нафтопродуктів, що призводить до енергетичної залежності та поглиблення безпекових ризиків держави;

– технологічною відсталістю та низьким рівнем використання наявних переробних потужностей;

– низьким рівнем конкурентоспроможності продукції українських виробників нафтопродуктів на ринку України через нерівні та дискримінаційні економічні умови формування вартості та імпорту нафтопродуктів;

– відсутністю умов сприяння та мотивації розвитку нафтопереробної галузі.

Важливими факторами, що впливають на сучасний розвиток українського ринку нафтопродуктів і, за своєю сутністю, проблемами, що перешкоджають забезпеченню ефективності його функціонування, є:

– низький рівень інвестицій для оновлення техніко-технологічної бази виробництва;

– невизначеність поставок нафти на НПЗ;

– наявність у діях операторів ринку нафтопродуктів антиконкурентних узгоджених дій;

– очікування учасників ринків зростання закупівельних цін на нафту;

– формування цін на нафтопродукти на основі тіньових схем тощо.

Дія вищезазначених факторів не узгоджується із техніко-технологічною базою лідерів світового ринку нафтопродуктів та підходами до формування ними цінової політики, які попри монопольний тип даного ринку, має ринковий характер.

Витоками існування системних проблем функціонування внутрішнього ринку нафтопродуктів в Україні є бездіяльність державних органів щодо розвитку і водночас захисту вітчизняного

товаровиробника, відсутність у товаровиробників за цих умов бажання модернізувати виробництво, розширювати асортимент нафтопродуктів, працювати в напрямку підвищення їх якості, гнучкого керування цінами у разі зміни ринкової кон'юнктури тощо.

Вибір країною масштабів розвитку нафтопереробної промисловості визначається, насамперед, обсягом і динамікою внутрішнього ринку споживання нафтопродуктів, наявністю переробних потужностей, джерел постачання сировини та зовнішніх ринків збуту продуктів нафтопереробки, а також – практичним досвідом видобутку та переробки нафти.

Структура споживання моторних палив в Україні в останні роки свідчить про високі об'єми споживання дизельного палива, що коливаються біля 6000 тис. т щороку та поступове зменшення споживання бензинів (рис. 1.2) [6].



Рис. 1.2. Структура споживання моторних палив в Україні у 2013–2019 рр., тис. т

Адже функціонує лише Кременчуцький НПЗ, глибина переробки нафти на якому сягає понад 80 %. Продукція Кременчуцького НПЗ є відносно якісною, але все ж вона поступається імпортній. Дефіцит вітчизняних нафтопродуктів значною мірою компенсується шляхом імпорту продукції з Білорусі та Литви.

За останні роки значно скоротилась первинна переробка нафти. Якщо у 2013 р. – 3,5 млн т, у 2016 – 2,8 млн тонн, то у 2019 р. – 0,8 млн т (без врахування нафтопереробки Кременчуцького НПЗ) [7].

Частка Шебелинського газопереробного заводу (ГПЗ, Укргазвидобування) у структурі ринку споживання нафтопродуктів в Україні складає 3,8 %: 149 тис. т бензину (виробництво зросло на 13 %), 88 тис. т дизельного пального (3,5 %) та 176 тис. т скрапленого газу (6,8 %).

Кременчуцький НПЗ (ПАТ «Укртатнафта») виробив 751,8 тис. т бензину (виробництво зросло на 8,5 %), 725 тис. т дизельного пального (11 %) та 108,3 тис. т скрапленого газу (17 %). Його частка на українському ринку постачання нафтопродуктів склала близько 15 %.

Високі темпи падіння спостерігаються й у виробництві дизельного пального для автомобільного і залізничного транспорту. У 2013 р. – 1 млн т, у 2016 – 0,63 млн т, у 2019 році – 0,8 млн т. На дизельне припадає 70 % в балансі моторних палив України, залежність від імпорتنих поставок становить майже 90 %. Це говорить про важливість створення диверсифікованої системи поставок, до того ж як шляхом збільшення внутрішнього виробництва, так і максимальної полегшеності імпорتنих поставок [7, 8].

Імпортовані нафтопродукти часто змішують із низькопробними фракціями, різними присадками та сурогатними домішками – і на виході отримується паливо низької якості. За оцінками окремих експертів, собівартість такого пального становить не вище 15 грн/л, але на вітчизняних АЗС воно продається за 25–30 грн/л.

Через такі порушення техніки безпеки та використання вибухонебезпечних домішок і речовин, якими розводили відносно якісне пальне для збільшення його кількості, на деяких нафтобазах та АЗС в останні роки трапилися пожежі, які завдають непоправної шкоди довкіллю.

Для аналізу торговельних потоків досліджуваних моторних палив у світі нами застосовувалась найбільш вживана класифікація товарів для ведення статистики міжнародної торгівлі – Гармонізована система опису та кодування товарів (ГС) [9], засоби ринкового аналізу

Міжнародного торговельного центру [10] та дані Державної служби статистики України [8].

Згідно з ГС, бензини і дизпаливо класифікуються в розділі V «Мінеральні продукти», групі 27 «Палива мінеральні; нафта і продукти її перегонки; бітумінозні речовини; воски мінеральні», товарній позиції 2710 «Нафта або нафтопродукти, одержані з бітумінозних порід (мінералів), крім сирих; продукти, в іншому місці не зазначені, з вмістом 70 мас. % або більше нафти чи нафтопродуктів, одержаних з бітумінозних порід (мінералів), причому ці нафтопродукти є основними складовими частинами продуктів; відпрацьовані нафтопродукти» [9].

Бензини, що є легкими дистилятами, включаються до товарної підпозиції 271012 «Легкі дистиляти та продукти», а дизельне паливо, як середні дистиляти відноситься до товарної підпозиції 271019 «Інші». Ураховуючи зазначене, аналіз торговельних потоків бензинів та дизельного палива в Україні та світі здійснюватимемо за статистичними даними за кодами ГС 2710 12 та 2710 19.

Обсяги світового ринку бензинів та дизельного палива є значними, однак динаміка імпорту цих товарів не є стабільною за останні п'ять років (рис. 1.3) [10].

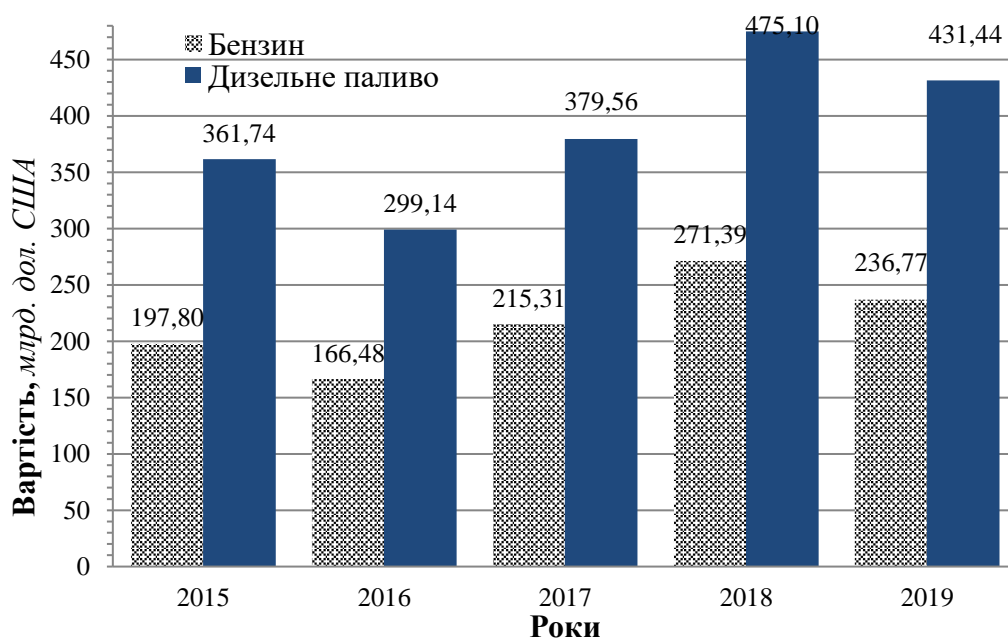


Рис. 1.3. Обсяги імпорту бензинів і дизельного палива у світі за 2015–2019 рр.

У 2019 році обсяги імпорту бензинів і дизельного палива у світі становили 236,77 млрд дол. США і 431,44 млрд дол. США відповідно. Загалом тенденцією є те, що у світі дизельного палива ввозиться у 1,8 раза більше, ніж бензинів.

До десятки країн світу, які за останні п'ять років щорічно ввозять до себе більше 3 % світового імпорту бензинів, входять такі країни як: США, Мексика, Сінгапур, Корея, Нідерланди, ОАЕ, Японія, Індонезія, Канада та Малайзія (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Обсяги імпорту країнами світу бензинів у 2015–2019 рр.

Країни-імпортери	Обсяги імпорту у 2015 році		Обсяги імпорту у 2016 році		Обсяги імпорту у 2017 році		Обсяги імпорту у 2018 році		Обсяги імпорту у 2019 році	
	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %
Усі країни світу	197,80	100,0	166,48	100,0	215,31	100,0	271,39	100,0	236,77	100,0
США	20,46	10,3	18,01	10,8	19,77	9,2	24,59	9,1	25,60	10,8
Мексика	13,41	6,8	11,68	7	14,94	6,9	19,42	7,2	15,63	6,6
Сінгапур	12,73	6,4	9,87	5,9	12,53	5,8	15,52	5,7	13,93	5,9
Корея	11,73	5,9	9,07	5,5	11,12	5,2	15,94	5,9	13,80	5,8
Нідерланди	11,33	5,7	8,81	5,3	11,29	5,2	14,24	5,2	12,17	5,1
ОАЕ	0,66	0,3	1,85	1,1	7,31	3,4	10,55	3,9	11,42	4,8
Японія	11,13	5,6	7,60	4,6	10,26	4,8	13,78	5,1	10,64	4,5
Індонезія	9,17	4,6	6,77	4,1	9,27	4,3	11,07	4,1	9,66	4,1
Канада	7,21	3,6	7,52	4,5	8,30	3,9	11,15	4,1	8,76	3,7
Малайзія	6,27	3,2	4,83	2,9	6,93	3,2	8,60	3,2	7,29	3,1

До країн світу, які за останні п'ять років щорічно ввозять до себе більше 3 % світового імпорту дизельного палива входять такі країни

як: США, Сінгапур, Франція, Німеччина, Великобританія, Нідерланди, Австралія, Бельгія та Китай (табл. 1.2) [10].

Таблиця 1.2

**Обсяги імпорту країнами світу дизельного палива
у 2015–2019 рр.**

Країни-імпортери	Обсяги імпорту у 2015 році		Обсяги імпорту у 2016 році		Обсяги імпорту у 2017 році		Обсяги імпорту у 2018 році		Обсяги імпорту у 2019 році	
	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %	Вартість, млрд. дол. США	Частка від загального імпорту, %
Усі країни світу	361,74	100,0	299,14	100,0	379,56	100,0	475,10	100,0	431,44	100,0
США	30,69	8,5	23,01	7,7	28,12	7,4	36,77	7,7	36,31	8,4
Сінгапур	29,85	8,3	23,23	7,8	34,17	9	38,89	8,2	31,97	7,4
Франція	17,28	4,8	13,53	4,5	15,82	4,2	20,89	4,4	20,17	4,7
Німеччина	13,97	3,9	12,24	4,1	14,19	3,7	17,46	3,7	17,28	4
Великобританія	15,47	4,3	11,80	3,9	13,67	3,6	17,90	3,8	16,49	3,8
Нідерланди	15,12	4,2	14,73	4,9	16,60	4,4	17,51	3,7	16,25	3,8
Австралія	10,82	3	8,64	2,9	11,74	3,1	15,74	3,3	14,43	3,3
Бельгія	9,95	2,7	8,92	3	11,34	3	14,87	3,1	12,83	3
Китай	10,37	2,9	7,65	2,6	10,31	2,7	14,23	3	12,80	3
Мексика	6,55	1,8	6,33	2,1	9,83	2,6	13,90	2,9	11,89	2,8

Основними країнами експортерами, які є значними гравцями на світовому ринку бензинів і дизельного палива, виступають: США, Росія, Нідерланди, Сінгапур, Корея, Індія, Китай та Бельгія. При цьому варто відмітити щорічне нарощування поставок цих товарів на світовий ринок Китаєм в останні роки.

До десятки країн-постачальників бензину на світовий ринок у 2019 році ввійшли: США, ОАЕ, Нідерланди, Сінгапур, Росія, Індія, Корея, Китай, Бельгія та Великобританія (рис. 1.4) [10].

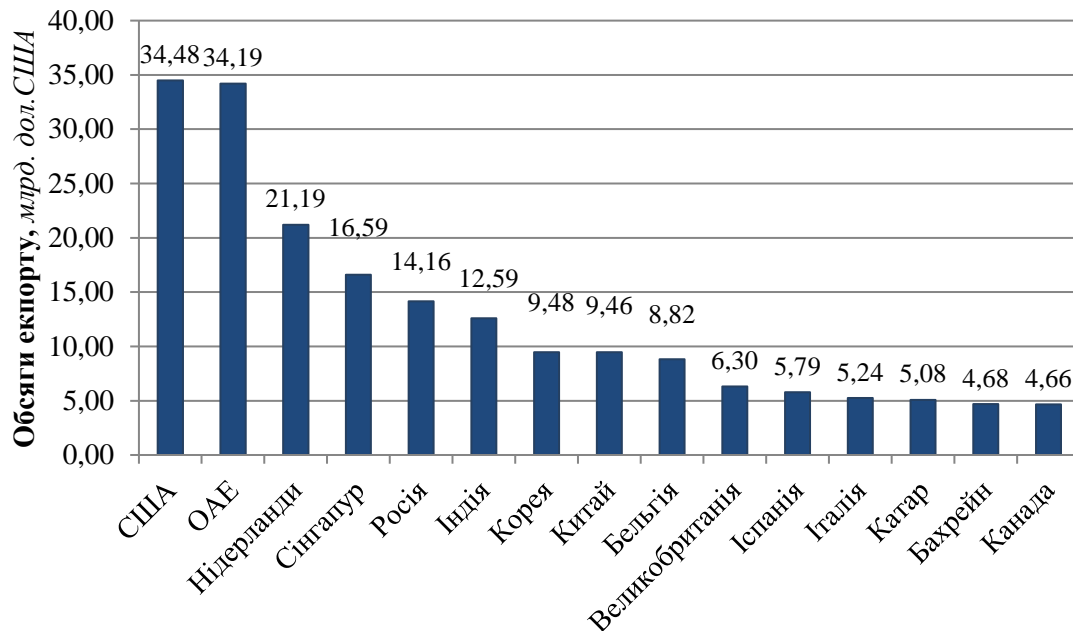


Рис. 1.4. *Обсяги експорту бензинів на світовий ринок у 2019 році окремими країнами світу*

До десятки країн-постачальників дизельного палива на світовий ринок у 2019 році ввійшли США, Росія, Нідерланди, Корея, Індія, Сінгапур, Китай, Бельгія, Малайзія (рис. 1.5).

Розглянемо імпорт-експорт моторних палив в останні роки. Загальновідомо, що Україна є імпортозалежною країною у постачанні моторних палив.

Причиною такої ситуації є не здатність вітчизняних нафтопереробних заводів задовольнити попит на внутрішньому ринку.

Основним трендом по Україні є нарощення обсягів ввезеного бензину і дизельного палива, починаючи з 2016 року (рис. 1.6). У 2019 році в Україну було ввезено дизельного палива на суму 4,46 млрд дол. США, а бензинів – 0,91 млрд дол. США. На відміну від загальної тенденції світового імпорту, в Україну ввозиться дизельного палива не в 1,8 раза більше, ніж бензину, а в 3,5 а то і в 4 рази більше, залежно від років.

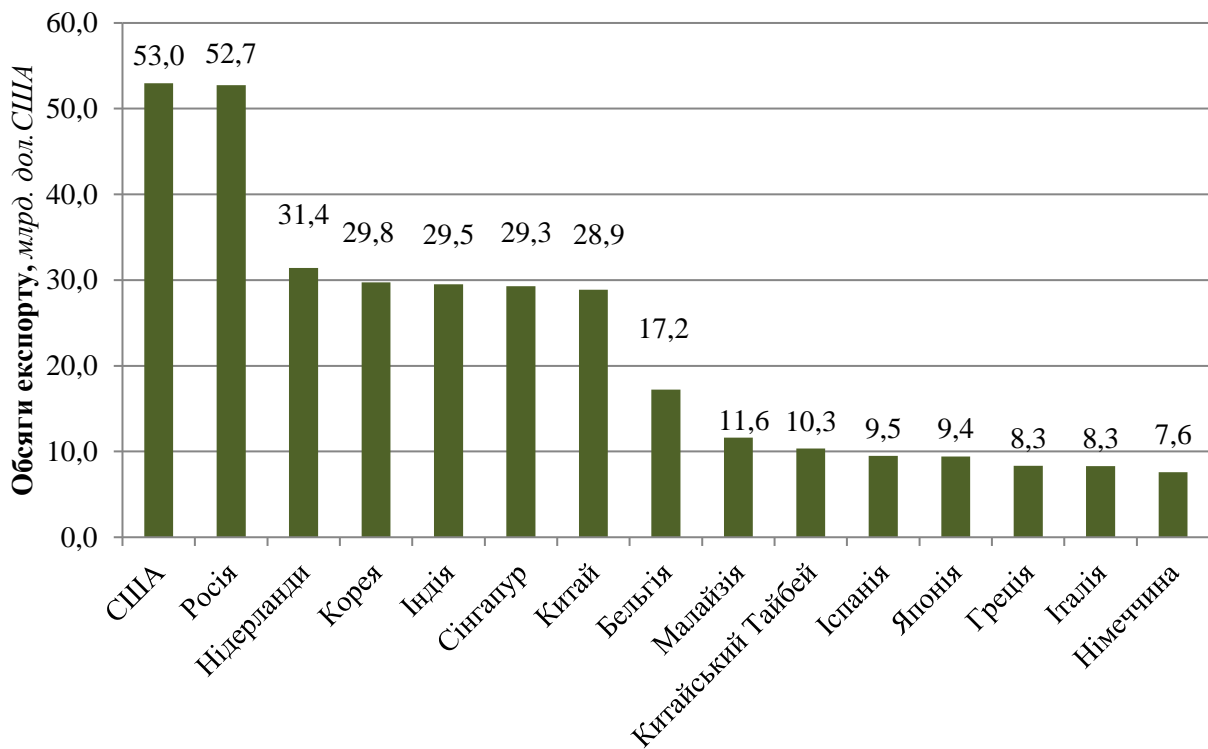


Рис. 1.5. Обсяги експорту дизельного палива на світовий ринок у 2019 році окремими країнами світу

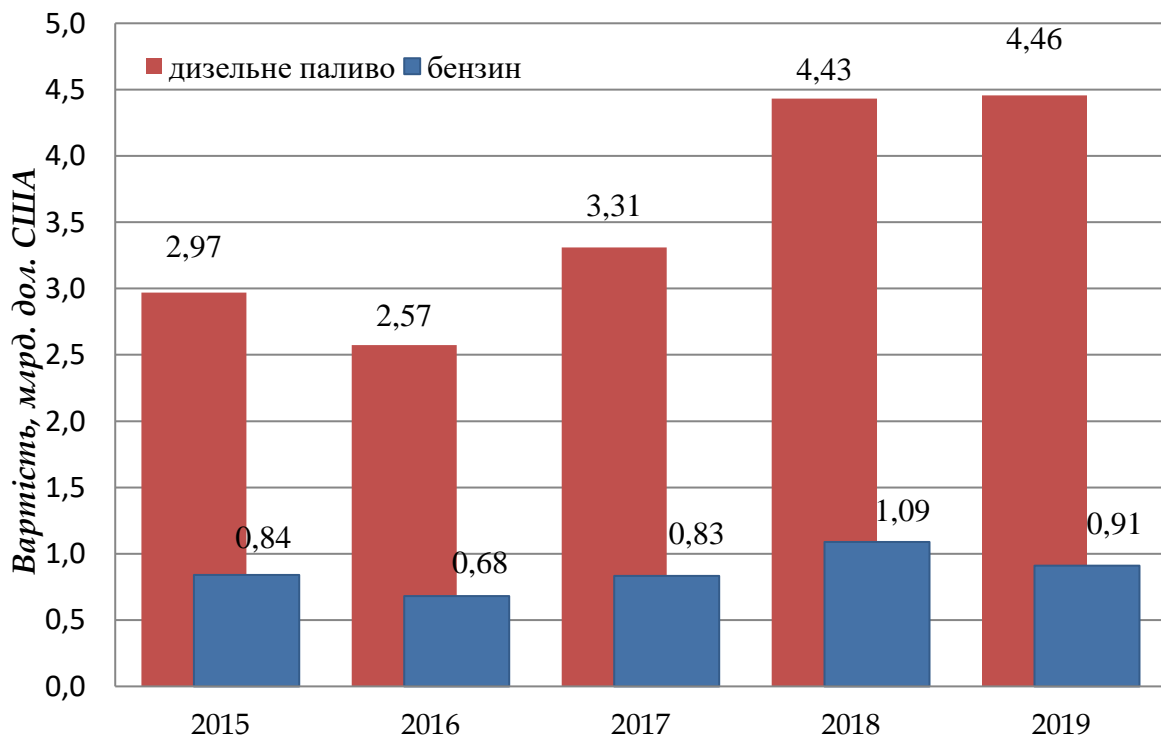


Рис. 1.6. Обсяги імпорту дизельного палива і бензину в Україну в 2015–2019 рр.

Україна за статистичними даними є експортером бензинів та дизельного палива, зокрема, у 2019 році Україною було продано дизельного палива на суму 207,7 млн дол. США, а бензинів – на суму 59,3 млн дол. США (рис. 1.7) [8].

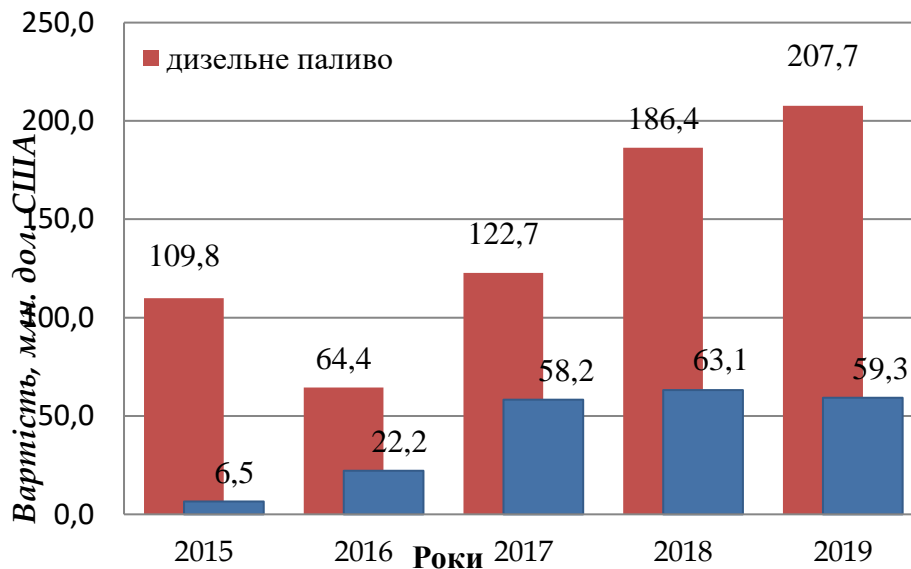


Рис. 1.7. Обсяги експорту дизельного палива і бензину з України в 2015–2019 рр.

В умовах загострення зовнішніх ризиків важливою передумовою зміцнення господарської самодостатності України було б якісне підвищення рівня енергетичної незалежності [11].

Але практика господарювання та реальний стан справ у енергетичному секторі економіки засвідчують зворотне: внаслідок відсутності позитивних змін стосовно зменшення енергомісткості готової продукції та збереження негативних тенденцій у виробництві енергоносіїв не забезпечено проривних зрушень у питаннях послаблення залежності від зовнішніх джерел енергозабезпечення.

Корпоративні структури, що працюють в енергетичному секторі національного господарства, володіють достатньою концентрацією інвестиційного капіталу для масштабної модернізації, реконструкції та технічного переоснащення техніко-технологічної бази вітчизняних нафтопереробних виробництв і суттєвого збільшення виробництва на них нафтопродуктів, не вистачає політичної волі країни розпочати масштабну реконструкцію вітчизняних НПЗ [11–13].

Тому відповідними пріоритетним напрямками вдосконалення державної політики на українському ринку моторних палив на сьогодні є:

- захист державних інтересів у нафтопереробній галузі України;
- підвищення рівня споживання нафти в Україні в коротко- і середньостроковій перспективі, зі створенням додаткової, максимально можливої доданої вартості підприємствами галузі в країні, із збільшенням обсягів вітчизняного виробництва нафтопродуктів та, відповідно, скороченням обсягів імпорту нафтопродуктів і зниженням залежності від їх імпортних поставок;
- створення умов та стимулів для підвищення технологічного рівня, реконструкції, модернізації та, можливо, нарощення потужностей вітчизняних газо- та нафтопереробних підприємств, та як наслідок збільшення обсягів і підвищення якості та екологічних норм їх виробництва;
- підвищення рівня конкурентоспроможності продукції вітчизняних виробників нафтопродуктів на ринку України шляхом запровадження рівних та недискримінаційних економічних умов щодо формування їх вартості та імпорту нафтопродуктів;
- постійне вдосконалення і підвищення якості нафтопродуктів, вироблених на потужностях в Україні;
- стимулювання нарощування в Україні видобутку нафти з метою збільшення власної ресурсної бази для нафтопереробки, у тому числі, за рахунок створення сприятливих податкових режимів;
- створення умов для диверсифікації шляхів постачання нафти для забезпечення розвитку нафтопереробки та ринку нафтопродуктів;
- визначення стратегічних альтернатив та ролі в економіці України провідних підприємств нафтопереробної галузі, із урахуванням потреб економіки і розподілу продуктивних сил в Україні [14–16].

1.2. Властивості моторних палив та чинники, що їх визначають

Особливості горіння палива всередині відповідного двигуна визначають моторні властивості нафтових палив [17, 18].

Відмінності принципу роботи різних типів двигунів внутрішнього згоряння визначають тип використовуваних у них палив та, відповідно, їх моторні властивості. У карбюраторних двигунах, де паливо-повітряна суміш утворюється ззовні циліндра за порівняно низьких температур, як паливо використовують низькокиплячі нафтові фракції, здатні легко випаровуватися – бензини. Властивістю бензину, що визначає характер його горіння в ДВЗ, є детонаційна стійкість. Паливом для дизельних двигунів, де воно самозаймається за безпосереднього впорскування у циліндр разом з стиснутим гарячим повітрям, є важчі нафтові фракції – дизельне паливо. Показником, що визначає горіння такого палива, є його займистість. Для моторних палив основними з-поміж усіх споживних властивостей є експлуатаційні та екологічні, що відображені на рис. 1.8.

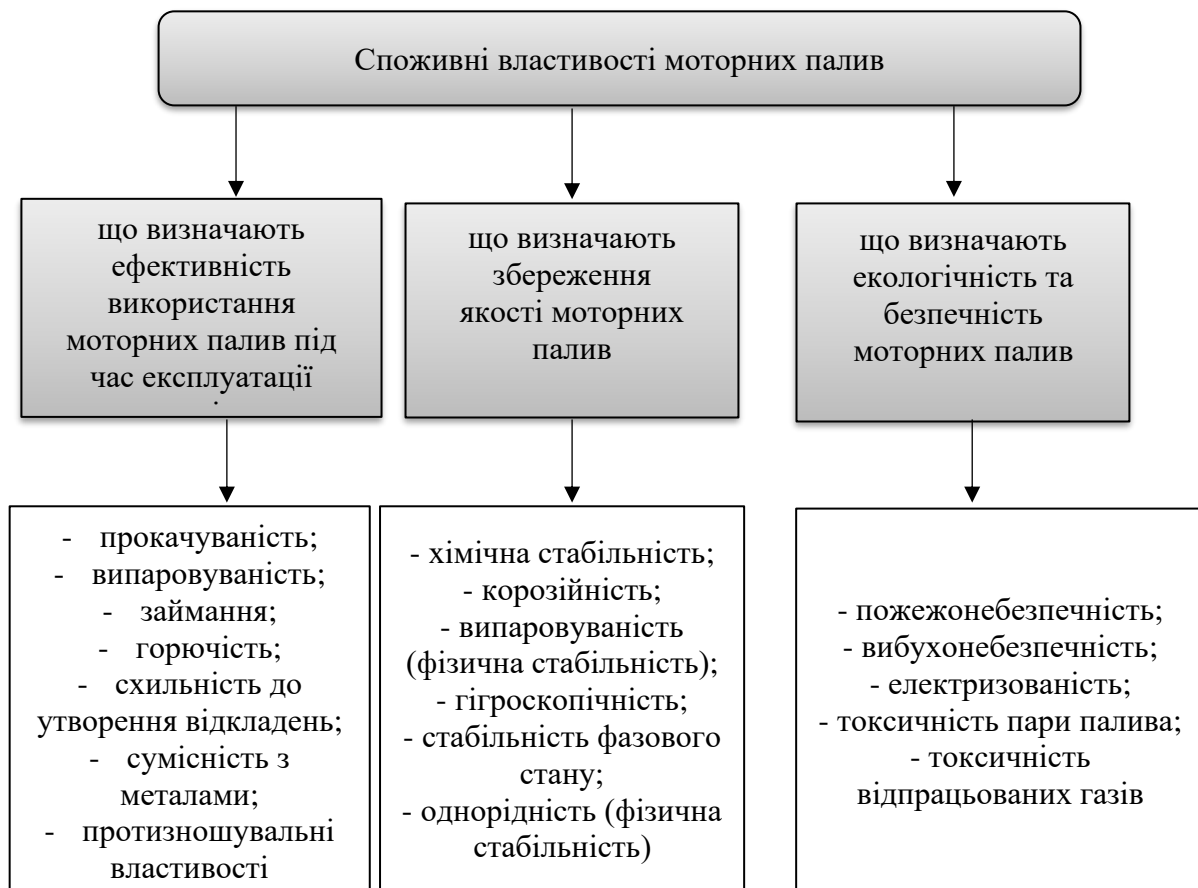


Рис. 1.8. Споживні властивості моторних палив

У табл. 1.3 та 1.4 деталізовано процеси, що забезпечують експлуатаційні властивості моторних палив. Експлуатаційні властивості виявляються у процесі використання їх у техніці [19].

Експлуатаційні властивості, що визначають ефективність використання моторних палив під час експлуатації техніки

Хімітологічні процеси	Сутність процесу	Експлуатаційні властивості
Перекачування палива	Переміщення палива у трубопроводах, паливних системах транспортних засобів, засобам зберігання, транспортування й заправки під впливом зовнішнього тиску й сил гравітації. Припинення подачі в екстремальних температурних умовах і внаслідок забруднення	Прокачуваність
Випаровування	Перехід палива із рідкої у парову фазу в статистичних і динамічних умовах	Випаровуваність
Спалах	Виникнення джерела полум'я через окиснення паливноповітряної суміші (ППС) під дією зовнішнього тиску, температури, джерела займання, розряду статистичної електрики	Займання
Горіння	Розповсюдження полум'я через передачу теплоти і дифузію активних частинок із зони реакції або під дією ударної хвилі (детонаційне розповсюдження полум'я)	Горючість
Утворення відкладень	Утворення смол, осадів і лакових відкладень в умовах низьких і високих температур в об'ємі палива на поверхні деталей	Схильність до утворення відкладень
Корозія	Взаємодія палива з металами (хімічна, електрохімічна, газова корозія)	Сумісність з металами
Зношування	Руйнування поверхні тертьових деталей (механічне, молекулярно-механічне, корозійно-механічне)	Протизношувальні властивості

**Експлуатаційні властивості, що визначають збереження
якості моторних палив**

Хімітологічні процеси	Сутність процесу	Показник експлуатаційних властивостей
Окиснення палива киснем повітря у засобах зберігання, транспортування і баках машин	Окиснення вуглеводнів з утворенням кислих продуктів і смолистих речовин під час довгострокового зберігання	Хімічна стабільність
Корозія металевих конструкційних матеріалів засобів зберігання, транспортування і паливних систем	Електрохімічна і хімічна корозія металів	Корозійність
Розкладання компонентів палива під час довготривалого зберігання	Розкладання термодинамічно нестійких компонентів палива під дією різних факторів в умовах зберігання	Хімічна стабільність
Випаровування палива під час зберігання, транспортування, перекачування	Втрата летких фракцій палива у процесі малих і великих «дихань» резервуарів і під час перекачування	Випаровуваність (фізична стабільність)
Обводнення палив	Поглинання вологи з атмосфери через гігроскопічність палива і порушення герметичності засобів зберігання	Гігроскопічність
Випадання твердої фази	Випадання кристалів високоплавких вуглеводнів і кристалів льоду за низьких температур	Стабільність фазового стану, однорідність (фізична стабільність)
Розшарування палива	Зміна взаємної розчинності компонентів палива різної хімічної будови	Фізична стабільність

Сукупність властивостей палива, що негативно впливають на здоров'я людини і навколишнє середовище називають екологічними властивостями (табл. 1.5) [17].

Таблиця 1.5

Експлуатаційні властивості, що визначають екологічність та безпечність моторних палив

Хімітологічні процеси	Сутність процесу	Показник екологічних властивостей та безпечності
Випаровування палива під час зберігання, транспортування, перекачування і змішування з повітрям	Утворення вибухонебезпечних концентрацій палив у суміші з повітрям	Пожежонебезпечність. Вибухонебезпечність
Займання пари палива у суміші з повітрям в умовах зберігання та експлуатації техніки	Спалахування ППС від різних джерел займання (іскра, нагріте тіло, розряд статистичної електрики)	Пожежонебезпечність. Вибухонебезпечність
Займання і горіння палива	Стійке розповсюдження полум'я під час розливання і випаровування палива у відкритому просторі	Пожежонебезпечність. Вибухонебезпечність
Електризація палива	Утворення зарядів статичної електрики під час перекачування палива і заправки техніки	Електризованість
Випаровування палива	Утворення токсичних концентрацій пари палива (компонентів) в атмосфері повітря	Токсичність пари палива
Згорання палива у камерах згорання двигунів	Утворення токсичних речовин у відпрацьованих продуктах згорання	Токсичність відпрацьованих газів

До них відносять такі показники, як токсичність, канцерогенність, пожежо-, вибухонебезпечність, концентрація шкідливих речовин у

відпрацьованих газах двигунів, гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин у робочій зоні або приміщеннях тощо.

Детонаційна стійкість характеризує здатність бензинів протистояти самозайманню під час стиснення. Висока детонаційна стійкість палив забезпечує їх нормальне горіння на всіх режимах експлуатації двигуна. Показником детонаційної стійкості бензинів є октанове число (ОЧ), що показує вміст ізооктану (в % об.) в суміші з н-гептаном, що за детонаційною стійкістю еквівалентна паливу, яке досліджується в стандартних умовах [19].

Вимоги до детонаційної стійкості бензинів залежать від конструктивних особливостей двигуна, серед яких визначальними є ступінь стискання і діаметр циліндра. Оскільки збільшення ступеня стискання дає змогу підвищити експлуатаційні показники та економічність роботи двигуна, у розвитку автомобілебудування він є визначальним і призводить до постійного підвищення вимог до детонаційної стійкості бензинів, що використовуються.

Детонаційна стійкість бензинів визначається їх вуглеводневим складом. Найбільшу детонаційну стійкість мають ароматичні та ізопарафінові вуглеводні, найнижчу – парафінові вуглеводні нормальної будови, причому вона зменшується зі збільшенням їх молекулярної маси. Олефінові та нафтеніві вуглеводні мають вищі антидетонаційні властивості, ніж парафіни нормальної будови, але нижчі, ніж арени. Збільшення ступеня розгалуженості та зниження молекулярної маси підвищують їх детонаційну стійкість [20].

Для підвищення октанових чисел товарних бензинів використовують спеціальні антидетонаційні присадки (зокрема, марганець-, залізовмісні антидетонатори, що подаються у вигляді рідини) та високооктанові компоненти (метил-трет-бутиловий ефір та інші).

Детонація (від латинського *detono* – гриміти) є наслідком аномального горіння паливо-повітряної суміші в циліндрі ДВЗ. Нормальним вважається горіння бензину, коли від точки запалювання (свічки) фронт полум'я в циліндрі поширюється рівномірно в усі сторони по радіусах сфери з швидкістю 20–50 м/с. За аномального горіння одночасно з фронтом нормального горіння в об'ємі паливо-повітряної

суміші, віддаленому від цього фронту, виникають численні джерела самозаймання (мікрровибухи), від яких ударна хвиля розповсюджується з надзвуковою швидкістю – до 2500 м/с. У результаті цього явища робота двигуна супроводжується металічним стуком, який називають детонацією. Детонація призводить до перегрівання двигуна, зниження його потужності, руйнування деталей шатунно-поршневої групи.

Причиною виникнення детонації є те, що після моменту запалювання тиск у циліндрі двигуна різко зростає. При цьому зростає парціальний тиск кисню, що сприяє інтенсивному окисненню вуглеводнів та утворенню пероксидів та гідрпероксидів – нестійких сполук. Розпадаючись, вони утворюють джерела самозаймання у всьому об'ємі паливо-повітряної суміші. Вони і є причиною різких скачків тиску в циліндрі ДВЗ, що супроводжуються характерними стуками.

Характер горіння палива визначають такі чинники:

- хімічний склад палива (бензину), тобто співвідношення в ньому різних груп вуглеводнів;
- випаровуваність бензину, тобто його фракційний склад (характеристичні точки – температури википання 50 % і 90 % об.);
- якість паливо-повітряної суміші (коефіцієнт надлишку повітря – α).

Серед вуглеводнів, що входять до складу бензинів, найбільшу здатність спричиняти детонацію мають парафінові вуглеводні нормальної будови. Алкани ізобудови та ароматичні вуглеводні, навпаки, характеризуються найвищою детонаційною стійкістю, циклоалкани та алкени займають проміжне положення.

Детонаційна стійкість ізоалканових вуглеводнів підвищується із збільшенням кількості метильних груп у молекулі. Для аренів і циклоалканів із збільшенням розгалуженості та зменшенням довжини бокових ланцюгів детонаційна стійкість зростає. Детонаційна стійкість алкенів збільшується з наближенням подвійного зв'язку до центру молекули, з підвищенням їх розгалуженості та із зменшенням молеку-

лярної маси. Нормальні алкани тим більше здатні спричиняти детонацію, чим більшою є їх молекулярна маса.

Октанове число бензинів залежить від співвідношення в них груп вуглеводнів. Саме тому зміною цього співвідношення підбирають потрібне октанове число. Воно знаходиться в прямій залежності особливостей роботи і параметрів двигуна. Зокрема, чим більшим є ступінь стискання та діаметр циліндрів двигуна, тим вищим повинно бути октанове число використовуваного бензину.

Для підвищення детонаційної стійкості бензинів додають присадки, що запобігають утворенню пероксидних сполук. Їх називають антидетонаторами.

Існує декілька стандартних методів визначення детонаційної стійкості бензинів – моторний, дослідний, температурний та дорожній, а також метод визначення сортності бензинів. Моторний і дослідний методи визначення октанового числа полягають у порівнянні детонаційної стійкості бензину з детонаційною стійкістю еталонної суміші шляхом підбору співвідношення в ній ізооктану та *n*-гептану.

Схильність досліджуваного палива до детонації оцінюють порівнянням його з еталонним, детонаційна стійкість якого відома. Октанове число на установках визначають за допомогою двох методів: моторного і дослідного [21].

Випробовування проводять на стандартній одноциліндровій установці УИТ-65, що дозволяє змінювати ступінь стискання. Визначення октанового числа моторним методом проводять за умов, значно жорсткіших, ніж дослідним методом (табл. 1.6). Тому октанове число, визначене моторним методом (ОЧ_{м.м.}), відповідає роботі двигуна з підвищеним навантаженням (режим заміської їзди з великими навантаженнями), а октанове число, визначене дослідним методом (ОЧ_{д.м.}), відповідає порівняно м'яким умовам роботи двигуна (режим їзди містом з невеликими навантаженнями). Октанове число, визначене дослідним методом завжди вище, ніж моторним. Різницю октанових чисел бензину, визначених дослідним і моторним методами, називають чутливістю бензину (до методу випробо-

вування). Вона становить від 1–2 до 8–12 одиниць залежно від хімічного складу бензинів.

Таблиця 1.6

Режим роботи двигуна під час визначення октанового числа карбюраторних палив різними методами

Показники	Метод випробування	
	моторний	дослідний
Кількість обертів за хвилину	900	600
Температура, °С		
робочої суміші	149	Не контролюється
оливи в картері	58	58
охолоджуючої рідини	100	100
Кут випередження запалювання до верхньої мертвої точки, град	26 (при ступені стискання 5) перемінний	13 для всіх ступенів стискання постійний

Найбільшою чутливістю (9–12 одиниць) відзначаються бензини каталітичного крекінгу та каталітичного риформінгу, що містять ненасичені та ароматичні вуглеводні. Менш чутливими (1–2 од.) до режиму роботи двигуна є алкілбензин і прямогонні бензини, до складу яких входять парафінові та ізопарафінові вуглеводні. Для авіаційних бензинів нормується октанове число, визначене тільки моторним методом, для автомобільних бензинів, за винятком А-76, визначаються і нормуються октанові числа, визначені двома методами [20].

Властивість палива переходити з рідкого стану в пароподібний називають випаровуваністю. Для забезпечення повного згорання палива в двигуні необхідно за короткий термін перевести його з рідкого стану у пароподібний та змішати з повітрям у певному співвідношенні, тобто створити робочу суміш. Залежно від конструкції двигуна є два способи утворення робочої суміші [22].

З першим – в карбюраторі відбувається часткове випаровування бензину і утворення горючої суміші. Внаслідок неповного випаровування бензину частина крапель із пароповітряного потоку осідає

рідкою плівкою на стінках впускного трубопроводу. Через різницю у швидкостях руху парів та рідкої плівки в циліндри надходить горюча суміш, що є неоднорідною за якістю та складом. За другим способом бензин впорскується безпосередньо в камеру за допомогою форсунок згорання або у впускний трубопровід.

Система підготовки горючої суміші за допомогою карбюратора відрізняється відносною простотою та надійністю, однак у цьому випадку ставляться жорсткіші вимоги до випаровування бензину. Безпосереднє впорскування бензину за допомогою форсунок використовується у всіх сучасних автомобільних двигунах. У двигунах, обладнаних системою електронного впорскування палива, забезпечується рівномірніший розподіл палива по циліндрах, і внаслідок цього, за економією палива, динамічністю, токсичністю відпрацьованих газів вони мають декілька суттєвих переваг у порівнянні з карбюраторними.

Випаровуваність бензину залежить від тиску насичених парів, фракційного складу, в'язкості, теплоємності, густини [21]. Тиск насичених парів, фракційний склад залежать від складу бензину і можуть істотно відрізнитись для різних бензинів. Вони визначають пускові властивості бензинів, схильність до утворення пароповітряних корків і фізичну стабільність. Тиск насичених парів залежить від температури та співвідношення парової і рідкої фаз. Він зменшується зі зниженням температури і збільшенням відношення парової фази до рідкої.

Пускові властивості бензину залежать значною мірою від вмісту у ньому легких фракцій. Він може бути визначений за тиском насичених парів і температурою википання 10 % об. Пускові властивості бензину погіршуються зі зменшенням тиску насичених парів. Необхідно зауважити, що при тиску 34 кПа концентрація парів бензину в робочій зоні настільки мала, що запуск двигуна стає практично неможливим. Однак, вміст легких фракцій у бензинах обмежується, оскільки їхній надлишок може викликати порушення в роботі прогрітого двигуна, пов'язані з утворенням парових корків у системі подачі палива. Від

вмісту низькокиплячих фракцій залежить фізична стабільність бензину (схильність до втрат від випаровування). Випаровування палива у карбюраторі супроводжується зниженням температури його деталей. За умов високої вологості при температурі повітря близько 4 °С відбувається вимерзання вологи з навколишнього повітря, що може викликати обледеніння карбюратора.

Від фракційного складу також залежать швидкість прогрівання двигуна, його приємність, спрацювання циліндрово-поршневої групи. Найсуттєвіше впливає на швидкість прогріву двигуна температура википання 50 % бензину. Температура википання 90 % бензину менше впливає на ці характеристики. Швидкість прогріву двигуна та приємність залежать від температури повітря навколишнього середовища: чим вона нижча, тим нижчою повинна бути температура википання 50 % бензину для забезпечення швидкого прогрівання [22].

Істотне значення має також повнота випаровування, що характеризується температурою перегонки 90 % бензину і температурою кінця кипіння. У разі неповного випаровування бензину у впускній системі частина його може міститися у камері згорання в рідкому вигляді, змиваючи оливу зі стінок циліндрів. Рідка плівка через зазори поршневих кілець здатна проникати в картер. При цьому відбувається розрідження оливи, що призводить до підвищеного спрацювання і негативно впливає на потужність двигуна та економічність його роботи. Зниження температури кінця кипіння бензинів здатне якісно підвищити їх експлуатаційні властивості, але це знижує ресурс бензинів. Стійкість палив до збереження фізико-хімічних властивостей під час транспортування, зберігання, впливу зовнішніх чинників визначає стабільність. Стабільність палив поділяють на фізичну, хімічну, термоокиснювальну та біологічну (рис. 1.9) [14].

Велика кількість палив втрачається внаслідок випаровування під час транспортування, перекачування, зберігання. Втрати можуть бути кількісні (переливання, розлив, незадовільний стан техніки, застосування видів, сортів і марок палива не за призначенням тощо), якісні

(забруднення, обводнення, окиснення), змішані (випаровування, погана герметизація ємностей, незадовільний стан технологічного обладнання резервуарних парків, тривалість зберігання тощо), аварійні (стихійні лиха, пошкодження резервуарів, порушення правил технічної експлуатації обладнання нафтоскладського господарства).



Рис. 1.9. *Стабільність палив*

Хімічна стабільність характеризує здатність бензину зберігати свій склад і властивості під час тривалого зберігання, перекачування, транспортування або нагрівання у впускній системі двигуна. Хімічні зміни в бензині, що відбуваються в умовах транспортування або зберігання, пов'язані з окисненням вуглеводнів, що входять до його складу і визначаються швидкістю реакцій окиснення. Вона в свою чергу залежить від умов процесу та будови вуглеводнів, що окислюються. Хімічну стабільність товарних бензинів та їхніх компонентів оцінюють за стандартними методами.

Стандартизованим показником якості палива, що характеризує його здатність зберігати свої властивості під дією високих температур є термоокиснювальна стабільність.

Застосування бензинів, особливо з присадками, супроводжується утворенням відкладів у впускній системі двигуна, в паливному баці, на впускних клапанах та поршневих кільцях, зокрема, нагару в камері

згорання. Найінтенсивніше утворення відкладів відбувається на деталях карбюратора, що призводить до порушення його регулювання, зменшення потужності і погіршення економічності роботи двигуна, збільшення токсичності відпрацьованих газів. Утворення відкладень частково залежить від фракційного та групового вуглеводневого складу бензину, вмісту в ньому смолистих речовин, неуглеводневих домішок. Однак цей процес більше залежить від конструктивних особливостей двигуна. Так, введення примусової вентиляції картера різко збільшило утворення відкладів у карбюраторі, а використання двигунів із безпосереднім впорскуванням бензину призвело до підвищеного утворення відкладів на впускних клапанах у місцях розміщення форсунок.

Автомобільні бензини повинні бути хімічно стабільними і не призводити до корозії металів та ємностей, а продукти їхнього згорання – корозію деталей двигуна. Корозійна активність бензинів і продуктів їхнього згорання залежить від вмісту загальної та меркаптанової сірки, кислотності, вмісту водорозчинних кислот і лугів, наявності води.

Дієвим засобом захисту від корозії паливної апаратури є додавання у бензини спеціальних антикорозійних або багатофункціональних присадок.

Швидке зростання кількості автомобільного транспорту призводить до сильного забруднення довкілля і, передусім, повітряного басейну шкідливими викидами відпрацьованих газів. Значна кількість забруднювальних речовин, які утворюються під час згорання автомобільних бензинів, зумовлює той факт, що серед усіх вимог, що висувають до бензинів, найголовнішими є екологічні вимоги.

Забруднення довкілля, пов'язане із використанням бензинів, може відбуватися на етапах транспортування, заправки тощо (через випаровування, витікання і т.п.). Однак основним джерелом забруднення є відпрацьовані гази, в яких міститься більше як 300 сполук, які відчутно шкодять довкіллю та здоров'ю людини. Серед екологічних показників найважливішим є вміст у них свинцю. Токсичність бензинів без присадок і продуктів їхнього згорання переважно визначається

вмістом у них ароматичних (особливо бензолу), олефінових вуглеводнів і сірки [13].

Дизельне паливо (ДП) є нафтовим паливом для використання у двигунах внутрішнього згорання із запалюванням від стискання. Умови сумішеутворення і займання палива в дизелях відрізняються від умов у карбюраторних двигунах. Перевагою є можливість здійснення високого ступеня стискання (до 18 у швидкохідних дизелях), питома витрата в них на 25–30 % є нижчою, ніж у карбюраторних двигунах. У той же час дизельний двигун відрізняється більшою складністю у виготовленні та габаритами. За економічністю і надійністю роботи дизелі успішно конкурують із карбюраторними двигунами. Загоряння суміші парів ДП і повітря відбувається внаслідок її самозаймання під час нагрівання суміші.

Аналіз літературних джерел [23–25] засвідчив, що до основних показників експлуатаційних властивостей ДП відносять: займистість дизельних палив, в'язкість і густину, низькотемпературні властивості, ступінь чистоти, температуру спалаху, корозійну активність та стабільність.

Дизельне паливо, на відміну від карбюраторного, вводиться в циліндр двигуна не в пароподібному, а у краплинно-рідинному стані. Спочатку в циліндр подається повітря, стискається поршнем до тиску в двигунах без наддуву 5–6 МПа, а при наддуві 7–10 МПа, в результаті чого температура стисненого повітря підвищується до 500–700 °С, потім впорскується паливо. Випаровуючись за таких умов, паливо інтенсивно окиснюється та самозаймається. Чим менший індукційний період, тобто час від моменту впорскування до самозаймання (затримка самозаймання) палива, і чим плавніше протікає згорання, тим вищою вважається якість дизельного палива. Характер самозаймання палив у дизельних двигунах виражають цетановим числом і дизельним індексом.

Цетанове число залежить від співвідношення Н:С в молекулі вуглеводню (чим воно більше, тим вище цетанове число) і будови молекул. Для різних груп вуглеводнів цетанове число зменшується в ряду: нормальні алкани – ізо-алкани – циклоалкани – ароматичні вуглеводні. Найвище цетанове число мають алкани, причому зі

збільшенням їх молекулярної маси і температури кипіння воно підвищується, а в міру розгалуженості ланцюга – зменшується. Найнижчі цетанові числа мають ароматичні вуглеводні, в яких немає бокових ланцюгів. Арени з боковими ланцюгами мають вищі цетанові числа і тим більші, чим довший боковий парафіновий ланцюг. Ненасичені вуглеводні характеризуються нижчими цетановими числами, однак деякі з них, наприклад, цетен, є винятком, ніж відповідні їм за будовою парафінові вуглеводні, а циклоалкани мають невисокі цетанові числа, але більші, ніж ароматичні вуглеводні.

Вплив цетанового числа на роботу дизельного двигуна полягає в тому, що при низькому ЦЧ палива виникає значна затримка самозаймання, що в результаті призводить до скорочення тривалості на процес згорання і неповного згорання палива (наслідок – зниження потужності). При високому ЦЧ спостерігається неповне згорання, що супроводжується зниженням потужності двигуна, оскільки паливо спалахує занадто швидко і горить відразу біля форсунки. При цьому решта палива, що подається через форсунку, попадає не в повітря, а в продукти згорання (наслідок – нерівномірність згорання палива в об'ємі циліндра). З огляду на це оптимальним цетановим числом є 45–55.

У практиці нерідко бувають випадки, коли хімічний склад дизельних палив не забезпечує норми за цетановим числом – не менше 45 (недостатній вміст алканів або дуже високий вміст аренів). Для його підвищення до дизельних палив додають спеціальні присадки – алкілнітрати, гідропероксида та інші сполуки, що прискорюють процес передполум'яного окиснення палива і таким чином полегшують його займання. При додаванні 1,5–2,0 % об. таких присадок цетанове число підвищується на 16–20 пунктів [26].

Характер горіння палива у двигуні визначають за двома основними показниками – фракційним складом і цетановим числом. На згорання палива легшого фракційного складу витрачається менше повітря. Завдяки зменшенню часу, необхідного для утворення паливно-повітряної суміші, процеси сумішеутворення протікають повніше.

Полегшення фракційного складу, наприклад, додаванням бензинової фракції, може призвести до жорсткої роботи двигуна, що визначається швидкістю наростання тиску на 1° повороту колінвалу. Це

зумовлено накопиченням значної кількості парів палива до моменту самозаймання робочої суміші в циліндрі двигуна; горіння супроводжується надмірним підвищенням тиску і стуками у двигуні.

Вплив фракційного складу моторного палива для двигунів різних типів не однаковий. Двигуни з передкамерним і вихорокамерним сумішеутворенням внаслідок наявності розігрітих до високої температури стінок передкамери і сприятливіших умов згорання менш чутливі до фракційного складу палива, ніж двигуни з безпосереднім впорскуванням. Наддув двигуна, який створює підвищений термічний режим роботи камери згорання, забезпечує можливість нормальної роботи на паливах важчого фракційного складу.

В'язкість і густина визначають процеси випаровування і сумішеутворення в дизелі, оскільки від них залежать як форма і будова паливного факела, так і розміри краплин, що утворюються, дальність проникнення їх у камеру згорання. Менші густина і в'язкість забезпечують краще розпилювання ДП; з їх зростанням збільшується діаметр краплин і зменшується повнота згорання палива. Це призводить до збільшення питомої витрати палива та димності відпрацьованих газів. В'язкість ДП впливає на наповнення помпи і на витікання його через проміжки плунжерних пар. Зі зростанням в'язкості палива зростає опір паливної системи, знижується рівень наповнення помпи, що може призвести до перебоїв в її роботі.

У разі зменшення в'язкості кількість ДП, що просочується між плунжером і втулкою, зростає, і як наслідок, – зменшується подавання помпи. Переведення двигуна на ДП з меншою густиною та в'язкістю може викликати прогар головок поршня, тому потрібне регулювання паливної апаратури.

Нижня межа в'язкості палива, що забезпечує його високу мастильну здатність, залежить від конструктивних особливостей паливної апаратури і умов її експлуатації. В'язкість ДП в межах 1,8...7,0 мм²/с практично не впливає на спрацювання плунжерів паливної апаратури сучасних швидкохідних дизелів. В'язкість палива залежить від його вуглеводневого складу.

Густину, як один з найпоширеніших показників, застосовують для характеристики нафтопродуктів. Вона є вихідною величиною для

більшості інженерних розрахунків. У вітчизняних стандартах густина ДП нормується при 20 °С: для літнього – не більше ніж 860 кг/м³, зимового – не більше 840 кг/м³.

Колір є показником, який дозволяє достатньо швидко визначити наявність у паливі важчих фракцій або негідроочищених дистильованих фракцій вторинних процесів, що негативно впливають на стабільність нафтопродуктів [27].

Низькотемпературні властивості характеризуються такими показниками, як: температура помутніння $t_{п}$, гранична температура фільтрування $t_{гр.ф.}$, які визначають умови застосування палива, а також температура застигання $t_{заст.}$, яка визначає умови складського зберігання. Для більшості дизпалив різниця між $t_{п}$ і $t_{заст.}$ складає 5...7 °С. Якщо ДП не містить депресорних присадок, $t_{гр.ф.}$ рівна або на 1–2 °С нижча $t_{п}$. Для палив, що містять депресорні присадки, $t_{гр.ф.}$ нижча від $t_{п}$ на 10 °С і більше.

Найвищі температури плавлення мають парафінові вуглеводні з довгим нерозгалуженим ланцюгом. Ароматичні і нафтеніві вуглеводні плавляться при низьких температурах, однак ці вуглеводні, але з довгим нерозгалуженим боковим ланцюгом, плавляться за вищих температур. Зі збільшенням розгалуження парафінового ланцюга температура плавлення вуглеводнів знижується.

Ступінь чистоти дизельних палив визначає ефективність і надійність роботи двигуна, особливо паливної апаратури. Для плунжерів і гільз паливних pomp зазори скла становлять 1,5...4,0 мкм. Частинки забруднень, розміри котрих більші за 4,0 мкм, спричиняють підвищене спрацювання деталей паливної апаратури, що зумовлює й відповідні вимоги до очищення палива. Чистота дизельних палив оцінюється за коефіцієнтом фільтрованості (ГОСТ 19006), який є відношенням часу фільтрування через фільтр із паперу БФДТ при атмосферному тиску десятої порції палива, що піддається фільтруванню, до першої. На фільтрування ДП впливають наявність води, механічних домішок, смолистих речовин, мил нафтових кислот [28].

Температура спалаху визначає пожежонебезпеку палива. Передбачається випуск дизпалив з $t_{сп.}$ не нижче 40 °С – для дизелів загального призначення і не нижче ніж 62 °С – для тепловозних і судових

дизелів. Температура спалаху є функцією низькокиплячих фракцій. Підвищити температуру спалаху ДП можна, підвищивши температуру початку кипіння, тим самим зменшуючи відбір палива від нафти.

Корозійна агресивність дизпалив регламентується такими стандартизованими показниками якості: вмістом загальної та меркаптанової сірки і сірководню, вмістом водорозчинних кислот і лугів, випробуванням на мідній пластинці [17].

Здатність запобігати окиснювальним процесам, що відбуваються під час зберігання, визначає хімічна стабільність дизельних палив. Ця проблема виникла внаслідок поглиблення переробки нафти і залучення до складу дизельних палив середньодистилятних фракцій її вторинної переробки: легкого газойлю каталітичного крекінгу та вісбрекінгу, коксування. Вони збагачені ненасиченими вуглеводнями та містять значну кількість сірчистих, азотистих і смолистих сполук. Це сприяє їхній окиснювальній полімеризації та поліконденсації, викликаючи утворення смолистих відкладів.

Таким чином, властивості моторних палив впливають на робото-здатність транспортних засобів та екологічну ситуацію довкілля. А, отже, повинні бути такими, що відповідають вимогам чинного технічного регламенту та забезпечувати виконання жорстких вимог щодо показників безпечності палив. Тому розробка нових сумішевих композицій, використання сучасних присадок та біокомпонентів для підвищення їх якості є доцільною.

1.3. Особливості застосування біокомпонентів та присадок у складі моторних палив

У світі запатентовано та використовується багато біокомпонентів та паливних композицій на їх основі [29–31]. Досвід використання високооктанових сполук різних класів дозволяє зробити висновок, що найбільш перспективними серед них є кисневмісні добавки або оксигенати [32–34]. Використання біоспиртів у якості палива або добавки до палива відомо давно, оскільки ще в 1914 р. довели, що перехід від бензину до спирту можливий, а в 1934 р. в Європі вже виробили понад 2,65 млн м³ спирто-бензинових сумішей [35].

Переваги та недоліки використання різних видів палива наведено у таблиці 1.7.

Таблиця 1.7

Переваги та недоліки використання різних видів палива

Вид палива	Переваги	Недоліки
Спиртовмісне паливо	Зменшення кількості монооксиду вуглецю, оксидів азоту і сажі у відпрацьованих газах двигунів, високі антидетонаційні властивості	Невисока теплота згорання
Біометанол	Покращує процес згорання палива і має дуже високу теплоту випаровування, зменшення вмісту оксидів азоту, оксиду вуглецю та у інших шкідливих речовин в вихлопних газах автомобілів	Висока токсичність, летючості, підвищена гігроскопічність
Біоетанол	Виробництво із відновлювальної сировини	Абсолютний біоетанол гігроскопічний; корозійно агресивний; негативно впливає на гумові та пластмасові деталі
Біоізобутанол	Краща економія палива, безпечний у використанні, низький викид парникових газів в атмосферу	Досить складний процес виробництва

Перевага спиртовмісних палив – зменшення кількості монооксиду вуглецю, оксидів азоту і сажі у відпрацьованих газах двигунів. Крім того, спирти володіють високими антидетонаційними властивостями і є найбільш ефективною антидетонаційною добавкою. Спиртобензинові суміші за моторними властивостями не поступаються традиційним нафтовим паливам. Незважаючи на меншу теплоту згорання,

такі композиції забезпечують роботу на збіднених сумішах, тому збільшення витрати палива в даному випадку є не значним: середній перерозхід етанолвмісного палива складає 5 %. У результаті використання спиртів зменшуються не тільки викиди оксиду вуглецю та вуглеводнів, але й емісія оксидів азоту з відпрацьованими газами автомобілів [36].

Біометанол підвищує октанове число бензину, покращує процес згорання палива і має дуже високу теплоту випаровування. Для його виробництва можна використовувати рослинну відновлювальну сировину, що здатна перетворюватись у синтез-газ (біомаса, біогаз, сільськогосподарські і деревні відходи). Завдяки високому октановому числу, що дозволяє збільшити ступінь стиснення до 16, біометанол використовується для заправки гоночних мотоциклів та автомобілів. Основна перевага бензино-метанольних палив – зменшення вмісту оксидів азоту, оксиду вуглецю та інших шкідливих речовин в вихлопних газах автомобілів. Проте застосування біометанолу в багатьох країнах заборонено внаслідок його високої токсичності, летючості, а також підвищеної гігроскопічності, що створює ще й ряд технічних складностей під час використання спирто-бензинових сумішей [37–38].

Біоетанол є продуктом менш гігроскопічним, який має більшу теплоту згорання та меншу теплоту випаровування, значно менше токсичний, ніж біометанол. Його перевага теж полягає у тому, що виробляється він із відновлювальної сировини. Основним виробником біоетанолу у світі є Бразилія, другими за об'ємом є США. Використання палив з біоетанолом успішно реалізується у всьому світі. У США з 1978 р. виробляється паливо газохол з вмістом біоетанолу 10 %, у Бразилії з 1930 р. використовували паливні суміші, які містили 2–8 % біоетанолу. Біля чверті сучасного автомобільного парку цієї країни працює на спиртовмісному паливі, що містить газохол і являє собою бензин з 20 % чистого біоетанолу [34]. У Швеції, Фінляндії експлуатується бензин з 85 % біоетанолу. Станом на 2012 р. основними виробниками біоетанолу є США (≈ 40 млн т/р), переважно з кукурудзи, і Бразилія – з цукрової тростини (≈ 15 млн т/р).

У Західній Європі основними виробниками біоетанолу є Франція, Швеція, Іспанія, Німеччина.

Проте біоетанол має і ряд недоліків: абсолютний біоетанол гігроскопічний (хоча в меншій мірі, ніж біометанол); корозійно агресивний; негативно впливає на гумові та пластмасові деталі.

Біоізобутанол може повністю замінити бензин у двигунах внутрішнього згоряння. За технічними характеристиками біоізобутанол перевершує біоетанол: теплота згоряння на 25 % більше, ніж у біоетанолу і на 10 % більше, ніж у бензині. Він безпечний у використанні, оскільки в 6 разів менше випаровується, ніж біоетанол, і в 13,5 разів менше летючий, ніж бензин; не викликає корозію [31].

Біоізобутанол має низький тиск насичених парів і його суміш із бензином не настільки гігроскопічна. Він забезпечує кращу економію палива, ніж бензино-етанольні суміші. Біоізобутанол також забезпечить більш низький викид парникових газів в атмосферу. Однак одержання цього виду палива досить складне. За прогнозами аналітиків, біоізобутанол може стати важливою частиною ринку пального для транспорту. Однак у даний час його виробництво знаходиться на початковій стадії розробки.

Біоізопропанол характеризується високими значеннями теплоти згорання і октанового числа, має хорошу фізичну стабільність у сумішах із бензинами, а також забезпечує фізичну стабільність бензино-етанольних сумішей [32]. Додаток 6 % біоізопропанолу підвищує октанове число за моторним методом прямогонної фракції бензині на 13, а октанове число за дослідним методом – на 17 пунктів. При додаванні ІПС у кількості більше 6 % його ефективність, як антидетонатора, знижується [39].

Метилтретбутиловий естер (МТБЕ) широко застосовується у виробництві бензинів як високооктановий компонент (октанове число за дослідним методом 115–135 од.) та сприяє більш повному згорянню моторного палива без утворення твердого нагару на стінках циліндрів двигуна внутрішнього згоряння і запобігання корозії металеві поверхні.

Максимальний законодавчий вміст метилтретбутилового ефіру в бензині в країнах ЄС складає 15 % [40–47]. Додавання 10–15 % МТБЕ

збільшує октанове число бензину в середньому на 6–12 од. У даний час дуже гостро стоїть питання екологічної безпеки застосування МТБЕ, в зв'язку з чим у якості альтернативної добавки розглядаються його гомологи – етиловий і бутиловий естери трет-бутанолу. Етилтретбутиловий естер (ЕТБЕ) є прозорою, безбарвною або блідо-жовтою рідиною, органічною сполукою з характерним естерним запахом, яка одержується з біоетанолу (47 % об.) і ізобутилену (53 % об.). Додавання ЕТБЕ до бензинів до 15 % допускається Технічним регламентом. ЕТБЕ в промислових масштабах був вперше використаний у 1992 році у Франції і з цього часу популярність його застосування як антидетонатора неухильно зростає [48]. Безсумнівною перевагою ЕТБЕ є його біорозклад у природі, а також можливість використання в якості сировини етилового спирту, що одержується з рослинної сировини (біоетанолу). Фізико-хімічні показники біокомпонентів до бензину представлено в табл. 1.8 [49–52].

Таблиця 1.8

Фізико-хімічні показники біокомпонентів до бензину

Показники	Оксигенати					
	біометанол	біоетанол	біоізопропанол	біоізобутанол	МТБЕ	ЕТБЕ
Густина при 20 °С, кг/м ³	795	790	780	802	742	746
Теплота згорання випаровування, кДж/кг	22707 1104	26945 839	33300 666	35690 562	33200 -	30600
Температура спалаху (в закритому тиглі), °С	6,5	12	13	27	-28	-
Октанове число – за дослідним методом;	122	121	117	108	115	118
– за моторним методом	93	97	95	91	97	102
Тиск насичених парів, кПа	35	17	13	9,7	53,0	34,5
Вміст кисню, % об.	50,0	34,78	32,0	21,6	16,18	15,38

Таким чином, біокомпоненти, що додаються до моторних палив дозволяють підвищити їх експлуатаційні властивості, адже мають достатньо високу теплоту згорання, високі октанові числа, низький тиск насичених парів, що буде покращувати згорання горючої суміші [53]. Їх використання дозволить підвищити октанове число бензинів та дотримуватися вимог за вмістом ароматичних вуглеводнів, вмістом бензолу, сірки, показниками фракційного складу, концентрації фактичних смол, а також бути корозійно не активними. Усереднений вміст токсичних компонентів у відпрацьованих газах двигуна під час використанні біокомпонентів у паливі наведено у табл. 1.9.

Таблиця 1.9

Вміст токсичних компонентів у відпрацьованих газах двигуна під час використання біокомпонентів у паливі, %

Токсичний компонент відпрацьованих газів	Оксигенати		
	біоетанол	МТБЕ	ЕТБЕ
Вуглеводні	-5	-7	-5
Оксид вуглеводню	-13	-9	-14
Бензол	-12	-11	-8
1,3-Бутадиєн	-6	-2	-4
Формальдегід	+19	-1+16	-16
Ацетальальдегід	+159	-1	+254
Оксиди азоту	+5	+5	+7

Як бачимо з наведених даних, додавання оксигенатів дозволяє знизити емісію оксиду вуглецю і вуглеводнів, у тому числі бензолу та бутадиєну, проте при цьому збільшуються викиди NO_x та альдегідів.

Проте лише оптимальне поєднання біокомпонентів та присадок у паливах дасть можливість підвищити експлуатаційні та екологічні властивості, а також відповідати чинним вимогам стандартів та технічного регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, судових та котельних палив за класом «Євро 5».

Для значної кількості невеликих НПЗ, які не мають технічних можливостей для підвищення октанового числа бензинових фракцій, є актуальним застосування високооктанових біокомпонентів, що є екологічно безпечними та не містять бензолу, ароматичних вуглеводнів, сіркових сполук [54–72].

Присадки в паливно-мастильних матеріалах знаходяться у вигляді не молекулярних розчинів, а суспензій частинок. Через певний час дисперговані частинки таких суспензій можуть відкладатися на фільтрах та інших деталях та негативно впливати на роботу двигунів. Для авіаційних та автомобільних палив це не припустимо, оскільки нагромадження таких відкладень пізніше змінює кількість впорскуваного палива, знижує повноту згоряння, збільшує витрати палива, закоксує поверхні та призводить до погіршення екологічності викидів і до відмови роботи двигуна. Тому для сучасних моторних палив слід використовувати нові протизношувальні та антикорозійні присадки, що мають бути ефективними за дуже малих концентрацій (до 0,01 % мас.), не токсичними та не впливати негативно на такі показники, як детонаційна стійкість, прокачуваність, фільтрованість, стабільність запалювання суміші. Дані автори запропонували карбонові сфероїдальні нанокластери у складі етанольних моторних палив на їх експлуатаційні властивості. Це дозволило покращити екологічні властивості бензину, підвищити потужність двигуна за рахунок збільшення повноти згоряння, вирішити проблему незадовільних пускових, протизношувальних і антикорозійних властивостей під час застосування таких сумішевих бензинів із високим вмістом етанолу [39].

Біоефіри – перспективний додаток до моторного палива. Їх переваги у порівнянні зі спиртами полягають у тому, що вміст кисню в молекулах удвічі нижчий. Нижча теплота згорання значно вища, порівняно з спиртами. Ефіри є корозійнонеактивними або низькоактивними, практично нерозчинними у воді, екологічно більш безпечнішими, а за детонаційною стійкістю не поступаються спиртам.

Світовий досвід показує, що використання у бензиновій суміші 10–15 % біокомпонентів не справляє негативного впливу на техніко-експлуатаційні показники роботи двигуна внутрішнього згорання

[73–74]. Крім того, у використанні такого палива більше переваг, оскільки це більш екологічно чистий вид палива, у разі використання утворюється менше викидів під час спалювання. Біопаливо можна адаптувати до існуючих конструкцій двигунів, що буде добре використовуватися у будь-яких умовах. При цьому таке паливо краще для двигунів, воно знижує загальні витрати на контроль за забрудненням двигуна і, отже, його використання вимагає менше витрат на технічне обслуговування. Разом із цим, сучасні вимоги до бензинів полягають у тому, що бензини повинні забезпечувати створення однорідної паливно-повітряної суміші необхідного складу за будь-яких температурних умов. При цьому паливо має добре випаровуватись, мати невеликий поверхневий натяг, хороші пускові властивості, забезпечувати швидке прогрівання холодного двигуна. Для цього паливо повинно мати високу теплоту згорання, згорати повністю, без детонації, на всіх режимах роботи двигуна.

Присадки до палива – це речовини, які додають до рідких палив (бензинів, реактивного, дизельного, котельного палива) для покращення їх експлуатаційних властивостей [75–77]. Основні групи:

- ті, що покращують згорання;
- ті, що підвищують хімічну стабільність під час зберігання і застосування;
- ті, що запобігають шкідливому впливу на апаратуру і механізми;
- ті, що полегшують експлуатацію двигунів за низьких температур.

У залежності від якості базового палива, функціональних властивостей і ефективності присадок поєднання їх у товарному продукті досить різне, при цьому вміст присадок до палива складає зазвичай сотні-десяті частки % за масою (деякі присадки – до 2 % і більше).

На сьогодні присадки до палив є одними з найбільш актуальних досліджень хімотології. Це пояснюється постійним підвищенням екологічних вимог, зростанням вимог розробників нової техніки і підвищенням технічної культури споживачів. Асортимент присадок до палив значно розширився. Крім миючих, антиокислювальних, депресорних – існують присадки більш вузького призначення, використання яких у певних випадках приносить вагому користь.

Необхідно розрізняти поняття присадки і додатки. Межі між ними досить не визначені. Вважається, що присадки вводять у паливо в концентрації до 0,5 %, а додатки – 0,5–2 %. Таким чином, миючі присадки, депресори, антиоксиданти, концентрації яких у паливі складають 0,001–0,05 % відносяться до присадок, а антидетонатори типу екстраліну називаються додатками. Продукти, що вводять у паливо в концентрації кількох відсотків, наприклад, оксигенати, є уже компонентами палив. Присадки, що користуються попитом у масового споживача (наприклад, миючі) іноді випускають у вигляді розчинів, а рекомендовані концентрації задля зручності дозування можуть бути великими. Їх правильніше називати препаратами.

Класифікація присадок здійснюється за функціональним призначенням продуктів. Проте деякі присадки можуть відноситися до різних груп одночасно. Наприклад, диспергуючі присадки до мазутів не лише підвищують їх фізичну стабільність, зменшуючи утворення донних відкладень під час зберігання, а також покращують сумішеутворення в топці, за рахунок чого оптимізується процес горіння мазуту. У такому випадку вид присадки визначають за основним показником, що покладений в її технічні характеристики [78; 79–81].

На сьогодні під час виробництва високоякісних вуглеводневих палив використовують присадки різного функціонального призначення, зокрема, депресорні, октано- та цетанопідвищувальні, протизносні, антидимні, миючі, антиокислювальні, диспергуючі, а також інгібітори корозії тощо. Це дозволяє модифікувати паливо з метою підвищення його експлуатаційних та екологічних властивостей.

До складу сучасних видів палив підвищеної якості входять нетрадиційні компоненти, це, перш за все, миючі присадки до моторних палив. Склад миючих присадок у більшості випадків є комерційною таємницею, що не підлягає розголошенню, і як наслідок, будь-які методики дослідження даних присадок відсутні. Проте, відомості про наявність у складі моторних палив миючих присадок дозволять вирішувати більш складні ідентифікаційні дослідження під час проведення криміналістичних та товарознавчих експертиз. За літературними даними, частка миючих присадок становить до 50 % від

загального обсягу присадок, тому їх можна вважати найбільш розповсюдженими.

Головне призначення миючих присадок до моторних палив – забезпечення чистоти деталей і вузлів паливної системи карбюраторного і інжекторного двигунів (впускні клапани, інжектори, камера згоряння, впускний колектор і т.д.) [82]. Застосування миючих присадок запобігає погіршенню характеристик керованості автомобілем через формування відкладень на перерахованих вузлах і деталях двигунів, скорочується витрата палива, зменшується емісія шкідливих газів, збільшується термін служби двигуна. Особливо високою чутливістю до відкладень і забруднень відрізняються сучасні високотехнологічні двигуни і тому вони розраховані на моторні палива з пакетом присадок.

Миючі присадки до моторних палив застосовують у різних варіантах. Випускають спеціальні марки палив із присадками, при цьому нормується показник, що забезпечує наявність і ефективність присадки в паливі. Слід зазначити, що більшість автомобільних бензинів, що випускаються за ДСТУ 4839:2007 «Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови» містять в своєму складі миючі присадки. Особливо це стосується бензинів відомих марок виробників, так званих «брендових» бензинів. У деяких випадках спостерігається введення присадок у паливо на великих нафтобазах, якщо там є необхідні для цього умови. У більшості випадків моторні палива різних виробників розрізняються за складом введених миючих присадок і таким чином введення присадки можна вважати своєрідним маркуванням палива.

Присадки не повинні погіршувати фізико-хімічні й експлуатаційні властивості палив. Проте при цьому допустимими є відхилення від нормативних показників, що певним чином характеризує якість нафтопродукту. Головним чином введення присадок впливає на такий експлуатаційний показник, як вміст фактичних смол. Наявні присадки збільшують цей показник і тому цю обставину необхідно враховувати під час інтерпретації одержаних експериментальних результатів. Всі присадки до моторних палив, в тому числі миючі присадки, повинні

відповідати обов'язковим вимогам, головними з яких слід вважати наступні:

- присадки повинні добре розчинятись у паливі і знаходитись у розчиненому стані у всьому температурному діапазоні експлуатації паливної системи;

- введення присадок не повинно погіршувати експлуатаційні характеристики палив, що обумовлені відповідними нормативними документами;

- всі присадки повинні відповідати вимогам екологічної безпеки та охороні довкілля.

У більшості випадків миючі присадки складаються з високомолекулярних органічних сполук на основі полієфірів та поліамінів. У даний час миючі присадки мають наступний хімічний склад:

1. Полієфіраміни.

2. Присадки на основі поліізобутіленаміна (ПІБ):

- звичайний поліізобутіленамін;

- високореакційноздатний поліізобутіленамін (Технологія і виробництво BASF).

Високореакційноздатний ПІБ виробляється на BASF з чистого поліізобутилену за запатентованою технологією і має у своєму складі більше 90 % альфа-олефінів, вузький молекулярно-масовий розподіл і стабільну сталість якості (звичайний ПІБ має близько 20 % альфа-олефінів, широке молекулярно-масовий розподіл і мінливість якості через його виробництво з бутан-бутиленової суміші). Тому присадки BASF досягають необхідної ефективності за нижчих дозувань і мають дуже низьку тенденцію до побічних ефектів. Принцип дії присадки може бути пояснений наступним чином: до клапана повинна «прилипати» молекула певної маси (Полярна частина – амін – відповідає за прилипання, неполярні – поліізобутиленовий «хвіст» не допускає утворення відкладень), а потім вона повинна згоріти без сліду. Якщо хвіст молекули короткий, то молекула присадки просто згорить, не здійснивши перед цим свого функціонального призначення. Якщо хвіст довгий, то протилежний ефект – після адсорбції на клапані молекула згорає погано, це призводить до побічних ефектів, наприклад, залипання клапана. Молекули присадки BASF Keropur на

базі високо реакційно здатного ПБ мають оптимальну довжину молекули поліізобутилену, тому дозування присадки мінімальне. Більшість миючих присадок, що застосовуються в США, країнах ЄС та Японії в якості активної речовини використовують ПБ. Миючі присадки BASF Keropur (Puradd в США), синтезовані на базі високореакційного ПБу, мають високу ефективність (незначна кількість для досягнення необхідних значень чистоти деталей за певних умов моторних випробувань), низьку вартість обробки палива у порівнянні з присадками інших компаній, мінімальну тенденцію до побічних ефектів.

Товарні миючі присадки складаються з розчинника (середньо дистильована нафтова фракція або синтетична рідина) та речовини миючої присадки. Кількість розчинника (нафтового компонента) у товарних зразках миючих присадок знаходиться в межах 30–60 %, а саму товарну миючу присадку додають до палива в межах 0,015–0,06 % за масою палива [83].

1.4. Шляхи підвищення якості моторних палив

Національні стандарти ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови» та ДСТУ 7688:2015 «Паливо дизельне Євро. Технічні умови» [84–85], що регламентують обіг на ринку України автомобільних бензинів та дизельного палива були розроблені та введені в дію з метою забезпечення впровадження та застосування Технічного регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднового та котельних палив, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 01.08.2014 р. № 927 [86]. Виконання встановлених у технічному регламенті вимог до екологічної безпечності автомобільних палив передбачає введення до їх складу відповідних присадок або пакетів присадок. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови» дозволяє вітчизняним виробникам виробляти і вводити в обіг на ринок України бензини з вмістом кисню 3,7 % і максимальним вмістом біоетанолу 10 %. Гарантійний термін зберігання встановлено 6 місяців, дизельного палива – 1 рік.

Проте в Україні відсутні вимоги національного рівня до довготривалого зберігання моторних палив, що відносяться до продукції

загальнодержавного значення. До таких нафтопродуктів не слід додавати кисневмісні добавки, октанопідвищуючі, антикорозійні, мийні присадки. Залежно від октанового числа встановлено такі марки бензинів А-80-ДЗ, А-92-ДЗ. Такі бензини можна зберігати 3 роки. ДП не повинне містити біокомпоненти, а також присадки, цетанове число не менше 45. Гарантійний термін зберігання для такого палива – 5 років [87].

Проблеми розвитку світового ринку нафти і нафтопродуктів тривалий час досліджуються багатьма науковцями, серед них: С. Волошина, Л. Костакова, Н. Логвиненко, В. Омельченко, Н. Пилипів, І. Пятничук, Г. Рябцев, Ю. Сапронов, Т. Салашенко, Г. Феденко, О. Шапран, В. Шпілевський та ін. [88–91]. У глобальному масштабі дана тематика висвітлена в аналітичних матеріалах міжнародних організацій (зокрема, Організації країн-експортерів нафти (ОПЕК), Міжнародного енергетичного агентства (МЕА), Міжнародного валютного фонду (МВФ), Організації економічного співробітництва та розвитку (ОЕСР), а також енергетичних компаній.

Науковці приділяють багато уваги питанням аналізу структури світового ринку нафтопродуктів в умовах глобалізації [12], підходам до формування цін на світовому ринку нафти [13], кризовим явищам на світовому нафтовому ринку та їх наслідків для вітчизняних інтересів [14], оцінці глобальних енергетичних трендів [15], перспективам розвитку нафтопереробної галузі в Україні [16] та ін.

Важливим аспектам функціонування нафтохімічної промисловості України присвячені дослідження таких науковців, як П. Топільницький, Б. Бугай, С. Зубенко, О. Гринишин, В. Бростов, С. Бойченко та інші [20–23]. Праці П. Топільницького присвячені розробленню та впровадженню деемульгаторів для зневоднення нафт, нейтралізаторів та інгібіторів корозії нафтозаводського обладнання, вивченню дії депресорних присадок у дизельних паливах та зріджених газах, роботи С. Бойченка – проблемам ефективного та раціонального використання паливно-мастильних матеріалів та технічних рідин.

Проблемам застосування альтернативних палив, зокрема, впливу присадок на основі нанокарбонових кластерів на експлуатаційні властивості етанольних бензинів присвячені праці О. Гайдай,

Я. Березницького, Н. Хімач, В. Пишевського, Є. Полункія [92–95]. Проблема довготривалого зберігання бензинів висвітлена у працях Б. Кочірка, І. Будзинської, Н. Харченко [96].

У наших публікаціях досліджено якість світлих нафтопродуктів, проблеми та перспективи ринку даної продукції та біопалив [97; 29–30].

У працях О. О. Гайдай, С. О. Зубенко [95] досліджено екологічні та експлуатаційні властивості моторного палива Е-85. Колектив авторів розробив рецептуру «палива моторного біологічного Е-85 (ТУ У 24.6-35523958-001:2009 «Паливо моторне біологічне. Технічні умови»), виходячи з сировинних умов України та враховуючи такі недоліки етанолу як палива або як компонента палива: корозійна активність, фазова нестабільність, низька теплота згорання, більш висока теплота випаровування, низькі змащувальні властивості. Вони провели стендові випробування на двигуні внутрішнього згорання з іскровим запаленням». Автори довели можливість використання палива з високим вмістом етанолу, що відповідає екологічним і експлуатаційним вимогам до моторного палива для сучасної техніки.

За умови використання етанолу, як палива або компонента палива, необхідно обов'язково зважати на перелічені нижче недоліки, пов'язані з його застосуванням [66].

Наявність у структурі молекули етанолу полярної гідроксильної групи зумовлює його більш високу хімічну активність порівняно з етерами та традиційними видами палив. Етанол навіть за невеликого вмісту води має електропровідність, що сприяє корозії металів. Етанол негативно впливає на цинк, латунь, свинець, алюміній, сталь, вкриту сплавом свинцю та олова, припій на свинцевій основі. Корозія обладнання призводить не лише до швидкого зношування трубопроводів, резервуарів, паливних баків, але й до забруднення бензинів продуктами корозії у вигляді механічних домішок. Тому для запобігання корозії металів на бразильських автомобілях, що використовують бензино-етанольне паливо, деякі мідні та цинкові деталі замінені на нікелеві. Корозія може бути уповільнена або практично зупинена за допомогою введення у середовище інгібіторів – речовин, які утворюють на поверхні металу плівку, що запобігає виходу іонів металу з поверхні та

їх взаємодії з киснем (у випадку іржавіння) або з іншими компонентами середовища. Такі захисні плівки можуть утворюватися під час введення в бензин амінів, аміноспиртів, деяких кислот та нітросполук [34–36; 78].

Фазова нестабільність етаноловмісного палива. Спирти C1-C3 змішуються із водою у будь-яких співвідношеннях, але присутність останньої в спиртовмісному бензині є причиною фазового розділення. Особливо це виявляється у випадку метанолу, меншою мірою – у випадку етанолу та більш високомолекулярних спиртів (зокрема, бутилового спирту). Ступінь розділення залежить від температури, вмісту спирту у суміші та його зневодненості, а також від присутності у бензині ароматичних вуглеводнів. Проблема фазового розділення бензино-спиртових сумішей не вирішується і під час використання абсолютованих етилових спиртів. У реальних умовах зберігання та транспортування бензино-спиртового палива неминуче його обводнення за рахунок потрапляння води в паливо різними шляхами. Основними джерелами обводнення є волога в транспортних лініях – вода, що просочується у сховище з паливом; вода, яка конденсується із повітря за температурних коливань і сорбується спиртом з повітря. Як стабілізатори бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати нормальні та ізомерні аліфатичні спирти C3-C12, алкілацетати, етери та естери, алкілкарбонати, карбонові кислоти і суміші вищенаведених сполук [73].

Низька теплота згоряння викликає збільшення витрат палива та об'єму бензобаків для зберігання міжзаправного пробігу. Висока теплота випаровування створює великі складності під час запуску двигуна. Для етанолу нижня температурна межа випаровуваності складає мінус 15 °С. Нижче цієї температури парів палива недостатньо для утворення суміші, що легко спалахує. Бензини, на відміну від спиртів, мають достатню випаровуваність, що забезпечує можливість запуску двигуна за досить низьких температур (до мінус 22 °С).

Незадовільні трибологічні характеристики етанольних моторних палив. В автомобільних двигунах внутрішнього згоряння одними з найбільш уразливих в плані зносу деталей є прецизійні фрикційні

сполучення апаратури, що подає паливо. Роль мастила для таких деталей виконує саме паливо. Проте, через постійні посилені вимоги до екологічних властивостей палив, зокрема, викидів під час згоряння моторних палив (зменшення вмісту сірки, важких металів, поліциклічних ароматичних сполук), у високоочищених палив знижуються змащувальні властивості, в першу чергу, протизадирні. Проблема зношування двигунів ще більш гостро постала у зв'язку з впровадженням екологічно чистих моторних палив з високим вмістом етанолу. Найбільш критично впливають на ресурс вузлів, з якими контактує паливо за фрикційної взаємодії, протизадирні властивості мастильного середовища.

Активне застосування етанолу як екологічно чистого моторного палива в бензинових автомобільних двигунах можливе лише під час вирішенні вказаних недоліків. Шляхом до цього може бути пошук добавок до бензину, які покращуватимуть його експлуатаційні властивості, не погіршуючи екологічних при цьому одночасно.

Зважаючи на необхідність переобладнання двигунів автомобілів під час використання чистих спиртів, слід використовувати сумішеві палива з бензином. На доцільність використання присадок у таких паливах вказують В. Пилявський, Є. Полункін [95]. Їх загальний вміст може досягати 15–20 % від маси нафтопродукту. Це можуть бути миючі, протизношувальні, антикорозійні, депресорні присадки. Протизношувальні та антикорозійні присадки, що використовують для моторних масел, є не придатними для палив у зв'язку з їх токсичністю, низькою ефективністю і нестабільністю їх розчинів у паливі.

І. Будзинська, Б. Кочірко, Н. Харченко досліджували можливість зберігання якості нафтопродуктів для тривалого зберігання. ДП, що призначене для формування довгострокового запасу, не повинне містити у своєму складі присадок (цетанопідвищуючих, депресорно-диспергуючих, протизносних, мийних), термін збереження властивостей більшості з яких не перевищує один рік. Таке паливо не повинне містити біодобавок (метилових або етилових естерів жирних кислот). Поряд із позитивним ефектом від їх введення в ДП є негативні наслід-

ки у разі тривалого зберігання: ці естери швидко окиснюються, а також підлягають біоураженню [96].

Важливим питанням на сьогодні є застосування альтернативних палив. Проблематика виробництва та використання альтернативних видів палива достатньо висвітлена у працях закордонних вчених: Neoureddini H., Teoh B., Davis Clements L., Bentvoglio D., Popp J., Tyner W., Machiela P., Shashank M., Ashok K., Alvarez S. [97–104] та відомих вітчизняних науковців, таких як Семенов В. [105], Козак Ф., Калетнік Г., Кочірко Б., Цуркан Р., Бурлака Г., Сінько В., Марченко В. [106–107], які досліджували технологію виготовлення, споживні властивості біопалив, роботу двигунів внутрішнього згорання під час їх використання.

Значну увагу серед біопалив у світі приділяють біодизельним паливам. Проблематику ефективного й ощадливого використання енергетичних ресурсів та розширення у структурі загального енергоспоживання відновлюваних енергоносіїв широко висвітлили у наукових працях зарубіжні вчені [108–112]. На відміну від України, де основою для виробництва біодизельного палива є ріпакова олія [113–114], закордонні науковці використовують сою, водорості (Бразилія, США), олійну пальму (Індонезія та Малайзія). Є й інші сировини незначного значення, такі як рицина в Бразилії, соняшник в ЄС та ятрофа в Мозамбіку [115–132].

Останніми роками спостерігається надзвичайне збільшення виробництва біопалива із сільськогосподарських товарів. Очікується, що протягом наступного десятиліття сировина на основі продовольчих культур продовжуватиме домінувати у виробництві етанолу та біодизеля. Зростання виробництва біопалива супроводжується збільшенням випуску супутніх продуктів кормів для тварин із загальноприйнятих процесів виробництва біопалива.

Незважаючи на те, що зазначена проблема посідає вагоме місце в дослідженнях та працях названих вчених, є чимало невирішених питань науково-практичного змісту, що вимагають подальшого дослідження та вирішення, зокрема, покращення експлуатаційних властивостей згаданих палив, використання різноманітних присадок, біокомпонентів,

використання оптимального співвідношення компонентів у сумішевих паливах тощо.

Аналіз наукових джерел та нормативної документації, літературних джерел та публікацій дослідників із різних країн світу [133–144], а також фахівців паливної промисловості України дав підстави окреслити такі перспективні напрямки розвитку виробництва моторних палив (рис. 1.10):

- збільшення об’ємів вітчизняного виробництва бензинів та дизельних палив;

- розширення асортименту нових моторних палив, що матимуть покращену рецептуру, і відповідно кращі експлуатаційні та екологічні властивості;

- використання біокомпонентів до палив, що є економічно виправданими;

- використання біокомпонентів до палив, що забезпечуватимуть екологічну чистоту навколишнього середовища та зменшення негативного впливу їх відпрацьованих газів на здоров’я людини.



Рис. 1.10. Перспективні напрямки розвитку виробництва моторних палив в Україні

Ярмолюк Б. М., Короткова Н. П., Береза Л. І. у своїй науковій праці [80] детально дослідили вплив оксигенатів на властивості моторних палив. Вони вважають, що «одним із шляхів розв'язання проблеми виробництва неетильованих бензинів є використання компонентів на основі кисневих сполук (оксигенатів). На практиці застосовують спирти (етанол, метанол, ізопропанол), їхні етери (метилтретбутиловий тощо), суміші спиртів із етерами, наприклад, метилтретбутилового з третбутанолом, а також відходи виробництва етанолу.

В Україні є відомими розробки оксигенатів на основі метанолу, етанолу та інших спиртів, продуктів переробки спиртів, етерів та інших кисневих сполук. Використання оксигенатів дає змогу скоротити витрату нафти на виробництво товарного бензину і знизити вимоги до октанових характеристик традиційних вуглеводневих компонентів. Оксигенати відзначаються високим октановим числом змішування (106–125 од. за дослідницьким методом і 94–110 од. – за моторним), низькою леткістю (тиск насиченої пари 13–105 кПа при 38 °С, з низькою фотохімічною активністю. Використання оксигенатів дає змогу знизити викиди СО на 14 %, вуглеводнів на 7 % та уникнути застосування токсичного бензолу. Етанол як оксигенат належить до відновлювальних джерел енергії, тому його використання як компонента, який підвищує октанове число бензину, може бути перспективним [145].

Незважаючи на усі переваги використання оксигенатів досвід їх застосування в бензинах вказує і на низку проблем. По-перше, під час згоряння бензину, що містить оксигенати, через наявність у них зв'язаного кисню у 2–4 рази порівняно із згорянням вуглеводневого палива зростають викиди NOx та альдегідів. Експерименти та термодинамічні розрахунки засвідчують, що оптимальна кількість зв'язаного кисню у бензині, що забезпечувала б зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у викидних газах, одночасно не підвищуючи емісію NOx та альдегідів, має становити приблизно 2 %. Це означає, що концентрація оксигенатів у бензині обмежується до 10–15 %. По-друге, застосування 100 %-х оксигенатів практично

неможливе у бензинових двигунах. Збільшення концентрації етанолу у бензині понад 10 % призводить до збіднення бензино-повітряної суміші та погіршує експлуатаційні характеристики автомобіля [146].

Тому без модернізації двигунів можна використовувати лише бензини з масовою часткою оксигенатів не більше 10 %. Суттєвим недоліком сумішей оксигенатів із бензином є їхня фазова нестабільність, що пояснюється наявністю в оксигенатах води. Внаслідок цього зростає корозійна активність палива, погіршуються його протизношувальні властивості, виявляється негативна дія на гуму та пластмасу. Корозійність бензинів, що містять оксигенати на основі етанолу, ще більше зростає через наявність у ньому кислот, переважно оцтової, яка утворюється під час ферментації природної цукристої сировини. Корозійна дія оксигенатних палив полягає в утворенні у карбюраторі осадів, що містять солі заліза, та в рецесії сідла викидного клапана й кородуванні бензинових pomp. Таким чином, із метою забезпечення фазової стійкості бензину, що містить оксигенати, необхідно включати до його складу стабілізатори і антикорозійні та протизношувальні добавки, що, без сумніву, підвищує собівартість такого палива.

Проведений аналіз літературних джерел дозволяє сформулювати гіпотезу наукового дослідження, що полягає у можливості підвищення експлуатаційних та екологічних властивостей бензинів та дизельних палив шляхом використання біокомпонентів та добавок в оптимальному співвідношенні компонентів та за умови економічної ефективності.

Література до розділу 1

1. Топільницький П., Братичак М. Нафтова і газова промисловість в сучасних умовах. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості*: матеріали X Міжнародної наук.-технічн. конф. Львів, 18–23 травня 2020. С. 9–11.
2. Волошина С. В., Костакова Л. Д., Логвиненко Н. І. Світовий ринок нафтопродуктів: тенденції розвитку і перспективи для України. *Ефективна економіка*. 2017. № 12. URL: <http://www.economy.nauka.com.ua/?op=1&z=5998> (дата звернення: 10.06.2020).

3. Концепція розвитку газо- та нафтопереробної промисловості України до 2025 року. URL: <https://mepr.gov.ua/news/34635.html>. (дата звернення: 10.07.2020).
4. Новини ринку нафти та нафтопродуктів. URL: <http://aeaer.com.ua/category/novy-ny/novy-ny-ry-nku-nafty-ta-naftoproduktiv/> (дата звернення: 10.07.2020).
5. Сапронов Ю. А., Костенко Д. М. Аналіз ринку нафтопродуктів в Україні. URL: file:///C:/Users/Admin/Downloads/Modre_2012_2_33.pdf (дата звернення: 15.07.2020).
6. Тенденції ринку нафтопродуктів: можливості 2019 року. URL: <https://yur-gazeta.com/publications/practice/energetichne-pravo/tendenciyi-rinku-naftoproduktiv-mozhливosti-2019-roku.html> (дата звернення: 18.07.2020).
7. Нафтопереробний комплекс України: надії нема, але вихід є – Енергонезалежність. URL: <https://www.5.ua/ekonomika/naftopere-robnui-kompleks-ukrainy-nadii-nema-ale-vykhid-ie-enerhonezalezhnist-160580.html>. (дата звернення: 18.07.2020).
8. Державна служба статистики України. Споживання палива за 2018-2019 рр. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (дата звернення: 11.07.2020).
9. Всесвітня митна організація. URL: http://www.wcoomd.org//media/wco/public/global/pdf/topics/nomenclature/instruments-and-tools/hs-nomenclature-2017/2017/0527_2017e.pdf?la=en (дата звернення: 16.07.2020).
10. Статистика міжнародної торгівлі. URL: https://www.trademap.org/Product_SelCountry_TS.aspx?nvpm=1%7c804%7c%7c%7c%7c271012%7c%7c%7c6%7c1%7c1%7c2%7c2%7c1%7c1%7c1%7c1%7c1 (дата звернення: 21.07.2020).
11. Негативні ринкові фактори, що перешкоджають падінню роздрібних цін на нафтопродукти. URL: <https://consulting.a95.ua/press-center/2020.html> (дата звернення: 21.08.2020).
12. Мазуренко В. П., Шапран В. П. Розвиток світового ринку нафтопродуктів в умовах глобалізації. URL: <http://jrnل.nau.edu.ua/index.php/SR/article/view/7099/7944> (дата звернення: 21.08.2020).

13. Гальчинський Л. Ю., Веремченко І. А. Факторний аналіз формування цін на світовому ринку нафти. *Економічний вісник НТУУ «КПІ»*. URL: <http://www.ela.kpi.ua/bitstream/123456789/8265/1/421-425.pdf> (дата звернення: 11.08.2020).
14. Рябцев Г. Причини й наслідки кризи на світовому ринку нафти та їх значення для України. URL: <http://visnyk.academy.gov.ua/wp-content/uploads/2013/11/2009-4-13.pdf> (дата звернення: 11.08.2020).
15. Маркевич К., Омельченко В. Глобальні енергетичні тренди крізь призму національних інтересів України. Аналітична доповідь. Київ: Заповіт, 2016. 118 с. URL: http://old.razumkov.org.ua/upload/2016_ENERGY-S.pdf (дата звернення: 1.08.2020).
16. Пилипів Н. І. Сучасний стан і перспективи розвитку нафтопереробної галузі України. *Актуальні проблеми розвитку економіки регіону*. 2011. Вип. 7(2). С. 113–120.
17. Топільницький П., Гринишин О., Мачинський О. Технологія первинної переробки нафти і газу: підруч. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2014. 468 с.
18. Топільницький П. І., Гринишин О. Б., Лазорко О. І., Романчук В. В. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості товарних нафтопродуктів: навч. посіб. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. 248 с.
19. Бойченко С., Пушак А., Топільницький П., Лейда К. Моторні палива: властивості та якість: підруч. / за ред. проф. С. Бойченка. Київ: ЦУЛ, 2017. 324 с.
20. Бойченко С., Лейда К., Матейчик В., Топільницький П. Проблеми хімотології. Проблеми та практика використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія / за ред. проф. С. Бойченка. Київ: ЦУЛ, 2017. 452 с.
21. Бойченко С. В., Иванов С. В., Бурлака В. Г. Моторні палива і мастила для сучасної техніки: монографія. Київ: НАУ, 2005. 216 с.

22. Топільницький П. І., Голич Ю. В., Бойченко С. В., Романчук В. В. Залежність зневоднення нафт від їх фізико-хімічної характеристики. *Нафтогазова галузь України*. 2015. № 1. С. 25–30.
23. Химмотология. Свойства и применение топлив, смазочных и специальных материалов: в 2 ч. / под ред. Спиркина В. Г., Татура И. Р. Москва: Российский государственный университет нефти и газа им. Губкина И. М., 2014. 246 с.
24. Караулов А. К., Худолий Н. Н. Автомобильные топлива. Бензин и дизельное. Ассортимент и применение. *Справочник*. Киев: Радуга, 1999. 214 с.
25. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Чечкенов И. В. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент. Санкт-Петербург: НПИКЦ, 2002. 264 с.
26. Фомин Г. С., Фомина О. Н. Нефть и нефтепродукты. *Энциклопедия международных стандартов*. Москва: Протектор, 2006. 1040 с.
27. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Орешенков А. В. Качество автомобильных топлив. Санкт-Петербург: НПИКЦ, 2006. 400 с.
28. Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив. Дата оновлення: 04.12.2019. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/927-2013-%D0%BF> (дата звернення: 10.07.2020).
29. Ткачук В. В., Божидарнік Т. В., Речун О. Ю. Проблеми і перспективи формування і розвитку ринку біопалив в Україні. *Економічний часопис – XXI*. 2014. С. 45–48.
30. Ткачук В. В., Ягулюк С. В., Речун О. Ю. Формування ринку технічних культур в Україні. *Технічні науки та технології: науковий журнал*. Чернігів: ЧНТУ, 2018. № 1. С. 196–206.
31. Паливна суміш для двигунів внутрішнього згорання: пат. України на корисну модель № 63041. публ. 26.09.2011, бюл. № 18/2011.
32. Рівіс Й., Ковалишин С., Том'юк В. Спосіб одержання альтернативного зимового біопалива для дизельного двигуна: пат. 86133 Україна, МПК (2006) C10L1/02, C10L1/18./ № а200708087; заявл. 16.07.07; опубл. 25.03.09, бюл. № 6.

33. Сухенко Ю. Г., Литвиненко О. А., Рудик І. Л., Будзінський В. Б. Спосіб отримання метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії: пат. 23758 Україна, МПК С11В1/00. № u200613654; заявл. 25.12.06; опубл. 11.06.07, бюл. № 8.
34. Онойченко С. Н., Емельянов В. Е., Александрова Е. В. Использование добавок на основе изопропанола при производстве бензинов. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2003. № 2. С. 32–36.
35. Опарина Л. А., Кольванов Н. А., Гусарова Н. К., Сапрыгина В. Н. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. Москва, 2018. Т. 8, № 1. С. 19–34.
36. Царев А. В., Карпов С. А. Повышение экологических и эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов введением оксигенатов. *Химическая технология*. Москва, 2007. Т. 8, № 7. С. 324–328.
37. Бойченко С. В. Экологические аспекты использования моторных топлив. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. Киев, 2014. № 5/6. С. 35–44.
38. Вильданов Ф. Ш., Латыпова Ф. Н., Чанышев Р. Р., Даминев Р. Р., Каримов О. Х., Мамлиева А. В. Производство этилтретбутилового эфира – перспективное направление использования биоэтанола. *Башкирский химический журнал*. 2013. Т. 20, № 3. С. 145–149.
39. Башкатова С. Т. Присадки к дизельным топливам. Москва: Химия, 1994.
40. Voichenko S. V., Zakharchuk M. M. Aviation Fuels and Lubricants: Manual. Kyiv: NAU, 2012. 184 p.
41. EN 14331:2004 Liquid petroleum products. Separation and characterization of fatty acid methyl esters (FAME) from middle distillates – Liquid chromatography (LC) / gas chromatography (GC) method» [2004-04-01]. 14 p.
42. Пушак А. П. Інгібітори гідратоутворення та корозії: монографія. Київ: ТОВ «НВФ «Славутич-дельфін», 2016. 150 с.

43. Емельянов В. Е. Производство автомобильных бензинов. Москва: Техника, 2008. 192 с.
44. Фукс И. Г., Спиркин В. Г., Шабалина Т. Н. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле. Москва: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. 280 с.
45. Бойченко С. В. Химмотология: учебное пособие. Москва, 2015. 250с.
46. Dangol, N., Shrestha, D. S., Duffield, J. A. (2017). Life-cycle energy, GHG and cost comparison of camelina-based biodiesel and biojet fuel. *Biofuels*. URL: <http://doi.org/10.1080/17597269.2017.1369632> (дата зверення 08.09.2020).
47. Лісафін В. П., Лісафін Д. В. Проектування та експлуатація складів нафти і нафтопродуктів: підручник. Івано-Франківськ: Факел, 2006. 597 с.
48. Moser, B. R. (2010). Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: Golden opportunity of false hope? *Lipid Technol.* 22(12). P. 270–273.
49. Elfasakhany A. Alcohols as Fuels in Spark Ignition Engines: Second Blended Generation. Bahnhofstrabe, Deutschland, Germany: Lambert Academic Publishing, 2017. P. 320.
50. Гутаревич Ю. Ф., Устименко В. С. Теоретичне дослідження екологічних показників та паливної економічності автомобільних двигунів при використанні сумішевого бензину. *Вісник НТУ*. 2002. № 7. С. 64–68.
51. Емельянов В. Е., Макаров В. В. Этанолсодержащее топливо. *Мир нефтепродуктов*. 2006. № 1. С. 40.
52. Гутаревич Ю. Ф., Говорун А. Г., Корпач А. О., Сябро О. А. Этиловый спирт як моторне паливо. *Автошляховик України*. 1999. № 1. С. 7–10.
53. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. Москва: Мир, 2005. 288 с.
54. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Ленинград: Химия, 1981. 304 с.

55. Гурвич Л. М. Дисперсный состав загрязнений в растворах технических моющих средств. *Межоперционная очистка изделий*. Киев: Бровары, 1989. С. 55–56.
56. Гурвич Л. М., Шерстнев Н. М., Топчиев Д. А. Многофункциональные композиции ПАВ и полиэлектролитов для добычи и транспорта нефти. *Получение и применение реагентов для процессов добычи нефти и газа на базе нефтехимического сырья*. Уфа: БашВХО, 2007.
57. Демченко П. А. Научные основы составления композиций поверхностно-активных материалов: ЖВХО им. Д. И. Менделеева. Т. XI, 4, 1996. С. 381–387.
58. Закупра В. А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ. Москва: Химия, 1997. 367 с.
59. Подплетня О. А., Хмельникова Л. І. Аналітична, фізколоїдна хімія та метрологія: навч. посіб. Дніпропетровськ: Роял Принт, 2015. 238 с.
60. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург: Профессия, 2004. 240 с. С. 214.
61. Лебедекас С. В., Лебедева Г. В., Кулманаков С. П. Исследования по применению в транспортном секторе Литвы смесевых спиртовых топлив. *Ползуновский вестник*. 2009. № 1–2. С. 22–30.
62. Кочірко Б. Ф. Автомобільні палива. *Довідник*. Київ: Вид-во Європейського університету, 2007. 125 с.
63. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія: підруч. Вид. 3-тє, стереотипне. Львів: Центр Європи, 2006. С. 413.
64. Гончаров А. І., Корнілов М. Ю. *Довідник з хімії*. Київ: Вища школа, 2004. 304 с.
65. Возняк Л. В., Гімер П. Р., Мердух М. І., Паневник О. В. Гідравліка. Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2012. 327 с.: іл.
66. Хафизов Ф. Ш., Краснов А. В. Давление насыщенных паров для нефтепродуктов. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*. 2012. № 3. С. 406–412.

67. ГОСТ 1756-52 «Методы определения давления насыщенных паров». URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200004081> (дата звернення 02.09.2020).
68. Ренський І. О., Пономарьов М. Є., Бережницька О. С., Рудницька Г. А. Поверхневі явища та дисперсні системи. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. 84 с.
69. Мчедлов-Петросян М. О., Лебідь В. І., Глазкова О. М., Лебідь О. В. Колоїдна хімія: 2-ге вид., випр. і доп. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 500 с.
70. Спосіб одержання біодизельного палива у вигляді етилових ефірів олії та жирів. URL: <https://uapatents.com/3-65058-sposib-oderzhannya-biodizelnogo-paliva-u-viglyadi-etilovikh-efiriv-olijj-ta-zhiriv.html> (дата звернення 12.09.2020).
71. Big Chemical Encyclopedia: Chemical Substances, Components, Reactions, Process, Design. URL: https://chempedia.info/info/biodiesel_fuels_astm_specifications/ (дата звернення 02.09.2020).
72. Міжнародна база американських стандартів. URL: <https://www.astm.org/Standards/D1655.htm> (дата звернення 02.09.2020).
73. Чулков П. В. Моторні палива: ресурси, якість, замітники. *Довідник*. Москва, 1998. С. 379–404.
74. Лучечко Ю. Вихід на європейський ринок біоетанолу прискорить модернізацію спиртової галузі. *Економіст*. 2018. № 9. С. 2–6.
75. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, 2005. 302 p.
76. ДСТУ 3437-96 «Нафтопродукти. Терміни та визначення». [Чинний від 01.08.1997]. Київ: Управління Держспоживстандарту України, 1997. 100 с.
77. ДСТУ 4345:2004 «Нафтопродукти. Палива рідкі. Номенклатура показників якості». [Чинний від 01.01.2006]. Київ: Управління Держспоживстандарту, 2006. 18 с.
78. Богданов С. Н., Лаврик А. Н., Теремов А. С. Влияние добавок оксигенатов на антидетонационные свойства топлив для

- автомобильных двигателей с принудительным зажиганием. *Вестник Южно-Уральского ГУ*. 2008. № 23. С. 86–89.
79. Сич О. А., Стальмахович С. І. Дослідження миючих присадок до моторних палив. *Криміналістика і судова експертиза*. 2015. Вип. 60. С. 323–336.
80. Ярмолюк Б. М., Короткова Н. П., Береза Л. І. Тенденції застосування додатків до бензинів. *Каталіз і нафтохімія*. 2006. С. 53–70.
81. Яковлев А. А., Мельниченко И. Ю., Баклаева Н. Б., Иванова А. С. Эффективности применения этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) в производстве высокооктановых автобензинов. *Экономика нефтепереработки*. 2009. URL: <http://www.epn-consulting.ru/effektivnosti-primeneniya-etil-tret-butilovogo-efira-etbe-v--vysokooktanovux-avtobenzinov/> (дата зверення 05.05.2017).
82. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. Москва: Химия, 1996.
83. Лебедев С. В., Мартинюк М. А. Нафтопереробка і нафтохімія. 1998. № 1. С. 48–56.
84. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови». URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=62187 (дата зверення 05.05.2017).
85. ГСТУ 320.00149943.015:2000 «Бензини моторні сумішеві. Технічні умови». URL: [http://online.budstandart.com/ru/catalog/topic-catalogru/energetics/10._gstu_\(otraslevoy_223460/320.00149943.015-2000+66212-detail.html](http://online.budstandart.com/ru/catalog/topic-catalogru/energetics/10._gstu_(otraslevoy_223460/320.00149943.015-2000+66212-detail.html) (дата зверення 05.05.2017).
86. Екологічні норми «Євро». *Пропозиція. Головний журнал з питань агробізнесу*. URL: <https://propozitsiya.com/ua/ekologichni-normi-ievro> (дата зверення 05.05.2017).
87. ДСТУ 8705:2017 «Паливо дизельне довготривалого зберігання. Технічні умови». URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=71338. (дата зверення 05.05.2017).
88. Волошина С. В., Костакова Л. Д., Логвиненко Н. І. Світовий ринок нафтопродуктів: тенденції розвитку і перспективи для України. URL: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=5998> (дата зверення 05.05.2017).

89. Юр'єва П. Б. Світовий ринок нафти: ключові характеристики та тенденції. *Економіка і суспільство*. 2018. Вип. 15. С. 85–94.
90. Лютий С. М., Кочірко Б. Ф., Щербініна Л. О. Сучасний стан і тенденції розвитку нафтопереробної промисловості світу. *Вісник НАУ*. 2016. № 1. С. 134–138.
91. Сапронов Ю. А., Костенко Д. М. Аналіз ринку нафти в Україні. *Економіка та управління національним господарством*. 2012. № 4. С. 56–67.
92. Рябцев Г. Причини й наслідки кризи на світовому ринку нафти та їх значення для України. URL: <http://visnyk.academy.gov.ua/wp-content/uploads/2013/11/2009-4-13.pdf> (дата зверення 05.05.2018).
93. Пилипів Н. І., Пятничук І. Д. Сучасний стан і перспективи розвитку нафтопереробної галузі України. URL: <http://www.pu.if.ua/depart/Finances/resource/file> (дата зверення 05.05.2018).
94. Гайдай О. О. Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами: дис. ... канд. техн. наук / 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. Технічні науки Київ: Національний авіаційний університет, 2019.
95. Гайдай О. О., Зубенко С. О., Полункін Є. В., Пилявський В. С., Екологічні та експлуатаційні характеристики палива моторного біологічного Е-85. *Матеріали збірника наукових статей III Всеукраїнського з'їзду екологів*. Вінниця: ВНТУ, 2018. С. 308–310.
96. Будзінська І., Горбатова І., Шкільнюк І. Впровадження нових стандартів – шлях до забезпечення якості авіаційних палив. *Поступ в нафтогазолпереробній та нафтохімічній промисловості: матеріали X Міжнар. наук.-практичн. конф.* Львів, 18–23 травня 2020. С. 260–261.
97. Ткачук В. В. Оцінка якості світлих нафтопродуктів. *Товари і ринки*. Київ: КНТЕУ, 2014. № 1. С. 131–138.

98. Neoureddini H., Teoh B.C., Davis Clements L. Viscosities of Vegetable Oils and Fatty. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1992. Vol. 69. № 12. P. 189–191.
99. Bentivoglio D., Rasetti M. Biofuel sustainability: review of implications for land use and food price. *Rivista di Economia Agraria*, Anno LXX, n. 1, 2015. P. 7–31.
100. Popp J., Lakner Z., Harangi-Rákos M., Fári M. The effect of bioenergy expansion: Food, energy, and environment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 32. April 2014. P. 559–578.
101. Tyner W. E. The integration of energy and agricultural markets. *Agricultural Economics*. № 41. 2010. P. 193–201.
102. Machiela. P. Summary of the Fire Safety Impacts of Methanol as a Transportation. *Fuel*. SAE, 2001. 113 p.
103. Shashank Mishra, Kiran Raj Bukkarapu, Anand Krishnasamy (2020). A composition based approach to predict density, viscosity and surface tension of biodiesel fuels. *Fuel*. Vol. 285.
104. Ashok, K. Nanthagopal, Ong Hwai Chyuanb Phung, Thi Kim Le, Kedar Khanolkar, Ninad Rajea Arun Raja, V. Karthickeyan, A. Tamilvanan (2020). Multi-functional fuel additive as a combustion catalyst for diesel and biodiesel in CI engine characteristics. *Fuel*. Vol. 278.
105. Alvarez Serafini, M. S.; Tonetto, G. M. Production of fatty acid methyl esters from an olive oil industry waste. *Braz. J. Chem. Eng.* 2019. P. 297.
106. Семенов В. Біодизельне паливо для України. *Вісник НАН України*. 2007. № 4. С. 123–129.
107. Козак Ф. В., Мельник В. М., Прунько І. Б., Войцехівська Т. Й. Економічна ефективність використання біоетанолу на двигунах внутрішнього згорання. *Автомобільний транспорт*. 2018. № 42. С. 22–28.
108. Бурлака В. Г. Сучасні тренди науково-технологічного розвитку та їх роль у нафтовому секторі. *Актуальні проблеми економіки*. 2013. № 5. С. 54–65.

109. Kiryushin, S. IMO 2020: Energy sector perspective. URL: https://www.refiningandpetrochemicalsme.com/refining/27979-imo-2020-energy-sector-perspective?utm_source=mail&utm_medium=Social-Share 03.02.2020 (дата зверення 05.05.2018).
110. Boslego, R. China's Refinery Capacity Overwhelms IMO 2020 Impact. URL: <https://seekingalpha.com/article/4317961-chinas-refinery-capacity-overwhelms-imo-2020-impact> 20.01.2020 (дата зверення 05.05.2018).
111. Jurac, Z., Zlatar, V. Optimization of raw material mixtures in the production of biodiesel from vegetable and used frying oils regarding quality requirements in terms of cold flow properties. *Fuel Proc. Technol.* 2013. P. 106, 113.
112. Encinar, J. M., González, J. F., Pardal, A. Transesterification of castor oil under ultrasonic irradiation conditions. Preliminary results. *Fuel Proc. Technol.* 2012. P. 103.
113. Sharma B. K., Adhvaryu A., Erhan Z. Liu, Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006. P. 83.
114. Ткачук В. В., Захарчук В. И. Технология получения и эксплуатационные характеристики изопропилового эфира рапсового масла. *Химия и технология топлив и масел.* № 6. Москва: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2012. С. 3–7.
115. Ткачук В. В., Захарчук В. И., Захарчук О. В. Улучшение эксплуатационных характеристик биодизельного топлива. *ЕКО ВАРНА: материалы междунар. конф.* Варна, 2015. С. 250–256.
116. Yakovlieva A., Boichenko S. (2020). Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine. *Systems, Decision and Control in Energy I. Studies in Systems, Decision and Control.* Vol. 298. Springer, Cham.
117. Chaturvedi, S., Bhattacharya, A., Khare, S. K., Kaushik, G. (2018). Camelina sativa: An Emerging Biofuel Crop. *Handbook of Environmental Materials Management.* P. 1–38. Springer.

118. Solis, J. L., Berkemar, A. L., Alejo, Kiros, L. (2017). Biodiesel from rapeseed oil (*Brassica napus*) by supported Li₂O and MgO. *Int. J. Energy Env. Eng.* 8(1), 9–23. URL: <https://doi.org/10.1007/s40095-016-0226-0> (дата звернення 05.05.2020).
119. Panchuk, M., Kryshchyna, S., Shlapak, L., Kryshchyna, L., Yarovyi, V., Sladkowski, A. (2017). Main trend of biofuels production in Ukraine. *Trans. Probl.* 12(4), 95–103. URL: <https://doi.org/10.20858/tp.2017.12.4.2> (дата звернення 05.05.2020).
120. Issariyakul, T., Dalai, A. K. (2010). Biodiesel production from green-seed canola oil. *Energy Fuels.* 24(9), P. 4652–4658. URL: <https://doi.org/10.1021/ef901202b> (дата звернення 05.05.2020).
121. Dunn, R. O. (2001). Alternative jet fuels from vegetable oils. *Trans. ASAE.* 44(6), P. 1751–1757.
122. Zaleckas, E., Makarevičienė, V., Sendžikienė, E. (2012). Possibilities of using *Camelina sativa* oil for producing biodiesel fuel. *Transport.* 27(1), P. 60–66.
123. Demirbas, A., Karslioglu, S. (2007). Biodiesel production facilities from vegetable oils and animal fats. *Energy Sourc. Part A: Recov. Util. Env. Eff.* 29(2), P. 133–141. URL: <https://doi.org/10.1080/009083190951320>
124. JAL Biofuel Demo Flight First to Use Energy Crop *Camelina* / CSR/ Environment, Tokyo. December 16, 2008. URL: <http://press.jal.co.jp/en/release/200812/003149.html> (дата звернення 05.06. 2020).
125. Wang, W.-Ch., Tao, L., Markham, J., Zhang, Y., et al. (2016). Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. P. 98.
126. Chuck, C. J., Donnelly, J. (2014). The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. *Appl. Energy.* P. 118, 83–91.
127. Pearlson, M., Wollersheim, C., Hileman, C. J. (2013). A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production. *J. Biofuel. Bioprod. Biorefining.* P. 89–96.
128. Yakovlieva, A. V., Boichenko, S. V., Leida, K., Vovk, O. A., Kuzhevskii, Kh. (2017). Influence of rapeseed oil ester

- additives on fuel quality index for air jet engines. *Chem. Technol. Fuels Oils* 53(3). P. 308–317.
129. Lapuerta, M., Canoira, L. (2016). The suitability of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) as blending agents in Jet A-1. *Biofuels for Aviation. Feedstoc. Technol. Imp.* P. 47–84.
130. Iakovlieva, A., Vovk, O., Boichenko, S., Lejda, K., Kuszewski, H. (2016). Physical-chemical properties of jet fuels blends with components derived from rapeseed oil. *Chem. Technol.* 10(4). P. 485–492.
131. Yakovlieva, A. V., Boichenko, S. V., Lejda, K., Vovk, O. O. (2019). Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives. Kyiv, NAU. P. 207.
132. Cherian, G. Camelina sativa in poultry diets: opportunities and challenges. *Biofuel co-products as livestock feed. Opportunities and challenges*, at Ed. Harinder P.S.M. Rome, Ch. 17. P. 303–310.
133. Калетнік Г., Кириленко І. Г. Біопаливо: продовольча, енергетична та екологічна безпека України. *Біоенергетика = Bioenergy: Всеукраїнський науково-виробничий журнал*. Київ, 2013. С. 152–159.
134. Кириленко І. Г., Дем'янчук В. В., Андрющенко Б. В. Формування ринку українського біопалива: передумови, перспективи, стратегія. *Економіка АПК*. Київ, 2015. № 4. С. 62.
135. Братичак М. М. Основи промислової нафтохімії: підруч. Львів: Вид-во нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. 604 с.
136. Iakovlieva A. V., Boichenko S. V., Vovk O. O. Overview of innovative technologies for aviation fuels production. *Chemistry and chemical technology*. 2013. № 3. Vol. 7. P. 305–312.
137. Aksenov A., Seregin E., Yanovskii L. and S. Boichenko. Modern Paradigm and Prospects of Chemmotology Development. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. № 4 (578). 2013. P. 13–20.
138. Patrylak L. K. Ethanol containing ethyl esters of fatty acids as perspective environment like fuel. *Fuel*. 2013. № 113 (2013). P. 650–653.

139. Iakovlieva A., Vovk O., Boichenko S., Lejda K. Physical-chemical properties of jet fuels blends with components derived from rapeseed oil. *Chemistry&Chemical Technology*. 2016. Vol. 10. № 4. P. 485–492.
140. Luque R., Melero A., *Advances in biodiesel production: Process and technologies*, Oxford-CambridgePhiladelphia-New Delhi, Woodhead Publishing, 2012, P. 69–90.
141. Bringezu S., Schutz H., O'Brien M., Kauppi L., Howarth R. W., McNeely J. *Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels*. UNEP. 2009. 120 p.
142. Матюшина Р. Р., Ахметов С. А., Шириязданов Р. Р., Давлетшин А. Р., Теляшев Э. Г., Рахимов М. Н. Приоритеты в производстве и применении биотоплив на постнефтяном этапе развития топливной энергетики. *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 10. 2012. С. 35–38.
143. Kryshchuk, S. Kryshchuk, L., Melnyk, V., Dolishnii, B., Prunko, I., Demianchuk, Y. Experimental research on diesel engine working on a mixture of diesel fuel and fusel oils. *Transport problems*. 2017. Vol. 12, No. 2. P. 53–63.
144. Iakovlieva A., Boichenko S., Lejda K., Vovk O., Shkilniuk I. Vacuum Distillation of Rapeseed Oil Esters for Production of Jet Fuel Bio-Additives. *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 187. P. 363.
145. Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010. P. 999–1005.
146. Кашковский В. И., Григорьев А. А. Метатезис олефинов – прошлое, настоящее, будущее *Катализ и нефтехимия*. 2006. № 14. URL: <https://kataliz.org.ua/arhiv/14-2006.pdf> (дата звернення 05.05.2020).

РОЗДІЛ 2

ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ БЕНЗИНІВ З БІОКОМПОНЕНТАМИ

2.1. Дослідження експлуатаційних властивостей бензинів з біокомпонентами

2.1.1. Експлуатаційні властивості палив з біокомпонентами, що одержані на основі прямогонних бензинів. Бензинові фракції, одержані на нафтопереробних заводах на установках атмосферної перегонки, мають низькі октанові числа, в межах 65–75 за дослідним методом [1]. За низьких показників октанового числа використання такого палива загрожує негативними наслідками для двигуна через його детонацію. З найбільш поширених: передчасний знос клапанів і сідел, а також залишки нагару на стінках і поверхнях. Отже, октанове число повинно бути відповідним для того чи іншого двигуна, тому актуальним є застосування різних методів підвищення октанового числа бензину [2].

Кількість нових авто, вироблених у 2019 році, на дорогах України відносно невелика – лише 150 тисяч. У діапазоні 2010–2016 років випуску – 1 мільйон 34 тис. шт.; 2005–2009 р.в. – 1 504 тис.; 2000–2004 р.в. – 1 386 тис.; автівок 1995 року випуску та старіших – 1 212 одиниць. Наявність таких автомобілів потребує виробництва бензинів, які би відповідали екологічним вимогам та мали низьку собівартість [3].

У зв'язку з цим зростає інтерес до використання біокомпонентів, які покращували б екологічні та експлуатаційні властивості палива. Світовий досвід показує, що використання у бензиновій суміші 10–15 % біокомпонентів не справляє негативного впливу на техніко-експлуатаційні показники роботи двигуна внутрішнього згорання. Крім того, у використанні такого палива більше переваг (рис. 2.1), оскільки це більш екологічно чистий вид палива, під час його використання утворюється менше викидів при спалюванні. Таке паливо можна адаптувати до існуючих конструкцій двигунів, яке буде добре використовуватися за будь-яких умов. При цьому таке паливо

краще для двигунів, воно знижує загальні витрати на контроль за забрудненням двигуна і тому його використання вимагає менше витрат на технічне обслуговування.

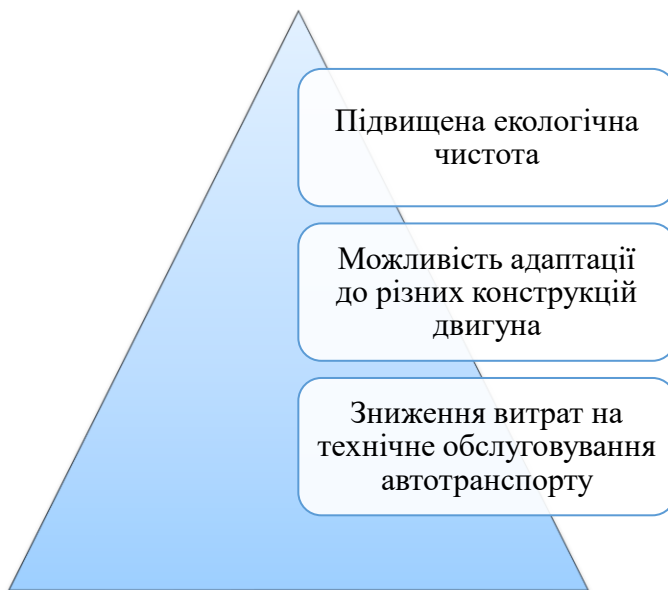


Рис. 2.1. Переваги використання біокомпонентів у бензині

Разом із цим, сучасні вимоги до бензинів полягають у тому, що вони мають забезпечувати створення однорідної паливно-повітряної суміші необхідного складу за будь-яких температурних умов. При цьому паливо має добре випаровуватись, мати невеликий поверхневий натяг, хороші пускові властивості, забезпечувати швидке прогрівання холодного двигуна. Для цього паливо повинно мати високу температуру згорання, згорати повністю, без детонації на всіх режимах роботи двигуна. Для автомобілів, які сьогодні користуються попитом у споживачів, необхідне високооктанове паливо з антидетонаційними властивостями, які характеризуються моторним октановим числом 92, 95 та 98. Разом із цим, в автопарку України в наявності автомобілі з бензиновими двигунами зі ступенем стискання до 8,5, а також вантажні автомобілі попереднього покоління, які потребують використання низькооктанового бензину.

Для підвищення октанового числа прямогонного бензину традиційно НПЗ використовують процес каталітичного риформінгу, а його кінцевий продукт – риформат, додають в автобензин як основне джерело ароматичних вуглеводнів та бензолу (вміст ароматики в

риформаті становить 60–70 %, в тому числі бензолу 2–7 % мас.). Сам процес риформінгу є досить енергоємним з використанням дорогих платинових каталізаторів, а вихід цільових продуктів складає 80–84 % мас. З метою зниження частки ароматичних вуглеводнів і бензолу пропонуються різні варіанти переробки продуктів риформінгу, але вони призводять до додаткових витрат. Проте вимоги стандарту регламентують вміст ароматичних вуглеводнів в бензині до 35 %, бензолу до 1 %. Кардинального зниження ароматичних вуглеводнів, в тому числі бензолу, можна досягти за рахунок зменшення частки продуктів риформінгу та використання октанопідвищуючих компонентів для збереження октанового числа бензину на необхідному рівні [1]. У зв'язку з цим зростає інтерес до використання біокомпонентів, які б покращували екологічні та експлуатаційні властивості палива та були економічно доцільними під час додавання до бензинів із низьким октановим числом.

Виходячи з вище зазначеного, необхідно було оцінити вплив біокомпонентів на фізико-хімічні властивості бензинових фракцій, що одержані з різних нафт, визначити необхідну кількість біокомпонентів для отримання октанового числа 80. Для досліджень були взяті бензинові фракції, одержані під час перегонки нафти Рожнятівського родовища (фр. 54–200 °С), Стинявського родовища (фр. 49–200 °С), суміші нафт західноукраїнських родовищ та суміші нафт східноукраїнських родовищ (фракції до 200 °С).

Бензини одержували розгонкою на апараті АРН-2 до 200 °С, фракції було проаналізовано за найбільш важливими показниками. Результати досліджень фізико-хімічних показників даних бензинових фракцій наведені в табл. 2.2.

Бензинові фракції характеризуються невисоким вмістом сірки, достатньо високим вмістом ароматичних та нафтенових вуглеводнів. Густина бензинових фракцій нафт становить 753–769 кг/м³. Водорозчинні луги і кислоти відсутні. Октанове число даних фракцій, визначено за дослідним методом, не є високими.

Як основу для одержання високооктанового бензину А-92 та А-95 використовували бензин каталітичного крекінгу, риформат каталітич-

ного риформінгу, рафінат бензольного виробництва, прямогонний бензин, сольвент нафтовий. Це ті продукти, які виробляються на сучасному нафтопереробному заводі та є доступними на ринку нафтопродуктів. Для збільшення октанового числа бензинів використовували метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ), біоетанол та ізобутан.

Таблиця 2.2

Фізико-хімічні показники бензинових фракцій різних нафт

Найменування показника	Рожнятівське родовище Фракція 54–200 °С	Стинавське родовище Фракція 49–200 °С	Суміш західно- українських нафт	Суміш східно- українських нафт
Вміст сірки, % мас.	0,011	0,017	0,016	0,014
Груповий склад, % мас.:				
– парафінові вуглеводні, % мас.	53,12	51,23	38,6	36,2
– нафтові вуглеводні, % мас.	28,02	27,59	34,2	38,6
– олефінові вуглеводні, % мас.	0,11	0,15	-	-
– ароматичні вуглеводні, % мас.	18,75	21,03	27,2	25,2
Показник заломлення	1,4275	1,4274	1,4302	1,4316
Густина при 20 °С, кг/м ³	763	753	769	754
Молекулярна маса	126,5	118	123	129
Фактичні смоли, мг/100 см ³	23	27	19	21
Октанове число за дослідним методом	65	63	66	67

Бензин каталітичного крекінгу (бензин КК) одержують на відповідній установці, яка призначена для збільшення глибини переробки нафти та одержання високоякісного бензину. Промисловий процес

проводять за температури 450–510 °С, тиску 0,14–0,18 МПа, з використанням цеолітвмісних каталізаторів.

Риформат каталітичного риформінгу (риформат КР) одержували на установці каталітичного риформінгу, яка призначена для одержання високооктанового компонента бензину з низькооктанових бензинів шляхом їх ароматизації.

Промислові процеси каталітичного риформінгу відбуваються на платинових каталізаторах у середовищі воденьвмісного газу за температури 470–520 °С, тиску 1,5–3,0 МПа, об'ємній швидкості подачі сировини – 1–2 год⁻¹. Для зменшення вмісту бензолу в риформаті можливі два шляхи – виділення з сировини риформінгу бензолуутворюючої фракції або виділення з риформату бензольної фракції.

Рафінат бензольного виробництва (рафінат БВ) є побічним продуктом екстракції ароматичних вуглеводнів із риформату каталітичного риформінгу. Прямогонний бензин (ПБ) одержували під час атмосферної перегонки нафти. Сольвент нафтовий являє собою суміш ксилолів, яку одержують у процесі екстракції риформату каталітичного риформінгу.

Як біокомпоненти використовували біометанол, біоетанол, біоізопропанол, біоізобутанол, метилтретбутиловий естер (МТБЕ) та етилтретбутиловий естер (ЕТБЕ).

До прямогонних бензинів додавали вище наведені біокомпоненти в кількості 10 та 20 %. Октанові числа визначали розрахунковим методом з урахуванням адитивності показників. Окрім того, враховували кількість додатку до досягнення октанового числа 80. Результати представлені в табл. 2.3.

Оптимальні рецептури низькооктанового бензину з різними біокомпонентами запропоновано на основі цін на складники таких сумішей та вимоги щодо їх якості. Найнижча собівартість буде в суміші прямогонного бензину та ізобутанолу, незважаючи на те, що його вміст у суміші найвищий. Перевага ізобутанолу полягає у тому, що він не буде викликати розшарування суміші, а виступить як гомогенізатор.

**Визначення октанових чисел сумішевих бензинів
під час використання прямогонних бензинів
різних нафт і біоспиртів**

Додаток до бензину	ОЧ	ОЧ під час додавання додатку до бензину в кількості		Кількість додатку для досягнення ОЧ=80, %
		10 %	20 %	
1	2	3	4	5
бензин Стинява	63			
біометанол	122	68,90	74,80	28,8
біоетанол	121	68,80	74,60	29,3
біоізопропанол	117	68,40	73,80	31,5
біоізобутанол	108	67,50	72,00	37,8
МТБЕ	118	68,50	74,00	30,9
ЕТБЕ	119	68,60	74,20	30,4
бензин Рожнятів	65			
біометанол	122	70,70	76,40	26,3
біоетанол	121	70,60	76,20	26,8
біоізопропанол	117	70,20	75,40	28,8
ізобутанол	108	69,30	73,60	34,9
МТБЕ	118	70,30	75,60	28,3
ЕТБЕ	119	70,40	75,80	27,8
бензин СЗУН	66			
біометанол	122	71,60	77,20	25,0
біоетанол	121	71,50	77,00	25,5
біоізопропанол	117	71,10	76,20	27,5
біоізобутанол	108	70,20	74,40	33,3
МТБЕ	118	71,20	76,40	26,9
ЕТБЕ	119	71,30	76,60	26,4
бензин ССУН	67			
біометанол	122	72,50	78,00	23,6

Закінчення таблиці 2.3

1	2	3	4	5
біоетанол	121	72,40	77,80	24,1
біоізопропанол	117	72,00	77,00	26,0
біоізобутанол	108	71,10	75,20	31,7
МТБЕ	118	72,10	77,20	25,5
ЕТБЕ	119	72,20	77,40	25,0

Слід врахувати вимогу ДСТУ щодо кількості кисню у товарному бензині, яка не повинна перевищувати 2,7 % (в ізобутанолі вміст кисню 21,6 %). У зв'язку з цим для виробництва бензину А-80 можна рекомендувати наступну рецептуру для одержання бензину з ОЧ=80 (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Рекомендована рецептура для одержання бензину з ОЧ=80

Складові суміші	Октанове число	Вміст, %	Октанове число суміші	Ціна компоненту, грн./т	Вартість суміші, грн./т
Бензин прямогонний (Рожнятівське родовище)	65	57	80,82	15000	20628
Риформат	95	29		27200	
Біоізобутанол	108	4		26000	
МТБЕ	119	10		31500	

Кількість ізобутанолу в розробленій суміші варто залишити в кількості 4 %, МТБЕ в кількості 10 %. Тоді загальний вміст кисню буде знаходитись у межах допустимих норм. Вміст риформату в суміші слід встановити на рівні 29 %. Одержану бензинову суміш перевіряли на дотримання вимог згідно стандарту.

Результати наведено в табл. 3.7.

Аналізуючи фізико-хімічні показники розробленої бензинової суміші можна стверджувати, що цей вид палива відповідає вимогам.

Застосування компонентів, що підвищують октанове число, таких як ізобутанол та метилтретбутиловий ефір, а також риформат, підвищує октанове число прямогонного бензину, проте вартість бензину залишається конкурентноспроможною, а саме 20628 грн/т [2].

Як бензинову основу використано бензин, одержаний із нафти Рожнятівського родовища, оскільки його октанове число менше, ніж в бензинах суміші східно- та західноукраїнських нафт.

Аналізуючи фізико-хімічні показники одержаної бензинової суміші можна зробити висновок, що даний вид палива відповідає вимогам ДСТУ 7687:2015, тобто може використовуватись у бензинових двигунах автотранспорту (табл. 2.5).

Таблиця 2.5

**Відповідність показників одержаного бензину вимогам
ДСТУ 7687:2015**

Назва показника	Значення норми згідно з ДСТУ 7687:2015	Визначені показники	Метод дослідження
1	2	3	4
Октанове число за дослідним методом	80	80,5	ДСТУ ISO 5164
Тиск насиченої пари у літній період, кПа	45–80	68,1	ДСТУ EN13016-1
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , в межах	720–775	762	ДСТУ ENISO3675
Фракційний склад:			Згідно з ГОСТ 2177 (метод А)
– об’ємна частка випаровування за температури 70 °С, %	20,0–50,0	32,0	
– об’ємна частка випаровування за температури 100 °С, %	46,0–71,0	64,0	
– об’ємна частка випаровування за температури 150 °С, %	75,0	76,0	
– температура википання кінцева, °С, не вище	210	203	
– об’ємна частка залишку після википання, % не більше	2	1,5	

Закінчення таблиці 2.5

1	2	3	4
Вміст сірки, мг/кг	<10	9	ДСТУ EN ISO 20884
Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, %	<35	34	ДСТУ 7686
Об'ємна частка бензолу, %	<1	0,9	ДСТУ EN12177
Масова частка кисню, %	<2,7	2,7	ДСТУ EN 12177
Концентрація фактичних смол мг/100 см ³	<5	4	ДСТУ ГОСТ 1567
Корозія на мідній пластинці (3 год за температури 50 °С) клас	1	1	ДСТУ EN ISO 2160

Згідно з даною таблицею, такі показники, як октанове число, тиск насиченої пари, густина, вміст сірки, об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, бензолу, масова частка сірки, вміст фактичних смол і корозія на мідній пластинці відповідають нормам ДСТУ 7687:2015. Випуск такого бензину дозволить забезпечити сотні тисяч водіїв бензином у відповідності з паспортом автомобіля.

2.1.2. Експлуатаційні властивості бензинів, що одержані за допомогою високооктанових біокомпонентів. Метою даних досліджень було одержання високооктанових бензинів А-92 та А-95 шляхом використання високооктанових біокомпонентів. Як базові зразки визначено бензини А-92 та А-95-Євро 5, що виготовлені ПАТ «Укртатнафта». Нафтопереробні заводи мають у наявності цілий ряд установок, що забезпечують випуск товарної продукції. Для підвищення октанового числа бензинів використовують установки каталітичного риформінгу, де з рахунок реакцій дегідроциклізації утворюються ароматичні вуглеводнів, які мають високі октанові числа. Але через ймовірність утворення токсичних продуктів згорання їх вміст в бензинах обмежується. Процесом, який збільшує глибину

переробки нафти та вихід цінних бензинових і дизельних фракцій із нафти і підвищує глибину переробки нафти є каталітичний крекінг, але в бензинах каталітичного крекінгу є достатньо високий вміст ненасичених вуглеводнів.

Заводи випускають хімічні продукти, такі як бензол і толуол, що використовують у нафтохімічних синтезах. Побічним продуктом та-кого виробництва є рафінат бензольного виробництва, який має низьке октанове число. Тому важливо для нафтопереробного заводу максимально повно використати всі продукти, що він випускає і мінімально використовувати продукти, які необхідно закуповувати.

Для встановлення вихідних даних для компаундування бензинів за вмістом бензолу і ароматики, що регламентуються ДСТУ, необхідно знати хроматорграфічний склад кожного окремого компонента.

Детальний вуглеводневий склад бензину каталітичного крекінгу, бензину каталітичного риформінгу, рафінату бензольного виробництва, прямогонного бензину, одержаний хроматографічним методом, наведені у табл. 2.6–2.8.

Таблиця 2.6

Детальний вуглеводневий аналіз бензину каталітичного риформінгу без бензоловмісної фракції (з вмістом вуглеводнів >0,15 % мас.)

Компонент	Маса, %	Об'ємна частка, %	Мольна частка, %
1	2	3	4
пропан	0,349	0,553	0,779
і-бутан	0,317	1,875	2,231
п-бутан	2,277	3,122	3,859
і-пентан	3,290	4,214	4,491
п-пентан	2,389	3,027	3,261
2,2-диметилбутан	0,329	0,402	0,375
2,3-диметилбутан	0,535	0,641	0,611
2-метилпентан	2,377	2,889	2,717
3-метилпентан	0,991	1,184	1,133
п-гексан	0,360	0,433	0,411

Продовження таблиці 2.6

1	2	3	4
бензол	0,942	0,851	1,188
2-метилгексан	0,942	0,851	1,188
2,3-диметилпентан	0,335	0,383	0,330
3-метилгексан	1,452	1,677	1,427
3-етилпентан	0,185	0,211	0,182
п-гептан	2,288	2,655	2,248
2,2-диметилгексан	0,164	0,188	0,142
2,2,3-триметилпентан	0,296	0,328	0,255
толуол	24,785	22,285	26,493
2,3-диметилгексан	0,368	0,410	0,317
2-метилгептан	1,166	1,325	1,005
4-метилгептан	0,672	0,757	0,580
3-метилгептан	1,462	1,643	1,260
3-етилгексан	0,341	0,379	0,294
п-октан	1,135	1,282	0,979
N-с9-3	0,234	0,238	0,018
етилбензол	4,266	3,904	3,957
m-ксилол	11,559	10,614	10,724
p-ксилол	4,720	4,350	4,379
4-метилоктан	0,277	0,306	0,213
2-метилоктан	0,298	0,332	0,229
3-метилоктан	0,369	0,406	0,283
o-ксилол	5,700	5,139	5,288
п-нонан	0,277	0,307	0,213
i-пропілбензол	0,368	0,339	0,302
п-пропілбензол	1,214	1,118	0,995
1-метил-3-етилбензол	3,401	3,122	2,787
1-метил-4-етилбензол	1,526	1,406	1,251
1,3,5-триметилбензол	1,626	1,492	1,333
1-етил-2-метилбензол	1,114	1,003	0,913
1,2,4-триметилбензол	5,079	4,601	4,162
1,2,3-триметилбензол	0,968	0,859	0,793
індан	0,296	0,243	0,002
1-диметил-3-п-пропілбензол	0,234	0,216	0,172

Закінчення таблиці 2.6

1	2	3	4
1,3-диметил-5-етилбензол	0,285	0,257	0,209
1,4-диметил-2-етилбензол	0,172	0,155	0,126
1,3-диметил-4-етилбензол	0,163	0,151	0,108
1,2-диметил-4-етилбензол	0,305	0,277	0,224
1,2,4,5-тетраметилбензол	0,216	0,193	0,158
1,2,3,5-тетраметилбензол	0,295	0,263	0,217

Таблиця 2.7

**Детальний вуглеводневий аналіз рафінату
(з вмістом вуглеводнів >0,15 % мас.)**

Компонент	Маса, %	Об'ємна частка, %	Мольна частка, %
1	2	3	4
n-бутан	0,214	0,248	0,330
i-пентан	1,745	1,892	2,173
n-пентан	1,699	1,823	2,116
2,2-диметилбутан	2,804	2,902	2,923
циклопентан	0,518	0,467	0,664
2,3-диметилбутан	2,778	2,821	2,896
2-метилпентан	14,381	14,792	14,993
3-метилпентан	13,464	13,616	14,038
n-гексан	21,608	22,014	22,529
2,2-диметилпентан	1,135	1,131	1,018
метилциклопентан	4,198	3,768	4,482
2,4-диметилпентан	1,977	1,974	1,772
3,3-диметилпентан	0,914	0,886	0,819
циклогексан	0,714	0,616	0,782
2-метилгексан	9,559	9,463	8,571
2,3-диметилпентан	3,302	3,191	2,960
1,1-диметилциклопента	0,191	0,170	0,175
1,1- диметилциклопентан	0,191	0,170	0,175

Закінчення таблиці 2.7

1	2	3	4
3-метилгексан	10,586	10,347	9,489
1с,3-диметилциклопентан	0,301	0,271	0,275
1t,3-диметилциклопентан	0,296	0,265	0,271
3-етилпентан	0,914	0,880	0,820
1t,2-диметилциклопентан	0,365	0,326	0,334
n-гептан	4,469	4,391	4,007
метилциклогексан	0,163	0,142	0,149
толуол	0,156	0,121	0,010

Таблиця 2.8

**Детальний вуглеводневий аналіз фракції прямогонного бензину
(з вмістом вуглеводнів >0,2 % мас.)**

Компонент	Маса, %	Об'єм, %	Молі, %
1	2	3	4
i-пентан	3,724	4,238	4,453
n-пентан	12,832	14,452	15,344
2.2-диметилбутан	0,609	0,662	0,610
циклопентан	0,990		0,936
2.3-диметилбутан	2,394	2,552	2,397
2-метилпентан	12,997	14,035	13,012
3-метилпентан	5,621	5,968	5,628
n-гексан	10,474	11,203	10,486
метилциклопентан	4,958	4,671	5,082
2.4-диметилпентан	0,457	0,479	0,393
бензол	8,357	6,706	9,231
Циклогексан	8,454	7,659	8,666
2-метилгексан	2,121	2,204	1,826
2.3-диметилпентан	0,630	0,639	0,543
1.1-диметилциклопентан	0,379	0,354	0,333
3-метилгексан	2,090	2,145	1,799

Закінчення таблиці 2.8

1	2	3	4
1с.3-диметилциклопентан	0,624	0,591	0,548
1t.3-диметилциклопентан	0,555	0,523	0,488
1t.3- диметилциклопентан	0,963	0,904	0,846
n-гептан	3,346	3,451	2,881
метилциклогексан	6,163	5,649	5,415
етилциклопентан	0,266	0,244	0,233
толуол	2,964	2,411	2,775
2-метилгептан	0,326	0,320	0,246
3-етилгексан	0,488	0,482	0,369
n-октан	0,351	0,352	0,265
о-ксилол	1,068	0,856	0,858
2.6-диметилнонан	1,221	1,164	0,674
нафталін	0,972	0,669	0,655

Вміст бензину каталітичного риформінгу в бензині є найвищим.

За допомогою хроматографічного методу дослідження встановлено, що основними високооктановими компонентами бензину каталітичного крекінгу є ізобутан, n-бутан, ізопентан, 2-метилбутен-2, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, бензол, толуол, етилбензол, мета-, пара-, ортоксилоли, 1-метил-3-етилбензол, 1-метил-4-етилбензол; 1,2,4- триметилбензол, 1,2-диметил-4-етилбензол.

Низькооктановими компонентами є n-пентан, n-гексан, 2-метилгексан, n-октан. Основними високооктановими компонентами бензину каталітичного риформінгу без бензольної фракції є ізобутан, n-бутан, 2-метилпентан, 3-метилгексан, толуол; мета-, орто-, пара ксилоли, 1-метил-3 етилбензол; 1,2,4 триметилбензол. Компоненти, що мають низькі октанові числа – це n-пентан, n-гексан, n-гептан, n-октан.

Бензин каталітичного риформінгу більше, ніж на 90 % складається з ізоалканів та ароматичних вуглеводнів. В рафінаті бензольного виробництва високооктановими компонентами є ізопентан; 2,2 диметилбутан, 2,3 диметилбутан, 2 метилпентан, 3-метилпентан,

метил циклопентан, 2,4 диметилпентан, 2,3 диметилпентан. Компонентами з низьким октановим числом є н-пентан, н-гексан, 3-метилгексан, н-гептан. Оскільки вміст компонентів із низьким октановим числом високий, октанове число рафінату є низьким.

На першому етапі досліджень отримували базові основи бензинів А-92 та А-95 шляхом змішування нафтових складових: бензину каталітичного крекінгу, риформату каталітичного риформінгу, рафінату бензольного виробництва та сольвенту нафтового (рис. 2.2–2.3).

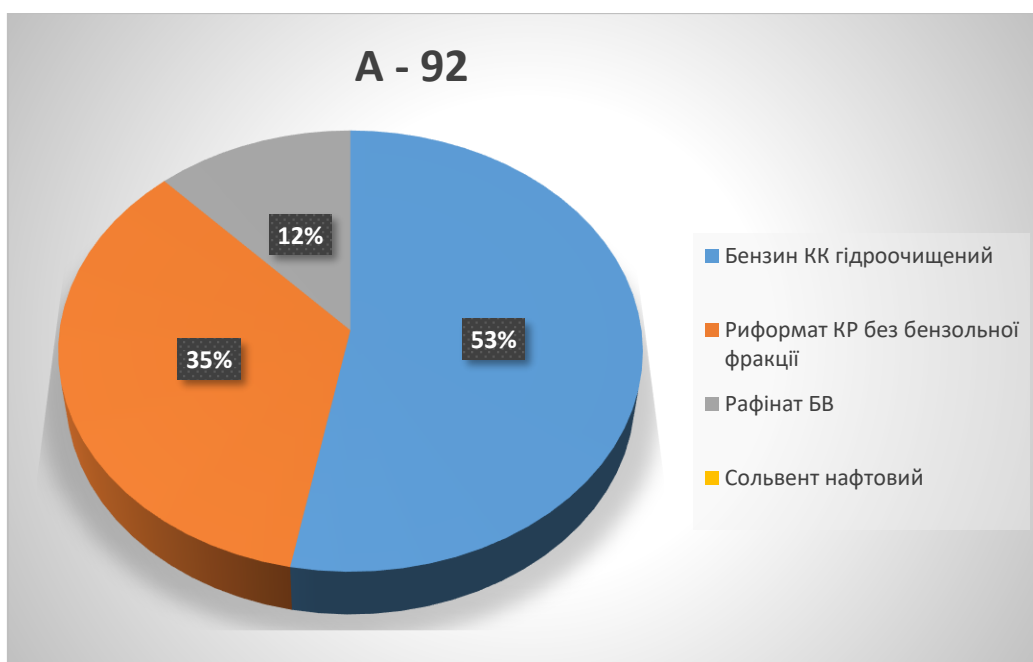


Рис. 2.2. Склад базової основи для одержання бензинів А-92

Співвідношення компонентів повинне бути таким, щоб забезпечити октанове число в суміші близько 90 для бензину А-92 та 93 для бензину А-95.

На другому етапі визначали вплив біокомпонентів на зміну октанового числа базової бензинової основи. Для цього до базових основ додавали біокомпоненти в кількості 5, 7 та 10 % об. кожний. Як біокомпоненти використовували МТБЕ, біоетанол та біоізобутанол.

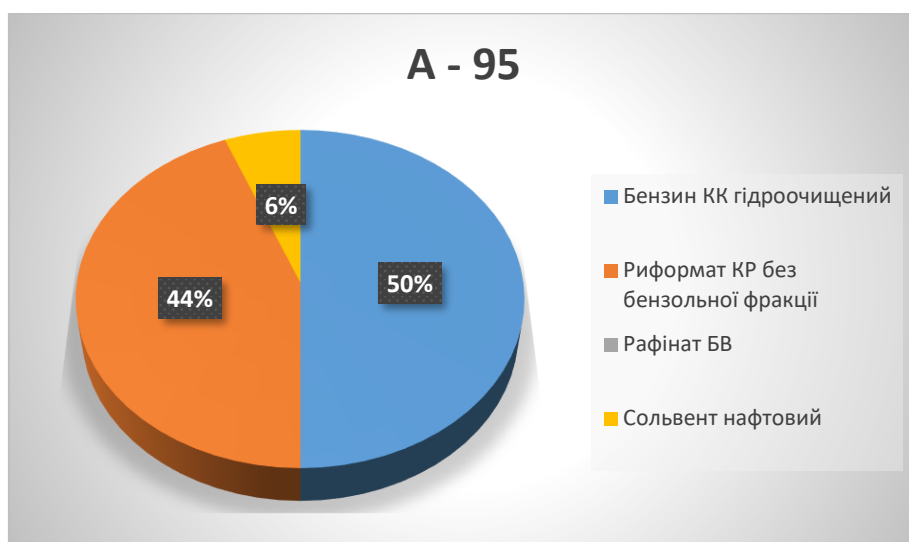


Рис. 2.3. *Склад базової основи для одержання бензинів А-95*

У процесі досліджень встановлювали вплив біокомпонентів на октанові характеристики базової основи бензину А-92 та бензину А-95 (табл. 2.9). Визначали октанове число за моторним методом (ОЧ за ММ) та за дослідним методом (ОЧ за ДМ).

Таблиця 2.9

Вплив біокомпонентів на октанові характеристики базової основи для бензинів А-92 та А-95

Базова основа+додаток	А-92		А-95	
	ОЧ за ММ	ОЧ за ДМ	ОЧ за ММ	ОЧ за ДМ
1	2	3	4	5
100 % об. базової основи	82,2	90	84,4	94,3
95 % об. бази + 5 % об. МТБЕ	83,4	91,3	85,0	95,3
93 % об. бази + 7 % об. МТБЕ	83,8	92,9	85,3	95,8
90 % об. бази + 10 % об. МТБЕ	84,4	92,7	85,5	96,4
95 % об. бази + 5 % об. біоетанолу	83,5	92,1	85,0	96,0
93 % об. бази + 7 % об. біоетанолу	83,8	92,6	85,4	96,4

Закінчення таблиці 2.9

1	2	3	4	5
90 % об. бази + 10 % об. біоетанолу	84,3	93,8	85,8	97,1
95 % об. бази + 5 % об. біоІБС	82,8	90,5	84,5	94,8
93 % об. бази + 7 % об. ІБС	83,3	91,4	84,8	95,1
90 % об. бази + 10 % об. ІБС	83,9	91,8	85,2	95,7

З наведених даних видно, що найбільший приріст октанового числа дає додавання біоетанолу в кількості 10 % для бензину А-92 та А-95, меншою мірою до МТБЕ, ще в меншій ізобутанолу.

Проте, враховуючи вартість біоетанолу, що становить на сьогодні 35 000 грн/т та вартість біоізобутанолу – 26000 грн/т [4] для зменшення собівартості бензину рекомендовано додавати ізобутанол як високооктановий додаток до бензину.

Окрім того, для зменшення кількості ароматичних вуглеводнів в бензинах рекомендовано зменшити вміст бензину каталітичного крекінгу в бензині А-92 з 53 до 30 %, вміст риформату каталітичного риформінгу залишити на рівні 35 %, рафінат бензольного виробництва зменшити з 12 до 10 %.

Для бензину А-95 вміст риформату каталітичного риформінгу слід зменшити з 44 до 37 %, для бензину каталітичного крекінгу з 50 до 28 %. Оскільки на кожному нафтопереробному заводі є фракція прямогонного бензину п.к.-85 °С з низьким октановим числом, її доцільно додавати в бензини. В нашому випадку вона додається у кількості 10 % до бензину А-92 та 9 % до А-95. Кількість біоізобутанолу, який додається, становить 10 %.

Для збільшення октанового числа бензину А-92 рекомендовано додавання МТБЕ в кількості 5 % як компонента з найбільшим октановим числом, для бензину А-95 – у кількості 9 %. Окрім того, для високооктанового бензину А-95 додається сольвент як високооктановий компонент, у кількості 5 %.

На основі одержаних даних нами було розроблено рецептуру для одержання бензинів А-92 та А-95 з біокомпонентами. У даних

бензинах визначено октанове число за дослідним методом, густину, вміст сірки, вміст ароматичних вуглеводнів, фракційний склад, вміст бензолу і кисню, концентрацію фактичних смол, а також перевірено дані показники на відповідність вимогам ДСТУ 7687:2015. Усі згадані показники визначали за стандартними методиками.

Високооктановий бензин за заявленим компонентним складом готують простим змішуванням компонентів за допомогою дозуючих пристроїв [5].

На основі вмісту ароматичних вуглеводнів, октанових чисел компонентів були розроблені рецептури бензинів А-92 і А-95. Рекомендовану рецептуру та характеристику одержаних бензинів А-92 та А-95 представлено в таблицях 2.10–2.11.

Таблиця 2.10

Рекомендована рецептура бензину А-92

Додатки	Характеристика додатка		Характеристика додатка в суміші		
	ОЧ за ДМ	Вміст ароматичних вуглеводнів, %	Вміст додатка, %	ОЧ за ДМ*	Вміст ароматичних вуглеводнів, %
Бензин КК	89,3	22,7	30	26,8	6,81
Риформат КР	97,7	70,2	35	34,2	24,60
Рафінат БВ	69,2	0,4	10	6,9	0,04
БП	72,0	3,5	10	7,2	0,35
МТБЕ	115,0	0	5	5,8	0
Біоізобутанол	108,0	0	10	10,8	0

Склад бензину підібрано таким чином, щоб одержати бензин із октановим числом 92, при цьому вміст ароматичних вуглеводнів у бензині не має перевищувати 35 %. Як і у варіанті з одержанням бензину А-92, склад бензину А-95 підбирали таким чином, щоб його октанове число було наближене до 95, а вміст ароматичних вуглеводнів не перевищував 35 %.

Рекомендована рецептура бензину А-95

Додатки	Характеристика додатка		Характеристика додатка в суміші		
	ОЧ за ДМ	Вміст ароматичних вуглеводнів, %	Вміст додатка, %	ОЧ за ДМ	Вміст ароматичних вуглеводнів, %
Бензин КК	89,3	19,7	28	25,00	5,52
Риформат КР	97,7	64,2	38	36,15	23,75
Рафінат БВ	69,2	0,4	7	4,84	0,03
Сольвент нафтовий	105	100	5	5,25	5,00
БП	72	3,5	9	6,48	0,32
МТБЕ	115	0	9	10,35	0,00
ІБС	108	0	5	5,40	0,00

Одержані суміші були проаналізовані в лабораторних умовах на відповідність всіх показників якості вимогам ДСТУ 7687:2015. Порівняльні дані представлені в таблиці 2.12.

Встановлено оптимальне співвідношення компонентів, що одержуються на нафтопереробному заводі для одержання композиції, яка відповідає стандарту на бензини Євро-5 за величиною октанового числа, вмісту ароматичних вуглеводнів, вмісту бензолу, сірки, показниками фракційного складу, концентрації фактичних смол, а також була б корозійно неактивною.

Дані дослідження захищені патентом на корисну модель України UA № 143125 Композиція для отримання високооктанового бензину для двигунів з іскровим запалюванням із використанням біокомпонентів [5].

Аналізуючи дані таблиці 2.12 встановлено, що бензини з додаванням біокомпонентів перевищують вимоги ДСТУ 7687:2015 та значення відповідних показників для базового зразка А-92 Євро-5 Е5, за наступними показниками:

– для А-92: густина менша на 15 кг/м³, вміст сірки менший майже удвічі – на 3 мг/кг, об’ємна частка вуглеводнів менше на 3,14 %;

– для А-95: дещо вище октанове число, вищий тиск насиченої пари на 5,7 кПа, вміст сірки на 2,4 мг/кг менше.

Таблиця 2.12

Результати досліджень показників експлуатаційних властивостей, одержаних бензинів з біокомпонентами та базових зразків бензинів А-92 та А-95

Назва показника	Значення за ДСТУ А-92/А-95	Показники якості для А-92		Показники якості для А-95	
		Базовий зразок	Розроблене паливо	Базовий зразок	Розроблене паливо
1	2	3	4	5	6
Октанове число за дослідним методом	92/95	92,6	91,7	95,2	95,8
Тиск насиченої пари у літній період, кПа	45–80	65,4	69	64,3	70
Густина за температури 15°C, кг/м ³ , у межах	720–775	736,1	721	747	729
Фракційний склад:					
– об’ємна частка випаровування за температури 70 °С, %, у межах	20,0–50,0	46	34,0	48	33,0
– об’ємна частка випаровування за температури 100 °С, %, у межах	46,0–71,0	62	66,0	65	67,2
– об’ємна частка випаровування за температури 150 °С, %, не менше	75,0	88	78,0	90	81,0
– температура википання кінцева, °С, не вище	210	185	198	190	201
– об’ємна частка залишку після википання, % не більше	<2	0,6	1,5	0,3	1,5
Вміст сірки, мг/кг	<10	7	4	6,4	4

1	2	3	4	5	6
Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, %	<35	32,64	29,5	34,5	33,6
Об'ємна частка бензолу, %	<1	0,37	0,6	0,75	0,7
Масова частка кисню, %	<2,7	2,14	2,3	2,69	2,7
Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³	<5	0	4	0	1
Корозія на мідній пластинці (3 год за температури 50 °С) клас	<1	1	1	1	1
Концентрація свинцю, мг/дм ³	< 5	0	0	0	0
Вміст марганцю, мг/дм ³	< 6	0	0	0	0

Це свідчить про менший вміст шкідливих речовин у відпрацьованих газах під час використання даного палива, а, отже, підвищення екологічних властивостей запропонованого бензину з біокомпонентами та зменшення витрат палива. Розроблено технічні умови на бензин високооктановий із біокомпонентами.

2.1.3. Вплив багатофункціональних присадок на високооктанові бензини А-92 та А-95 з біокомпонентами. Для проведення досліджень впливу багатофункціональних добавок на розроблений бензин із біокомпонентами щодо експлуатаційних властивостей під час їх використання було використано добавки Keropur® Energy виробництва концерну Basf (Німеччина) та Chimes EP Line компанії Chimes (Італія). Адже використання присадок не підвищує октанове число, а лише покращує експлуатаційні властивості палив. До складу присадки Keropur® Energy входили:

- деемульгатор – кополімери оксидів етилену і пропілену;
- антиоксидант – речовини на основі діалкіл-п-фенілдіамінів;
- модифікатори тертя (нафторозчинні сполуки молібдена);
- антинагарні присадки.

Під час додавання добавок до бензину досліджували ефективність підтримання чистоти впускної системи та зависання впускних клапанів проводили за стандартною методикою СЕС F-16-T-96 (Volkswagen,

1.9 L Wasserboxer – опозитний 4-х циліндровий двигун 1,9 л VW з системою водяного охолодження), корозію сталі, вплив добавок Keropur® ENERGY і Chimes EP Line на зниження емісії шкідливих речовин.

Було проведено дослідження якості бензинів щодо виконання вимог із підтримки чистоти паливної системи (табл. 2.13).

Таблиця 2.13

Результати випробувань ефективності багатофункціональних добавок Keropur® ENERGY і Chimes EP Line за методом СЕС F-05-A-93

Добавка	Дозування, мг/кг	Бензин, марка	Відкладення, мг/клапан	Відкладення, мг/циліндр
Keropur Energy	0	A-95	90	1277
	500	A-95	46	1746 (+37 %)
	550	A-95	15	1617(+27 %)
	600	A-95	9	1554 (+22 %)
	0	A-92	151	1120
	550	A-92	40	1471 (+33 %)
	600	A-92	14	1402(+25 %)
Chimes EP Line	0	A-95	>150	-
	350	A-95	<20	-
	500	A-95	<10	-

Бензин А-95 дає величину відкладень у середньому біля 90 мг/клапан, а відкладення в камері згоряння – 1277 мг/циліндр. Для бензину А-92 зазначені параметри складають відповідно 151 мг/клапан і 1120 мг/клапан. Ці значення знаходяться на рівні типових результатів стандартних європейських бензинів.

Під час додавання добавки Keropur Energy у кількості 600 мг/кг (ppm) у бензині А-95 металеві поверхні впускних клапанів залишаються практично чистими. Відкладення на клапанах у середньому складають всього 9 мг/клапан. У разі зниження дозування до 550 мг/кг кількість відкладів не суттєво підвищується (до 15 мг/клапан) і, таким чином, добре задовольняють вимоги Всесвітньої паливної хартії (ВПХ) для палив як Категорії 2, так і для Категорій 3 і 4 (менше 30 мг/клапан).

Зменшення дозування до 500 мг/кг відкладення становило 46 мг/клапан, що відповідає вимогам тільки Категорії 2.

Відкладення в камері згоряння (TCD тест) за оптимальних дозувань змінюються на 27 % порівняно з базовим бензином. Таким чином, виконується вимога щодо обмеження приросту TCD не більше, ніж на 40 % [6].

Аналогічні результати отримані і для бензину А-92. У цьому випадку оптимально рекомендоване дозування для бензину категорій 3 і 4 згідно з Всесвітньою паливною хартією становить 600 мг/кг. Варто зазначити, що відкладення, що утворюються в камері згоряння, у бензину А-92 як базового, так і з добавкою, на 8–15 % менші, ніж у А-95. Разом із тим, відкладення на клапанах під час використання базового палива А-95 на 66 % менше, ніж під час використання бензину А-92.

Для оцінки здатності добавки знижувати уже утворені відкладення (Cleanup Test), спочатку проводили 60-годинне дослідження з базовим бензином без добавки та зі спеціальною бензиновою сумішшю, що дає значні відкладення на клапанах. Після зважування впускних клапанів і визначення кількості нагару, що утворився, вони без очищення монтувалися у двигун. Потім здійснювали знову 60-годинний прогін із паливом, що досліджувалось, проте уже з оптимальним вмістом добавки.

Під час дослідження присадок Chimes EP Line встановлено, що за дозування 350 мг/кг бензину А-95 кількість відкладів становить < 20 мг/кг, а за дозування 500 мг/кг кількість відкладів становить < 10 мг/кг, що відповідає вимогам ВПХ.

Пакет добавок Keropur® ENERGY був протестований на зависання клапанів СЕС F-16-T-96 (Volkswagen, 1,9 L Wasserboxer) у бензині А-95 ПАТ «Укртатнафта» в жорстких умовах за температури -18 °С за дозування 1200 мг/кг. Бензин із добавкою однозначно пройшов випробування, на всіх циліндрах спостерігалася повна компресія.

Таким чином, це дасть можливість уникнути будь-яких проблем під час експлуатації автотранспорту, в тому числі і в умовах значно мінусових зимових температур, обумовлених зависанням клапанів і складнощами з холодним запуском двигуна.

Використання багатофункціональних добавок для бензину дозволяє підтримувати чистоту системи впорскування палива двигуна на необхідному технічному рівні. Отже, забезпечується оптимальний склад паливно-повітряної суміші й гарантується найбільш повне та ефективно її згоряння. Результати випробувань на інгібування корозії наведено в табл. 2.14.

Таблиця 2.14

Результати випробувань ефективності багатофункціональних добавок Keropur® ENERGY і Chimes EP Line на інгібування корозії

Keropur Energy, мг/кг	Оцінка за шкалою DIN	Оцінка за шкалою NACE	Chimes EP Line, мг/кг	Оцінка за шкалою DIN	Оцінка за шкалою NACE
Бензин А-95					
0	3	E	0	3	E
–	–	–	500	1	B++
550	0	A	550	0	A
Бензин А-92					
0	3	E	0	3	E
600	0	A	600	0	A

DIN 51585: 0 = корозія відсутня; 1 = сліди, 2 = помірна, 3 = сильна корозія.

NACE (% загальної повноти корозії): A=0, B++=0,1 і менше, B+=0,1-5, B=5-25, C=25-50, D=50-70, E=75-100.

Для кількісної характеристики корозійної стійкості використано шкали DIN (Німеччина) та NACE (США).

Вказані бензини в даному дослідженні засвідчили високу корозійну активність. Через 4 години спостерігалась сильна корозія сталі (більше, ніж 75 % поверхні). Пакети присадок Keropur® ENERGY та Chimes ефективно запобігали процесам корозії.

За рекомендованого дозування 550 і 600 мг/кг добавки Keropur® ENERGY та 500 і 550 мг/кг добавки Chimes EP Line для бензину А-95 повністю відсутні сліди корозійного впливу. Результати випробувань

щодо ефективності застосування присадок для зниження емісії шкідливих речовин наведені в табл. 2.15.

Таблиця 2.15

**Вплив добавок Keropur® ENERGY і Chimes EP Line
на зниження емісії шкідливих речовин**

Шкідлива речовина	Зниження емісії, %	
	Keropur® ENERGY	Chimes EP Line
Вуглеводні, що не згоріли	20	21
CO	24	23
NO _x	13	14
CO ₂	4	5

Застосування добавки Keropur® ENERGY для зниження емісії шкідливих речовин дозволяє значно знизити рівень викидів шкідливих речовин у відпрацьованих газах – вуглеводнів, що не згоріли – на 20–21 % (HC), чадного газу (CO) – на 23–24 % і оксидів азоту (NO_x) – на 13–14 %, а також до 4–5 % зменшити витрату бензину і відповідно виділення вуглекислого газу CO₂ («парникового газу») [7–9].

Результати досліджень засвідчили ефективну роботу двигуна автомобіля, забезпечуючи при цьому відповідність вимог стандартів «Євро-5» під час використання поліфункціональних добавок Keropur® ENERGY (компанія BASF) і Chimes EP Line (компанія Chimes).

Оптимальна витрата добавки Keropur® ENERGY становить 600 мг/кг, а для добавки Chimes EP Line – 550 мг/кг. При ринковій ціні на добавку Keropur® ENERGY 2920 €/т та Chimes EP Line 3120 €/т збільшення собівартості бензину складе 1,752 €/т під час використання добавки Keropur® ENERGY та 1,716 €/т під час використання присадки Chimes EP Line. На основі проведених досліджень, встановлено високу ефективність обох присадок. Збільшення собівартості бензину під час додавання присадок є виправданим, враховуючи суттєве покращення їх експлуатаційних властивостей. Бензини, одержані за такою рецептурою, відповідають вимогам розроблених технічних умов на бензини автомобільні з біокомпонентами.

2.2. Оптимізація складу високооктанових бензинів із біокомпонентами

Було досліджено якісні показники як низько-, так і високооктанових бензинів із різним співвідношенням компонентів, вмістом різних біокомпонентів. Для визначення найефективнішої композиції сумішевого палива за експлуатаційними властивостями було здійснено оптимізацію складу високооктанового бензину з біокомпонентами.

Вихідними змінними було обрано сумішеві фактори, що характеризують співвідношення основних компонентів палива, а саме:

x_1 – вміст бензину, мас. %;

x_2 – вміст біоізобутилового спирту, мас. %;

x_3 – вміст метилтретбутилового ефіру, мас. %.

Попередні дослідження впливу біокомпонентів дали змогу встановити область постановки експерименту. Для отримання математичних залежностей виду $y = f(x_i)$ при $i = 3$ встановлено нульовий рівень вибраних факторів та їх інтервал варіювання. При цьому центр плану знаходиться в точці з координатами: x_1, x_2, x_3 , відповідно 72, 4, 8 та інтервалами варіювання – 6, 2, 2 (табл. 2.16) [10].

Таблиця 2.16

Інтервали варіювання вихідних змінних плану експерименту

Фактор	x_1	x_2	x_3
X_0	72	4	8
+/- Δ	6	2	2
-1,6818	61,91	0,64	4,64
-1	66	2	6
0	72	4	8
+1	78	6	10
+1,6818	82,09	7,36	11,36

Порівняння властивостей складів високооктанових бензинів здійснювали за показниками властивостей: y_1 – октанове число за дослідницьким методом; y_2 – вміст бензолу, % об.; y_3 – вміст сірки, мг/кг; y_4 – вміст ароматичних вуглеводнів, % об.

Відповідно до центрального композиційного рототабельного плану експерименту було розроблено 15 модельних складів, що ілюструються прикладами за співвідношенням компонентів у таблиці 2.17.

Таблиця 2.17

**Склади дослідних композицій бензину
із використанням біокомпонентів**

Склад №	Вміст компонентів, мас. %						
	Бензин каталітичного риформінгу	Бензин каталітичного крекінгу	Бензин прямогонний	Біозобутиловий спирт	Метилтретбутиловий ефір	Рафінат бензольного виробництва	Сольвент нафтовий
1	36,30	23,10	6,60	2,00	6,00	14,30	11,70
2	42,90	27,30	7,80	2,00	6,00	7,70	6,30
3	36,30	23,10	6,60	6,00	6,00	12,10	9,90
4	42,90	27,30	7,80	6,00	6,00	5,50	4,50
5	36,30	23,10	6,60	2,00	10,00	12,10	9,90
6	42,90	27,30	7,80	2,00	10,00	5,50	4,50
7	36,30	23,10	6,60	6,00	10,00	9,90	8,10
8	42,90	27,30	7,80	6,00	10,00	3,30	2,70
9	45,15	28,75	8,20	4,00	8,00	3,25	2,65
10	34,05	21,65	6,20	4,00	8,00	14,35	11,75
11	39,60	25,20	7,20	7,35	8,00	6,95	5,70
12	39,60	25,20	7,20	0,65	8,00	10,65	8,70
13	39,60	25,20	7,20	4,00	11,36	6,94	5,70
14	39,60	25,20	7,20	4,00	4,65	10,65	8,70
15	39,60	25,20	7,20	4,00	8,00	8,80	7,20

Результати поставленого експерименту за планом з урахуванням центру плану та інтервалів варіювання наведено в таблиці 2.18. Після здійснення розрахунків за допомогою програмного комплексу STAT-SENS отримано математичні моделі, що описують вплив компонентів суміші на властивості бензину:

$$\hat{y}_1 = 95,185 + 1,5956x_1 + 0,88267x_2 + 1,9777x_3 + 0,5375x_1x_2 + 0,5375x_1x_3 + 0,5375x_2x_3 - 0,050032x_1^2 + 0,551x_2^2 + 0,020678x_3^2,$$

$$\hat{y}_2 = 0,45881 + 0,03528x_1 - 0,0014645x_2 - 0,0014645x_3 - 6,9389 \cdot 10^{-18}x_1x_3 + 0,0025x_2x_3 - 0,00015483x_2^2,$$

$$\hat{y}_3 = 5,2423 + 1,9797x_1 - 2,3467 \cdot 10^{-17}x_2 - 0,098517x_3 - 0,12931x_1^2 - 0,058597x_2^2 + 0,082823x_3^2,$$

$$\hat{y}_4 = 33,6 + 2,009x_1 - 1,7504 \cdot 10^{-16}x_2 - 1,2156 \cdot 10^{-15}x_3 + 1,248 \cdot 10^{-14}x_1^2 + 2,669 \cdot 10^{-14}x_2^2 - 3,1294 \cdot 10^{-15}x_3^2,$$

де \hat{y}_i – прогнозовані значення вихідної змінної за j -ю моделлю.

Результати комп'ютерних розрахунків значущості коефіцієнтів отриманих регресійних рівнянь наведено в табл. 2.18. Оскільки частина коефіцієнтів в отриманих рівняннях є незначними, необхідно провести подальшу статистичну обробку моделі. Така обробка була проведена і передбачала поетапне виключення складових моделі у разі їх незначущості з наступним перерахунком значень коефіцієнтів, що залишились, і перевіркою адекватності моделі.

Таблиця 2.18

Результати досліджень показників якості бензину із використанням біокомпонентів

№ складу	План експерименту, код. одиниці			Вміст компонента, мас. %			Показники властивостей			
	x_1	x_2	x_3	Бензин	Біозобутиловий спирт	Метилтретбутиловий ефір	Октанове число	Вміст бензолу, % об.	Вміст сірки, мг/кг	Вміст ароматичних вуглеводнів, % об.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-1	-1	-1	66,0	2,0	6,0	93,1	0,43	3,1	31,6
2	1	-1	-1	78,0	2,0	6,0	93,3	0,50	7,0	35,6
3	-1	1	-1	66,0	6,0	6,0	92,8	0,42	3,1	31,6
4	1	1	-1	78,0	6,0	6,0	96,3	0,49	7,0	35,6
5	-1	-1	1	66,0	2,0	10,0	94,1	0,42	3,1	31,6
6	1	-1	1	78,0	2,0	10,0	97,6	0,49	7,0	35,6

Закінчення таблиці 2.18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	-1	1	1	66,0	6,0	10,0	97,1	0,42	3,1	31,6
8	1	1	1	78,0	6,0	10,0	101,6	0,49	7,0	35,6
9	1,6818	0	0	82,091	4,0	8,0	98,0	0,52	8,4	37
10	-1,6818	0	0	61,909	4,0	8,0	92,0	0,40	1,6	30,2
11	0	1,6818	0	72,0	7,4	8,0	97,4	0,46	5,2	33,6
12	0	-1,6818	0	72,0	0,6	8,0	96,0	0,46	5,2	33,6
13	0	0	1,6818	72,0	4,0	11,4	98,8	0,46	5,2	33,6
14	0	0	-1,6818	72,0	4,0	4,6	91,6	0,46	5,2	33,6
15	0	0	0	72,0	4,0	8,0	95,2	0,46	5,2	33,6

Після виключення невагомих коефіцієнтів було отримано остаточні моделі \hat{y}_1 - \hat{y}_4 . Перевірку адекватності отриманих математичних моделей здійснено за критерієм Фішера (табл. 2.19).

$$\hat{y}_1 = 95,148 + 1,5956x_1 + 0,88267x_2 + 1,9777x_3 + 0,5375x_1x_2 + 0,5375x_1x_3 + 0,5375x_2x_3 + 0,03226x_2^2,$$

$$\hat{y}_2 = 0,45867 + 0,03528x_1,$$

$$\hat{y}_3 = 5,2729 + 1,9797x_1 - 0,13859x_1^2,$$

$$\hat{y}_4 = 33,6 + 2,009x_1,$$

де \hat{y}_i – прогнозовані значення вихідної змінної за j -ю моделлю.

Таблиця 2.19

Коефіцієнти і розрахункові значення критерію

b_{ii}	Модель – y_1		Модель – y_2		Модель – y_3		Модель – y_4	
	B_{ij}	t_p	B_{ij}	t_p	B_{ij}	t_p	B_{ij}	t_p
1	2	3	4	5	6	7	8	9
b_0	95,185	53,522	0,45881	0,68959	5,2423	2,9478	33,6	18,893
b_1	1,5956	3,2963	0,03528	0,072884	1,9797	4,0897	2,009	4,1502
b_2	0,88267	1,8235	-0,0014645	0,0030254	$-2,3467 \cdot 10^{-17}$	$4,8479 \cdot 10^{-17}$	$-1,7504 \cdot 10^{-16}$	$3,616 \cdot 10^{-16}$
b_3	1,9777	4,0856	-0,0014645	0,0030254	-0,098517	0,20352	$-1,2156 \cdot 10^{-15}$	$2,5113 \cdot 10^{-15}$
b_{12}	0,5375	0,84986	–	–	–	–	–	–
b_{13}	0,5375	0,84986	$-6,9389 \cdot 10^{-18}$	$1,0971 \cdot 10^{-17}$	–	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9
b_{23}	0,5375	0,84986	0,0025	0,0039528	–	–	–	–
b_{11}	-0,050032	0,068811	–	–	-0,12931	0,17784	$1,248 \cdot 10^{-14}$	$1,7164 \cdot 10^{-14}$
b_{22}	0,551	0,75781	-0,00015483	0,00029436	-0,058597	0,08059	$2,669 \cdot 10^{-14}$	$3,6708 \cdot 10^{-14}$
b_{33}	0,020678	0,028439	–	–	0,082823	0,11391	$-3,1294 \cdot 10^{-15}$	$4,304 \cdot 10^{-15}$

Оскільки розрахункові значення критерію Фішера є меншими за їх табличні значення (за рівня значущості 0,05), отримані моделі адекватно описують досліджений процес. У таблиці 2.19 представлено експериментальні і розраховані значення змінних за отриманими математичними моделями.

На рисунку 2.4 показано порівняння параметрів (показників якості) бензинів, що отримані експериментальним шляхом та прогнозованих результатів із використанням наведених вище моделей ($\hat{y}_1-\hat{y}_4$).

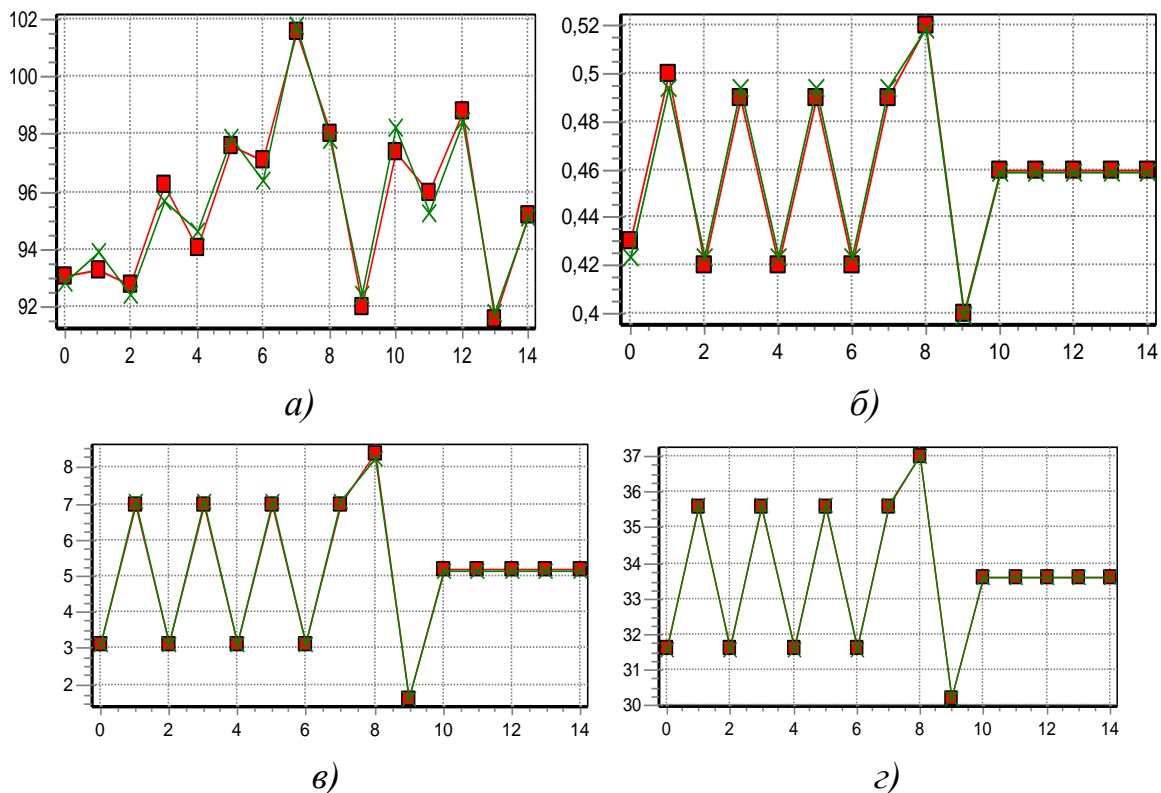


Рис. 2.4. Графічне порівняння результатів експерименту (■) та прогнозованих значень (×) за математичними моделями:

а) y_1 ; б) y_2 ; в) y_3 ; з) y_4 ;

На рисунку 2.5 представлено графічні відгуки досліджуваних параметрів для факторів x_1 (вміст бензину) та x_2 (вміст біоізобутилового спирту) в інтервалі ± 2 кодовані одиниці за фіксованого значення x_3 на рівні 0.

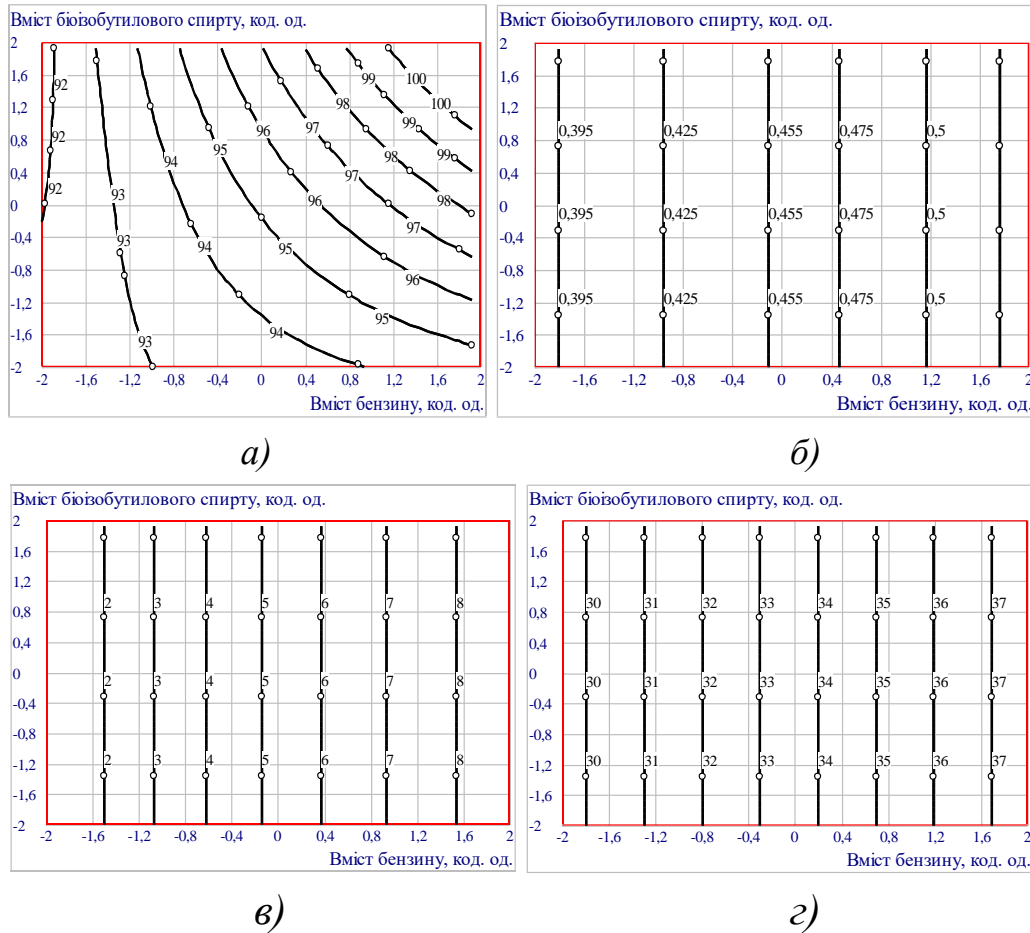


Рис. 2.5. Діаграми відгуків для факторів x_1 і x_2 при $x_3 = 0$ за параметрами:
 а) октанове число; б) вміст бензолу, % об.; в) вміст сірки, мг/кг;
 г) вміст ароматичних вуглеводнів, % об.

Таблиця 2.20

Визначення адекватності моделі експериментальним даним

Моделі	y_1	y_2	y_3	y_4
Критерій Стьюдента табличний – t_T (3, 5 %)	3,18	3,18	3,18	3,18
Дисперсія адекватності – $s_{ад}^2$	0,48878	$1,345 \cdot 10^{-5}$	0,054348	$1,194 \cdot 10^{-5}$
Критерій Фішера розрахунковий – F_p	0,15274	$4,2031 \cdot 10^{-6}$	0,016984	$3,73 \cdot 10^{-5}$
Критерій Фішера табличний – F_T ($f_{ад}, f_0, 5 \%$)	8,8868 (7;3)	8,7446 (13;3)	8,7446 (13;3)	8,7446 (13;3)

Відповідність моделей експериментальним даним

№	y_1	\hat{y}_1	y_2	\hat{y}_2	y_3	\hat{y}_3	y_4	\hat{y}_4
1	93,1	92,867	0,43	0,42339	3,1	3,1546	31,6	31,591
2	93,3	93,908	0,5	0,49395	7	7,1139	35,6	35,609
3	92,8	92,482	0,42	0,42339	3,1	3,1546	31,6	31,591
4	96,3	95,673	0,49	0,49395	7	7,1139	35,6	35,609
5	94,1	94,672	0,42	0,42339	3,1	3,1546	31,6	31,591
6	97,6	97,863	0,49	0,49395	7	7,1139	35,6	35,609
7	97,1	96,438	0,42	0,42339	3,1	3,1546	31,6	31,591
8	101,6	101,78	0,49	0,49395	7	7,1139	35,6	35,609
9	98	97,832	0,52	0,518	8,4	8,2103	37	36,979
10	92	92,465	0,4	0,39933	1,6	1,5514	30,2	30,221
11	97,4	98,223	0,46	0,45867	5,2	5,2729	33,6	33,6
12	96	95,254	0,46	0,45867	5,2	5,2729	33,6	33,6
13	98,8	98,474	0,46	0,45867	5,2	5,2729	33,6	33,6
14	91,6	91,822	0,46	0,45867	6	5,2729	33,6	33,6
15	95,2	95,148	0,46	0,45867	5,2	5,2729	33,6	33,6

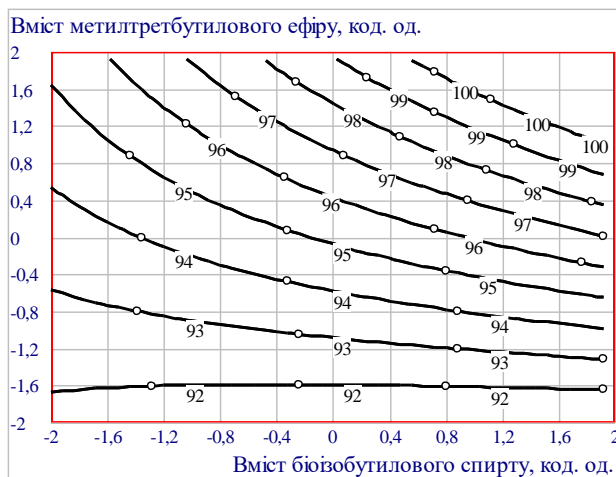
Дані рисунка 2.5, б – 2 г свідчать, що вміст бензолу, сірки та ароматичних вуглеводнів корелює виключно з вмістом бензину у досліджуваних сумішах, оскільки використані добавки (біоізобутиловий спирт та метилтретбутиловий ефір) не містять у своєму складі вказаних сполук. При цьому показник детонаційної стійкості (октанове число) демонструє достатньо складну взаємодію факторів між собою.

На рис. 2.6, а показано, що збільшення вмісту біоізобутилового спирту в досліджуваній композиції достатньо ефективно підвищує детонаційну стійкість палива в діапазоні від 93 до 96.

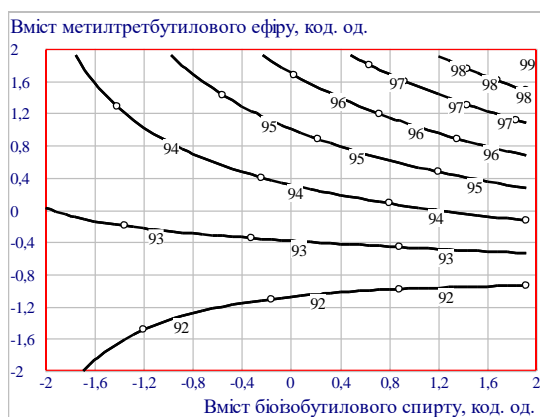
Для більш повного вивчення взаємодії досліджуваних факторів на показник детонаційної стійкості побудовано діаграми графічних відгуків факторів x_2 - x_3 за фіксованих значень фактора x_1 з фіксацією на рівнях -1, 0, +1 (рис. 2.7).

Отримані моделі використано для пошуку оптимального складу високооктанового бензину. Під час встановлення оптимального вмісту компонентів було враховано, що вміст ароматичних вуглеводнів у

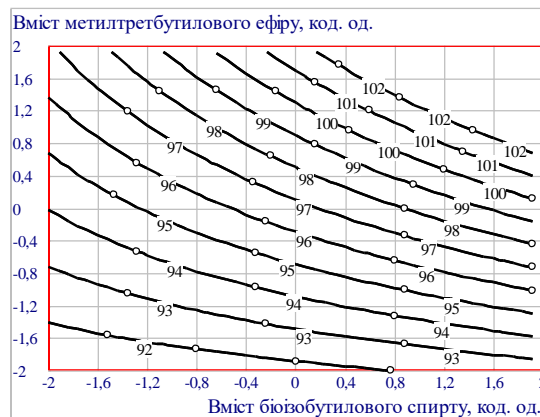
бензиновій композиції повинен бути не більшим, ніж 35 об. %, вміст сірки – не більше 10 мг/кг, вміст бензолу – не більше 1,0 об. %, а октанове число – в діапазонах, що відповідають марці бензину: А-92 (92–93), А-95 (95–96), А-98 (98–99).



а)



б)



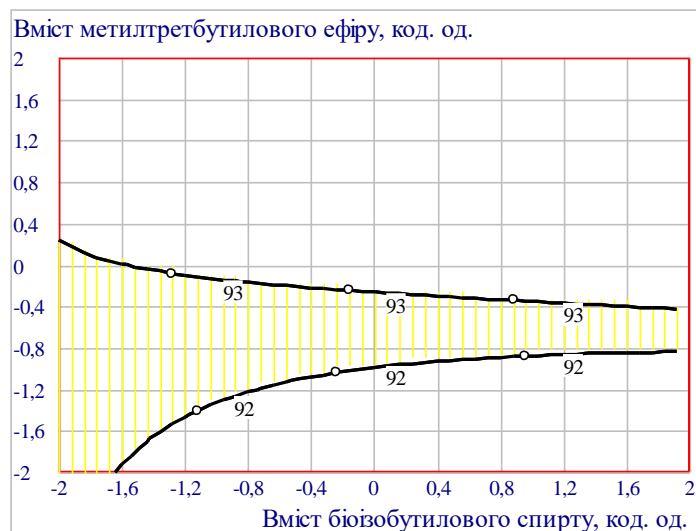
в)

Рис. 2.6. Діаграми відгуків для факторів x_2 і x_3 за параметром октанове число при фіксованих значеннях фактора x_1 на рівні: а) 0; б) -1; в) +1

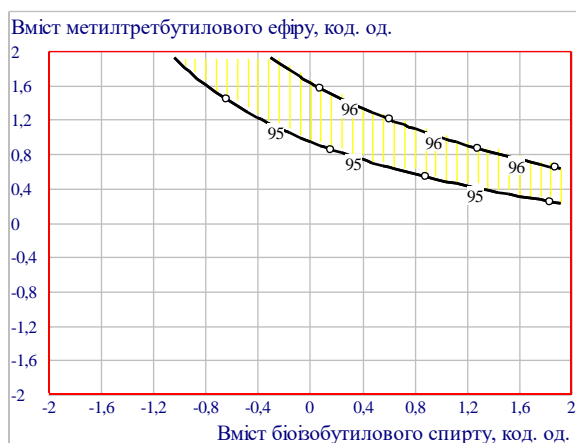
Методом багатокритеріальної оптимізації масиву даних за отриманими математичними моделями отримано у кодованих одиницях і натуральних величинах значення факторів, що відповідають оптимальним складам високооктанового бензину з біокомпонентами.

Параметри та результати пошуку оптимального складу наведені в табл. 2.22.

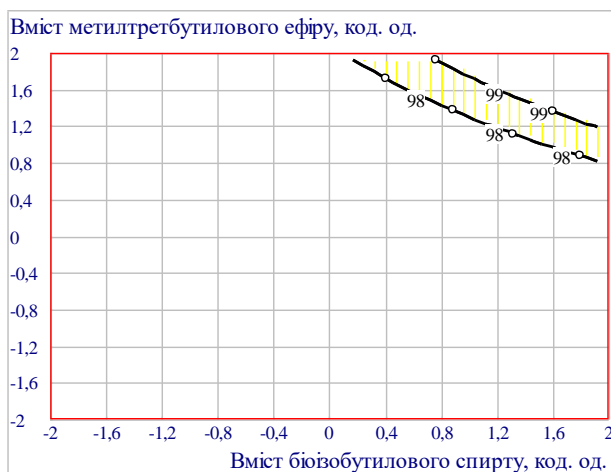
Стабілізуючи один фактор на оптимальному рівні, а вихідні змінні в діапазоні їх технологічних значень від мінімуму до максимуму можна отримати компромісну ділянку.



а)



б)



в)

Рис. 2.7. Компромісна область оптимального складу високооктанового бензину

із використанням біокомпонентів марки:

а) А-92 за фіксованих значень x_1 на рівні -1,12;

б) А-95 за фіксованих значень x_1 на рівні -0,96;

в) А-98 за фіксованих значень x_1 на рівні -0,47

Так, якщо вміст бензину в композиції А-92 стабілізований на оптимальному рівні (-1,12), то отримана компромісна ділянка (рис. 2.6, а) передбачає витрати біоізобутилового спирту та метилтретбутилового ефіру в оптимальному режимі.

При цьому вектор керування складом суміші знаходиться в точці з координатами: $x_2 = +0,84$; $x_3 = -0,85$, що в натуральних величинах

відповідає витратам зазначених компонентів 5,68 мас. % та 6,3 мас. % відповідно.

Таблиця 2.22

Параметри та результати оптимізації складів високооктанових бензинів із використанням біокомпонентів

Марка бензину	Задані бажані значення параметрів				Отримані значення факторів					
					Кодовані			Натуральні		
	у ₁	у ₂	у ₃	у ₄	х ₁	х ₂	х ₃	х ₁ , мас. %	х ₂ , мас. %	х ₃ , мас. %
A-92	92–93	0,0–1,0	0–10	30–35	-1,12	+0,84	-0,85	65,28	5,68	6,3
A-95	95–96	0,0–1,0	0–10	30–35	-0,96	+1,21	+0,81	66,24	6,42	9,62
A-98	98–99	0,0–1,0	0–10	30–35	-0,47	+1,20	+1,48	69,18	6,40	10,96

Отже, за результатами проведених досліджень отримано оптимальні склади високооктанових бензинів різних марок із використанням біокомпонентів. Витрата компонентів у суміші становить: для марки бензину А-92: бензину – 65,28; біоізобутилового спирту – 5,68 мас. % та метилтретбутилового ефіру становить 6,3 мас. %; для марки бензину А-95 – 66,24; 6,42; 9,62 мас. % відповідно; для марки бензину А-98 – 69,18; 6,40; 10,96 мас. % відповідно. Окрім того, було встановлено оптимальну компромісну область для отримання бензинів із заданими параметрами з можливістю регулювання вмісту біокомпонентів у композиціях, що досліджували.

Література до розділу 2

1. Tkachuk V., Rechun O., Melnic Iu Study of operational properties of motor biofuels. *Mechanization in agriculture & conserving of the resources (International scientific journal)*. Issue 2. 2019, Bulgaria. P. 70–71.
2. Ткачук В. В. Дослідження сучасних проблем виробництва альтернативних палив для бензинових двигунів в Україні.

- Товарознавчий вісник. Збірник наукових праць. Випуск 12. 2019. С. 249–256.*
3. Бойченко С., Пушак А., Топільницький П., Лейда К. Моторні палива: властивості та якість: підручник; за заг. ред проф. Бойченка С. Київ: «Центр учбової літератури», 2017. 324 с.
 4. Merezhko N., Tkachuk V., Rechun O., Zolotariova O., Romanchuk V. Influence of high-octane bioadditives on physical and chemical properties of low-octane gasoline. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2020. P. 367–376.
 5. Оптові ціни на спирти. URL: <https://ua.all.biz/uk/spyrt-izobutylovyj-izobutanol-bgg1084909> (дата звернення 09.08.2020).
 6. ДСТУ ISO 5164:2005 «Нафтопродукти. Паливо моторне. Визначення детонаційних характеристик дослідним методом ISO 5164:2005», ІДТ. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2005. 21 с.
 7. Ткачук В. В., Мельнік Ю. В., Речун О. Ю. Використання високооктанових біодобавок при одержання бензинів. *Товарознавчий вісник: зб. наук. праць. Вип. 13. 2020. С. 256–269.*
 8. Мережко Н. В., Ткачук В. В., Топільницький П. І., Романчук В. В., Мелнік Ю. В. Композиція для отримання високооктанового бензину для двигунів з іскровим запалюванням із використання біодобавок: пат. на корисну модель № 143125 України, С10L1/06, С10L1/14/ Заявл. 13.02.2020; Опубл. 10.0672020. Бюл. № 13.
 9. Мережко Н., Ткачук В., Зінченко О. Експлуатаційні властивості бензинів з багатофункціональними добавками. *Товари і ринки. № 4. Київ: КНТЕУ, 2019. С. 50–61.*
 10. Пушак А. П. Інгібітори гідратуутворення та корозії: монографія. Київ: ТОВ «НВФ «Славутич-дельфін», 2016. 150 с.

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ З БІОКОМПОНЕНТАМИ

3.1. Вплив естерів ріпакової олії на фізико-хімічні властивості дизельного палива

Екологічний стандарт «Євро-5», який введений у дію в 2015 році, передбачає зниження викидів двоокису азоту вдвічі для автомобілів із дизельними двигунами, випущених пізніше цього терміну. Одним із методів розв'язання даної проблеми є додавання певного об'єму екологічно чистих біокомпонентів до дизельних палив.

Проведено дослідження впливу метилового естеру ріпакової олії (МЕРО) та ізобутилового естеру ріпакової олії (ІБЕРО) на якісні показники дизельного палива. Дані естери було синтезовано у лабораторних умовах, за схемою, що наведена на рисунку 3.1.

Спирти (метиловий та ізобутиловий) змішували з КОН (їдким калієм), спиртовий розчин якого був каталізатором процесу переестерифікації олій з метою одержання естерів жирних кислот.

Процес складається з таких етапів: синтез естерів, відділення гліцеринового шару, відгонка спирту, промивка гарячою водою, осушування і фільтрація одержаних естерів.

Досліджено фізико-хімічні властивості дизельного палива нафтового походження марки Л, яке виробляється на ПАТ «Укртатнафта», а також біокомпонентів до нього – МЕРО та ІБЕРО. Їх характеристика представлена в табл. 3.1. Дані таблиці свідчать, що всі властивості біокомпонентів дещо відрізняються від палива нафтового походження [1].

Як видно з таблиці, цетанове число естерів ріпакової олії є вищим від цетанового числа дизельного палива нафтового походження на 3–4 од.

В'язкість і густина визначають процеси випаровування і сумішоутворення в дизелі. Більш низька густина і в'язкість забезпечують краще розпилювання палива; з підвищенням вказаних показників якості збільшується діаметр крапель та зменшується повне їх згоряння,

в результаті збільшується питома витрата палива, зростає димність відпрацьованих газів.

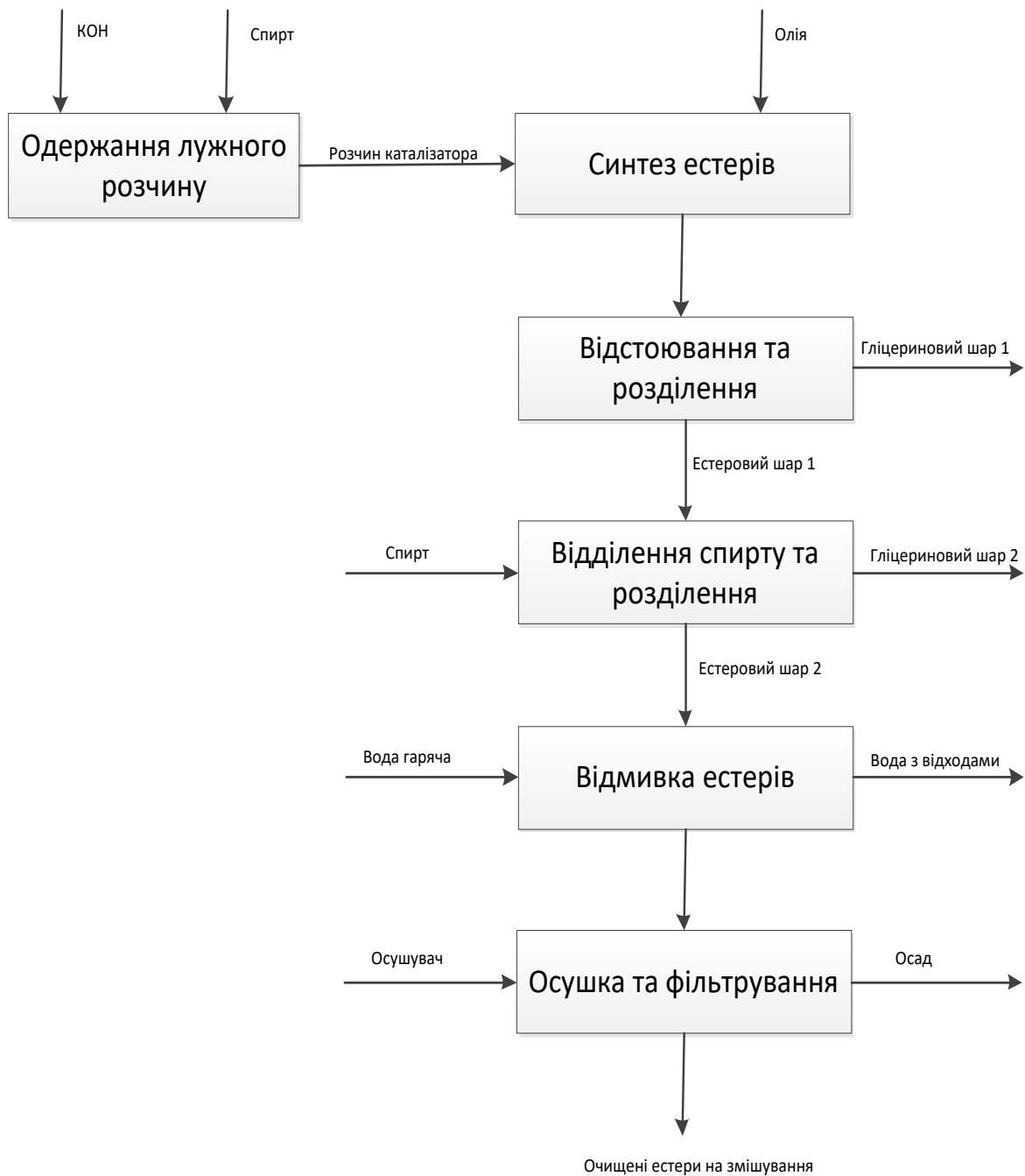


Рис. 3.1. Блок-схема одержання естерів

Біокомпоненти відрізняються від дизельного палива нафтового походження за цими показниками. Вони мають більш високу густину при 15 °C на 50 кг/м³, що пояснюється їх хімічною будовою. На відміну від вуглеводнів нафтових палив, які містять від 12 до 22 атомів вуглецю, мають меншу молекулярну масу і в'язкість, вуглеводневі

ланцюги молекул естерів містять У середньому 17–23 атомів вуглецю, мають більшу молекулярну масу і в'язкість.

Таблиця 3.1

**Фізико-хімічні показники дизельного палива «Євро 5»
марки Л і альтернативних палив**

Показник	Методи випробувань	Норма для ДП згідно з ДСТУ 7688:2015	Фактичні дані		
			Диз-паливо марки Л	Ізобутиловий естер ріпакової олії	Метилловий естер ріпакової олії
Цетанове число, не менше ніж	ДСТУ ISO 5165	51	49	52	54
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , у межах	ДСТУ ENISO 3675	820–845	835	885	880
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, %, не більше ніж	ДСТУ EN 12916	8	7	0	0
Вміст сірки, мг/кг, не більше ніж	ДСТУ ENISO 20884	10	8	5	3
Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не нижче ніж	ДСТУ ISO 2719	55	58	63	59
Зольність, % (мас.), не більше ніж	ДСТУ ENISO 6245	0,005	0,004	0,004	0,003
Змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм, не більше ніж	ДСТУ ISO 12156	460	450	425	430
Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм ² /с, у межах	ДСТУ ГОСТ 33	2,00–4,50	3,7	13,2	5,6
Гранична температура фільтрованості, °С, не вище ніж	ДСТУ EN 116	–5	–7	–3	–8

Це обумовлює більші значення молекулярної маси, а відповідно і густини. Також завдяки більшій довжині вуглеводневого ланцюга збільшується в'язкість біокомпонентів порівняно з в'язкістю нафтового палива. Зі зростанням показника в'язкості палива зростає опір паливної системи, зменшується наповнення насоса, що може привести до перебоїв в його роботі. За зменшення в'язкості дизельного палива кількість його, що просочується між плунжером і втулкою, зростає в порівнянні з роботою на більш в'язкому паливі, в результаті знижується продуктивність насоса.

Найважливішим показником екологічних властивостей дизпалива є вміст сірки. Відпрацьовані гази сірки при взаємодії з водою утворюють кислоти. Сірка завдає шкоди не тільки природі, але й двигуну – продукти її згоряння провокують корозію металу, а під час контакті їх із моторною олією утворюються тверді відкладення (двигун закоксується). Вміст сірки біокомпонентів значно нижчий від ДП марки Л, МЕРО має менший вміст у 2,5 рази, ІБЕРО – в 1,5 раза, що обумовлено відсутністю в естерах сірки, крім тої, що може міститися у ґрунті, де вирощувався ріпак [2, 3].

Сірчисті сполуки, ненасичені вуглеводні і метали впливають на нагароутворення в дизелях і є причиною підвищеної корозії і зносів. Під час згоряння палива, що містить ненасичені вуглеводні, внаслідок окислення в циліндрі двигуна утворюються смолисті речовини, а потім нагар. В результаті цього падає потужність і підвищується знос деталей двигуна. Паливо зменшує силу тертя деталей у паливних насосах і форсунках, а також поршня об дзеркало циліндра, про що свідчить змащувальна здатність дизельного палива. Забруднюючі речовини знижують цю здатність. Особливо сильний вплив у цьому плані завдає вода.

Нагароутворення в двигуні безпосередньо залежить від таких показників дизпалива, як коксованість, вміст сірки і смол, фракційний склад, кількість ароматичних і ненасичених вуглеводнів, зольність. За цими показниками біокомпоненти мають значно кращі властивості, ніж нафтове паливо.

Гранична температура фільтрованості дає можливість оцінити низькотемпературні властивості палива, а саме текучість та прокачуваність за низьких температур. У біокомпонентах ця температура є значно нижчою – у МЕРО у 2 рази, порівняно з ДП марки Л.

Ще одна важлива властивість дизельного палива – температура спалаху. Для дизельних двигунів (особливо, з безпосереднім уприскуванням) дуже важливо, за якої температури спалахує паливна суміш. Підбір оптимальної температури сприяє повному згорянню дизельного пального. Якщо ж температура занадто низька (або навпаки висока), то деякі складові речовини – в основному ненасичені вуглеводні – згорають не в повному обсязі, утворюючи на поверхні циліндрів, свічках і інших елементах двигуна нагар. Ізобутиловий естер ріпакової олії має вищу температуру спалаху у порівнянні з дизельним паливом на 5 °С.

Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів у дизельному паливі вказує на його екологічні характеристики. За умови збільшення вмісту ароматичних вуглеводнів у паливах для двигунів внутрішнього згорання зростає кількість бензапірену – потужного канцерогену. Через це вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів законодавчі акти ряду зарубіжних країн обмежують до рівня 6–11 %. У естерах ріпакової олії цей показник рівний 0, що пояснюється природнім походженням палива.

Отже, біокомпоненти володіють значно кращими експлуатаційними властивостями, ніж дизельне паливо, хоча і не рекомендовані до використання в чистому вигляді через високу густину.

Згідно з вимогами ДСТУ7688:2015 кількість біокомпонентів у дизельному паливі може становити не більше 7 %, оскільки у стандартній комплектації більшості автомобілів із дизельними двигунами не може використовуватися дизель з більш, ніж 7 % біодобавок. Допускається і більше співвідношення біокомпонентів у дизелі, проте в такому випадку довелось би додатково адаптувати систему надходження палива, оскільки біодизель, у порівнянні зі звичайним дизелем, більш агресивний до компонентів паливної

системи. Також зменшиться час між замінами масла і фільтрів. Тому саме таку кількість біокомпонентів додавали до дизельного палива нафтового походження.

Суміші нафтового палива та біокомпонентів готували перемішуванням протягом 10 хвилин за допомогою механічного гомогенізатора. Суміші не містили воду та не розшаровувались. У результаті одержали два види пального: ДП + 7 % ізобутилового естеру ріпакової олії та ДП + 7 % метилового естеру ріпакової олії. В одержаних паливах із біокомпонентами визначали відповідні фізико-хімічні властивості, які наведені в табл. 4.2.

Під час додавання біокомпонентів до нафтового палива збільшилось цетанове число на 2 од. А чим вище цей показник, тим нижче рівень шуму і димність під час роботи двигуна.

Густина та в'язкість завдяки біокомпонентам дещо збільшились, проте нові значення відповідають вимогам нормативного документу. Це забезпечить прокачуваність палива по паливній системі автомобіля та забезпечить його протизношувальні властивості. Це підтверджується і тим, що площа змащуючої плівки, яка вкриває поверхню, збільшується під час використання біокомпонентів, що збільшує ресурс двигуна автомобіля.

Вміст сірки у даних палив з біокомпонентами є кращим за аналогічні показники нафтового: вміст сірки нижчий на 0,8–0,9 мг/кг, що вказує на покращення його екологічних властивостей.

Температура спалаху в закритому тиглі є вищою на 3 °С, а гранична температура фільтвароності нижча на 1–2 °С.

Ще одна з переваг полягає в тому, що паливо з додаванням метилових та ізопропілових естерів ріпакової олії має поліпшені властивості за мийною здатністю. Решта показників відповідають вимогам ДСТУ 7688:2015.

Таким чином, досліджено комплекс фізико-хімічних властивостей та показників якості дизельного палива нафтового походження та зразків естерів ріпакової олії. За результатами досліджень встановлено, що характеристики біокомпонентів дещо відрізняються від показників нафтового дизельного палива, а ряд екологічних показників є кращими від показників палива нафтового походження [4].

Фізико-хімічні показники дизельного палива з біокомпонентами

Показник	Методи випробувань	Норма для ДП згідно з ДСТУ 7688:2015 марки Л	Фактичні дані		
			ДП марки Л	ДП + 7 % ізобутилового естеру ріпакової олії	ДП + 7 % метилового естеру ріпакової олії
1	2	3	4	5	6
Цетанове число, не менше ніж	ДСТУ ISO 5165	51	49	51	51
Густина за температури 15 °С кг/м ³ , у межах	ДСТУ ENISO 3675	820–845	835	841	839
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, %, не більше ніж	ДСТУ EN 12916	8	7	7	7
Вміст сірки, мг/кг, не більше ніж	ДСТУ ENISO 20884	10	8	7,2	7,1
Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не нижче ніж	ДСТУ ISO 2719	55	58	61	59
Зольність, % (мас.), не більше ніж	ДСТУ ENISO 6245	0,005	0,004	0,004	0,004
Змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм, не більше ніж	ДСТУ ISO 12156	460	450	435	438

Закінчення таблиці 3.2

1	2	3	4	5	6
Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм ² /с, у межах	ДСТУ ГОСТ 33	2,00-4,50	3,7	4,4	3,9
Гранична температура фільтрованості, °С, не вище ніж	ДСТУ EN 116	-5	-7	-6	-9

При додаванні біокомпонентів до нафтового дизельного палива в кількості 7 %, у першу чергу, екологічні показники: вміст сірки, масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, зольність. Також збільшується цетанове число та значно покращується змащувальна здатність, що збільшує ресурс двигуна автомобіля.

3.2. Одержання зимових сортів дизельних палив з біокомпонентами

В Україні впродовж 3–4 місяців досить низькі температури, тому проблема покращення низькотемпературних властивостей дизельних палив актуальна і економічно важлива. Досить довгий час температуру застигання дизельних палив зменшували зниженням температури кипіння. Даний напрям виявився економічно невиправданим, оскільки частина цінних фракцій дизельного палива переходила в мазут, ціна якого була суттєво нижчою. Іншим напрямом покращення низькотемпературних властивостей дизпалива є каталітичні процеси.

За температури 350–400 °С на каталізаторі в присутності водневмісного газу відбувається гідроізомеризація н-алканів, при цьому гранична температура фільтрованості палива зменшується на 20–30 °С. Процес вимагає значних капітальних затрат, що обчислюються десятками мільйонів доларів.

Найбільш економічно виправданим і технологічно простим є використання депресорних добавок, при додаванні яких у малих

кількостях (0,05–0,1 % мас.) досягається значне зниження температури застигання і граничної температури фільтрованості.

Як показав аналіз, найбільш ефективними є сополімери етилену з вінілацетатом, сополімери етилену з алкілметакрилатами, поліолефіни (розгалужений поліетилен, сополімери етилену з пропіленом, хлорований поліетилен), полімери алкілметакрилатів, полімери похідних малеїнової та фумарової кислот, а також інші.

В останні роки набула поширення тенденція до розроблення композиційних депресорних присадок, які складаються з двох і більше компонентів активної речовини, які характеризуються більшою ефективністю завдяки синергізму дії компонентів.

Однак, ефективність одного і того самого депресора може суттєво змінюватись залежно від хімічного складу дизельного палива та його фракційного складу. Для конкретного дизпалива необхідно випробувати депресори декількох виробників і за залежністю ефективність – ціна вибрати найкращий. Особливістю депресорних додатків є також їх склад, який є комерційною таємницею виробників.

Було досліджено три депресори закордонних фірм: Clariant, Basf і депресор Diesol-u, розроблені в Інституті нафти (Польща), оскільки виробництво депресорних присадок в Україні відсутнє. Депресори по-різному впливають на ДП, що одержані з різних нафт, на різних заводах, за різними технологіями, та за умови використання біокомпонентів. Тому встановлення оптимальної концентрації депресорів до ДП з біокомпонентами є актуальним. Сировиною для досліджень було взято дизпаливо (проба 1) і дизпаливо з додаванням метилового естеру ріпакової олії (проба 2). Характеристики депресорів наведені в таблиці 3.3.

Дослідження хімічної будови вибраних речовин проводили методом інфрачервоної спектроскопії, наведені на рис. 3.2–3.4 [5].

Аналіз ІЧ-спектрів Dodiflow3905-2 (Clariant) підтверджує наявність метильних груп в області частот: 1470 см^{-1} , 2930 см^{-1} , метиленових груп в алканових і алкенових ланцюгах в області частот 725 см^{-1} , 1400 см^{-1} , 1470 см^{-1} , 2860 см^{-1} , 2930 см^{-1} , етильних ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) груп в області частот 1060 см^{-1} , 1470 см^{-1} , радикалів карбонових кислот в

області частот: 1310 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , етеніленових груп в області частот 1310 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , н-пропільної групи в області частоти 1470 cm^{-1} , первинних спиртових груп в області частот: 1310 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 3310 cm^{-1} , вторинні спиртові групи в області частот: 1310 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 3310 cm^{-1} .

Таблиця 3.3

Характеристика депресорів

Показники	Депресори		
	Dodiflow Clariant	Keroflux BASF	Diesol-u інститут нафти Польща
Густина, kg/m^3	890–920	875–915	870–900
В'язкість при 50 °C, mm^2/s	100–150	40–80	2–4
Температура спалаху, °C	>50	>64	>45
Температура застигання °C	<+25	<+25	<-30
Вміст сірки, % мас.	відсутня		

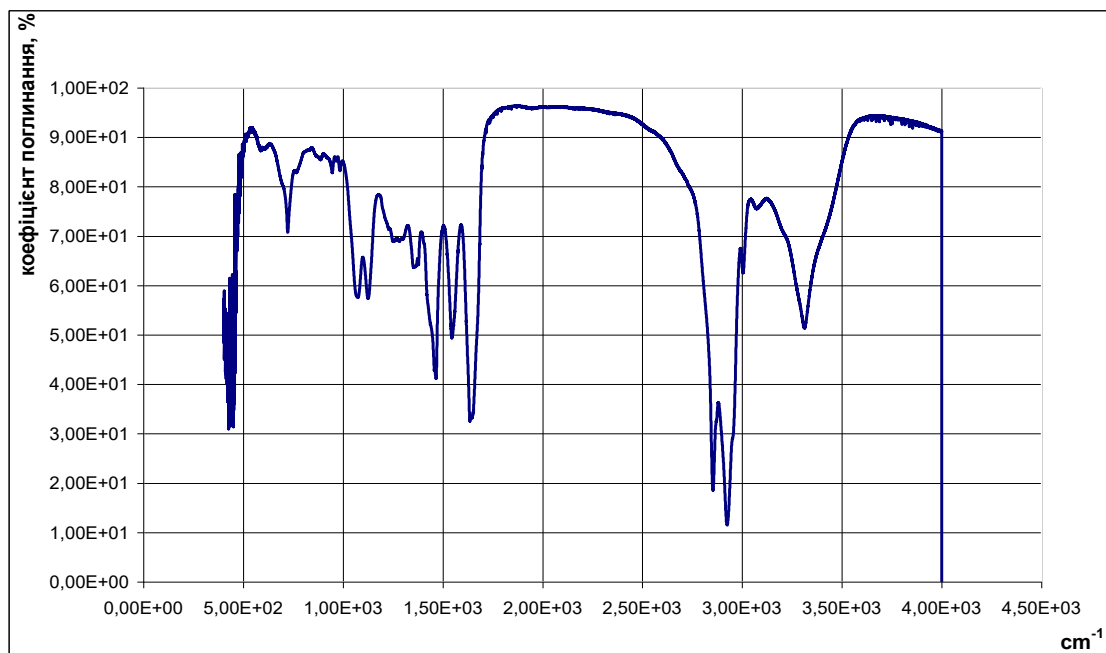


Рис. 3.2. ІЧ-спектр Dodiflow 4273 (Clariant)

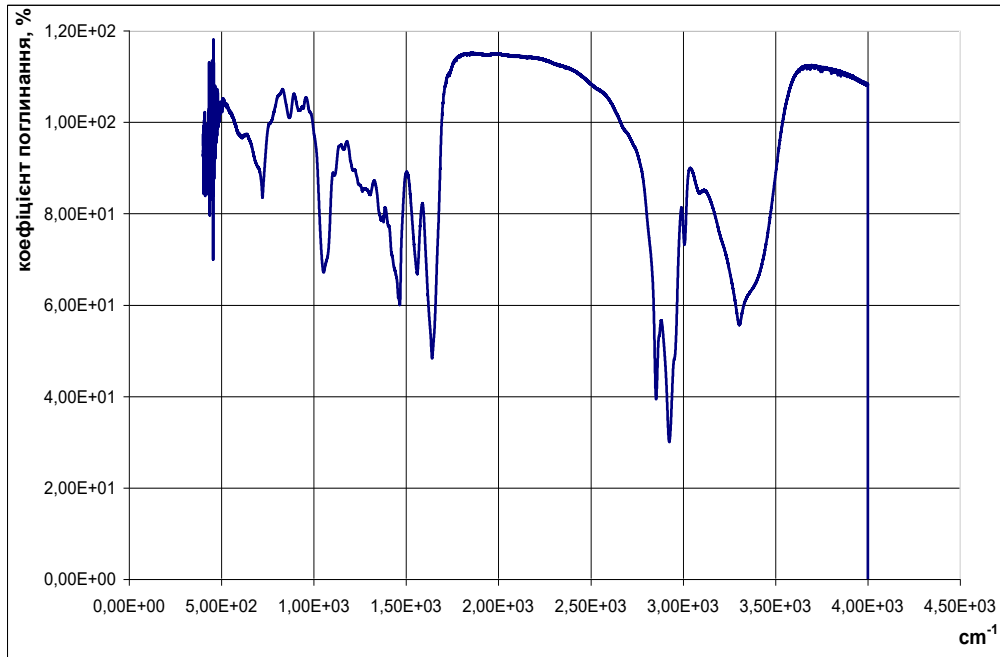


Рис. 3.3. ІЧ-спектр *Keroflux 6312 Basf*

Аналіз ІЧ-спектрів *Keroflux 6312 (BASF)* підтверджує наявність метильної групи в алканових ланцюгах в області частот: 1370 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , метиленових груп в алканових ланцюгах в області частот 725 cm^{-1} , 948 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 3090 cm^{-1} , етеніленової групи в алкенах в області частот: 608 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , первинних спиртових груп в області частот: 1080 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} , н-пропільної групи в області частот 1470 cm^{-1} .

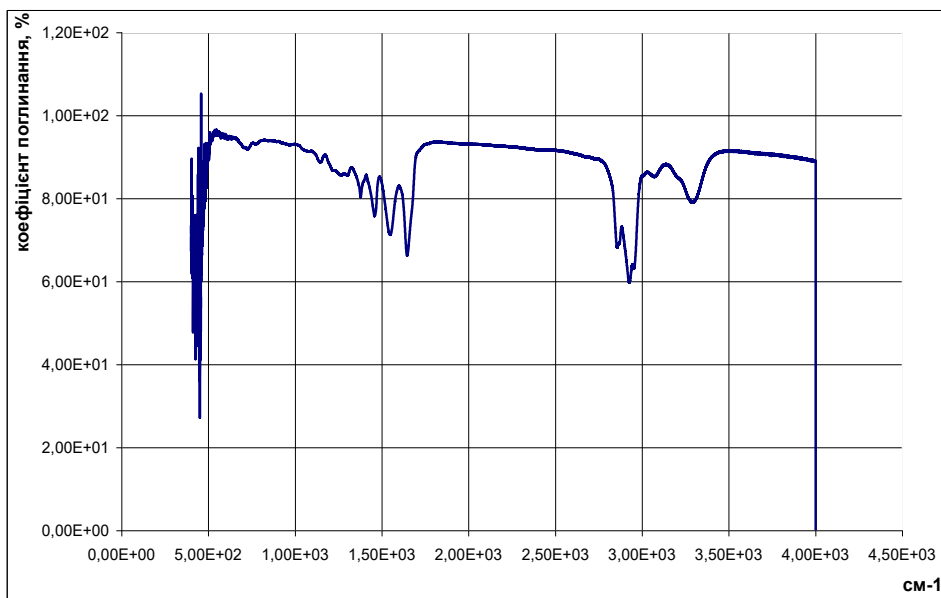


Рис. 3.4. ІЧ-спектр *Diesel-u*

Аналіз ІЧ-спектрів Diesol-u Інституту нафти (Польща) підтверджує наявність метиленових груп в області частот: 728 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , первинних спиртових груп в області частот: 1080, 1130, 1470, 3320 cm^{-1} .

Розподіл функціональних груп наведено в таблиці 3.4. Встановлення наявності певних функціональних груп у депресорах дає можливість пояснити більшу або меншу дію різних деперсорів.

Таблиця 3.4

Функціональні групи досліджуваних речовини та їх частоти поглинання (cm^{-1})

Функціональна група	Частоти поглинання, cm^{-1}		
	Dodiflow 3905-2	Keroflux 6312	Diesol-u
Радикали карбонових кислот	1310, 1400, 2930	-	-
Метильна група	1470, 2930	1370, 1470, 2860	-
Метиленові групи	725, 1400, 1470, 2860, 2930	725, 948, 2930, 3090	728, 1460, 2930, 2860
Етильні групи	1060, 1470		
Етеніленова група	1310, 1640, 3010	608, 1650, 3010	
н-пропільна група	1470	1470	
Первинні спиртові групи	1310, 1400, 3310	1080, 1130, 1470, 3320	1080, 1130, 1470, 3320
Вторинні спиртові групи	1310, 1400, 3310	-	-

Результати досліджень впливу депресорних присадок на низькотемпературну властивість наведені в таблиці 3.5.

Як бачимо з наведеної таблиці, найвищий депресорний ефект за мінімальної витрати для досягнення температури фільтрованості $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали продукти компанії BASF, як для нафтового дизельного палива, так і для палива з біокомпонентами. Депресор польського

виробництва Diesol-и має найнижчу ціну, проте, для досягнення температури фільтрованості $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ його витрата на 150 % є вищою [6].

Таблиця 3.5

**Результати досліджень впливу депресорних присадок
для досягнення граничної температури фільтрації $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Депресор	Концентрація депресора, % мас.	Гранична температура фільтрованості, $^{\circ}\text{C}$	
		Проба 1	Проба 2
1	2	3	4
Вихідне дизпаливо	0	-7	-8
Dodiflow 4273 (4800 €/Т)	0,005	-14	-13
	0,010	-17	-16
	0,020	-19	-18
	0,030	-21	-20
Dodiflow 3905-2 (4860 €/Т)	0,005	-14	-12
	0,010	-18	-16
	0,020	-20	-19
	0,030	-22	-21
Dodiflow 5416 (4910 €/Т)	0,005	-15	-14
	0,010	-19	-18
	0,020	-21	-20
	0,030	-22	-21
Keroflux ES 6100 (4720 €/Т)	0,005	-15	-14
	0,010	-17	-16
	0,015	-19	-18
	0,020	-22	-20
	0,030	26	-23
Keroflux ES 6211 (4825 €/Т)	0,005	-16	-15
	0,010	-18	-17
	0,015	-20	-19
	0,020	-23	-20
	0,030	-27	-23
Keroflux ES 6312 (4890 €/Т)	0,005	-16	-15
	0,010	-18	-17
	0,015	-20	-18

Закінчення таблиці 3.5

1	2	3	4
	0,020	-24	-21
	0,030	-28	-22
Diesol-u (4100 €/т€/т)	0,005	-12	-13
	0,010	-14	-15
	0,020	-17	-18
	0,030	-20	-20

Таким чином, додавання депресорної присадки дозволить одержати зимовий сорт дизельного палива, що має значне зниження температури застигання і граничної температури фільтрованості $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, що дозволяє його використовувати у зимовий період за дуже низкої температури навколишнього середовища.

3.3. Підвищення цетанового числа дизельних палив з додаванням промоторів займання

Оскільки цетанове число визначає запуск двигуна, визначає швидкість зростання тиску, витрату палива та димність відпрацьованих газів, то за нормами зарубіжних країн цетанове число повинно бути не нижче 53. Тому для всіх імпортованих легкових автомобілів, що працюють на дизельних паливах, бажано підвищувати цетанове число до норм європейських стандартів. Для його покращення застосовують промотори займання для покращення займання дизельних палив у камері згорання [7].

Принцип дії промоторів займання пояснюється легким розпадом їх молекул (найчастіше нітратів або пероксидів) за зв'язками O-O та O-N з невисокою (близько 150 кДж/моль) енергією активації. Вільні радикали, які утворились, ініціюють спалахнення палива. Присадки цього типу діють тільки на початкових стадіях процесу горіння, тому і називаються промоторами загорання або цетанопідвищуючими присадками.

Як показали попередні дослідження, цетанове число базового дизельного палива і дизельного палива з естерами, відповідає вимогам

ДСТУ 7688:2015, проте є нижчим, ніж вимоги Всесвітньої Паливної Хартії, де затверджено показник цетанового числа на рівні 53.

Було досліджено дію цетанопідвищуючої присадки Nitrocet-50, що розроблена Інститутом нафти (Краків, Польща). Характеристика даної присадки наведена в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Показники якості цетанопідвищуючої присадки Nitrocet-50

Показник	Величина
Густина при 20 °С, кг/м ³	900–920
Температура спалаху, °С	Вище 45
Температур застигання, °С	Нижче -35
Вміст сірки, % мас.	Відсутність

Цетанопідвищуючу присадку Nitrocet-50 вводили в дизельне паливо у вигляді 50%-ного розчину в сольвенті.

Сировиною для досліджень було взято дизпаливо марки Л (проба 1) і дизпаливо з додаванням метилового естеру ріпакової олії (проба 2). Залежність цетанового числа від вмісту присадки наведено на рисунку 3.5.

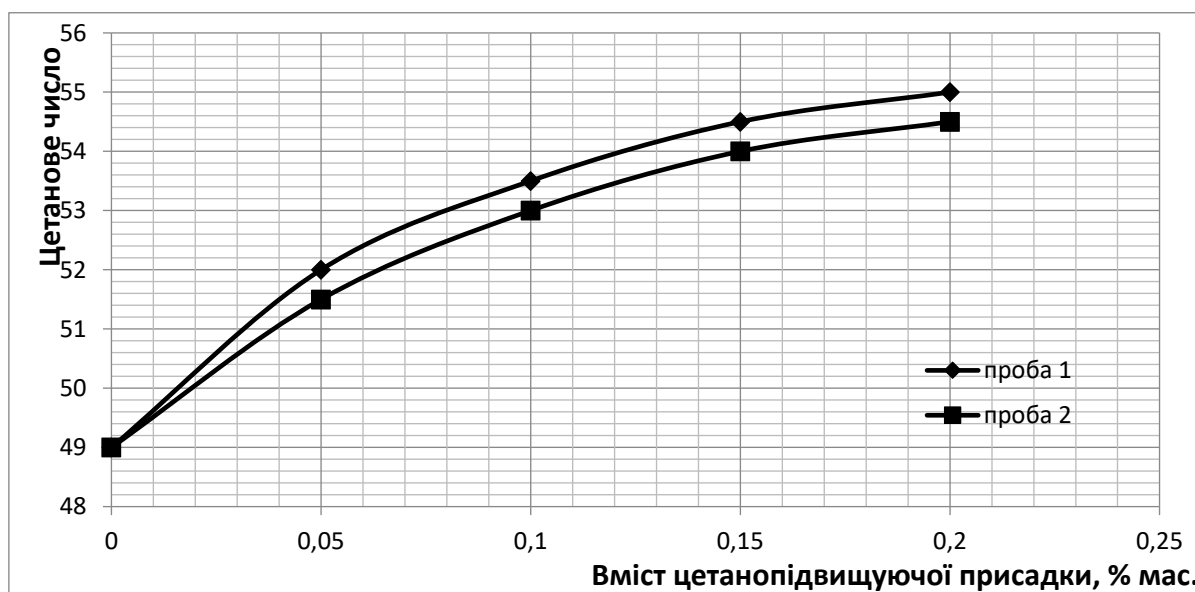


Рис. 3.5. Залежність цетанового числа дизельного палива від вмісту цетанопідвищуючої присадки

Аналізуючи рис. 3.5, можна стверджувати, що для підвищення цетанового числа дизельного палива нафтового походження (проба 1) до 53 одиниць необхідно додати цетанопідвищуючу присадку Nitroset-50 у кількості 0,08 % мас, для підвищення цетанового числа дизельного палива з додаванням метилового естеру ріпакової олії (проба 2) до 53 одиниць необхідно додати цетанопідвищуючу присадку Nitroset-50 у кількості 0,1 % мас.

Проведено дослідження фізико-хімічних властивостей палива з додаванням 7 % МЕРО та цетанопідвищуючої присадки Nitroset-50 та звичайного ДП марки Л, що наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Фізико-хімічні показники дизельного палива з біокомпонентами

Показник	Методи випробувань	За ДСТУ 7688:2015 для ДП марки З	Фактичні дані	
			ДП + 7 % метилового естеру ріпакової олії	ДП марки Л
1	2	3	4	5
Цетанове число, не менше ніж	ДСТУ ISO 5165	51	53	49
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , у межах	ДСТУ ENISO 3675	820–845	846	835
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, %, не більше ніж	ДСТУ EN 12916	8	7	7
Вміст сірки, мг/кг, не більше ніж	ДСТУ ENISO 20884	10	7,1	8
Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не нижче ніж	ДСТУ ISO 2719	55	59	58
Зольність, % (мас.), не більше ніж	ДСТУ ENISO 6245	0,005	0,004	0,004
Змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм, не більше ніж	ДСТУ ISO 12156	460	430	450

Закінчення таблиці 3.7

1	2	3	4	5
Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм ² /с, у межах	ДСТУ ГОСТ 33	2,00–4,50	3,9	3,7
Гранична температура фільтрованості, °С, не вище ніж	ДСТУ EN 116	–20	–20	–7

Дані даної таблиці свідчать, що при додаванні біокомпонентів та цетанопідвищуючої присадки до нафтового палива збільшилось цетанове число на 4 од.

Густина та в'язкість завдяки біокомпонентам дещо збільшились. Як показали дослідження, за фізико-хімічними показниками біопалива відповідають вимогам ДСТУ 7688:2015, зокрема, має нижчу температуру спалаху в закритому тиглі на 4 °С, менший вміст сірки на 2,9 мг/кг.

За вмістом сірки, зольністю та масовою часткою поліциклічних ароматичних вуглеводнів нове паливо має значно кращі показники порівняно з нафтовим, що покращує його екологічні властивості. Ще одна з переваг полягає в тому, що паливо з додаванням метилових естерів ріпакової олії має поліпшені якості за миючими властивостями. Температура застигання завдяки використанню депресорів знизилась до -20 °С. Решта показників відповідають вимогам ДСТУ 7688:2015.

Було досліджено комплекс фізико-хімічних властивостей та параметрів якості дизельного палива нафтового походження та паливо з додаванням естерів ріпакової олії. У результаті зауважено, що характеристики біокомпонентів дещо відрізняються від показників нафтового дизельного палива, а ряд екологічних показників є кращими від показників палива нафтового походження.

При додаванні біокомпонентів до нафтового дизельного палива в кількості 7 % покращуються в першу чергу екологічні показники: вміст сірки, масова частка ароматичних вуглеводнів, зольність. Також

у разі додавання цетанопідвищуючої присадки збільшується цетанове число та значно покращується змащувальну здатність, що збільшує ресурс двигуна автомобіля. Депресорні присадки зменшують температуру застигання. Окрім того, біодизельне паливо економить витрати на паливо, оскільки є дешевшим за нафтове дизельне паливо.

3.4. Вплив присадок на якість дизельного палива з біокомпонентами

Проведено випробування та визначено вплив багатofункціональних присадок європейських виробників на фізико-хімічні показники та зниження шкідливих викидів розробленого дизельного палива з використанням біокомпоненту.

Для покращення фізико-хімічних показників (підвищення екологічності палив) використовували присадки Keropur® Energy DP виробництва концерну Basf (Німеччина) та присадки Chimes EP-D plus компанії Chimes (Італія). До складу присадки Keropur® Energy DP входили: модифікатори горіння – алкілфеноляти барію і азотвмісна диспергуюча добавка, миюча присадка – ПАР і кисневмісний розчинник, деемульгатор – кополімери оксидів етилену і пропілену, піногасник – поліорганосілоксани, антиоксидант – речовини на основі діалкіл-п-фенілдіамінів.

Завдяки проведеним дослідженням, визначено наступні показники: ефективність підтримки чистоти мийних присадок, інгібування корозії, антипінна ефективність, тест на ефективність сепарування води, стабільність до окиснення (рис. 3.6).

Під час визначення ефективності присадок щодо підтримки чистоти спочатку було досліджено вихідне паливо без додавання присадок. Отримана величина обмеження потоку, що характеризує схильність дизельного палива до нагароутворення на форсунці, для базового палива складала 79,4 %. Це значення знаходиться на рівні результатів типових палив, що відповідають європейському стандарту EN 590 [8].

При додаванні в паливо присадки Keropur® DP ENERGY у кількості 150 мг/кг після 10 год. випробування обмеження потоку склало 58,4 % (табл. 3.8). Зниження обмеження потоку на більш, ніж 20 %

означає хорошу ефективність присадки в даному паливі щодо підтримання чистоти системи впорскування (ефект Keep Clean).

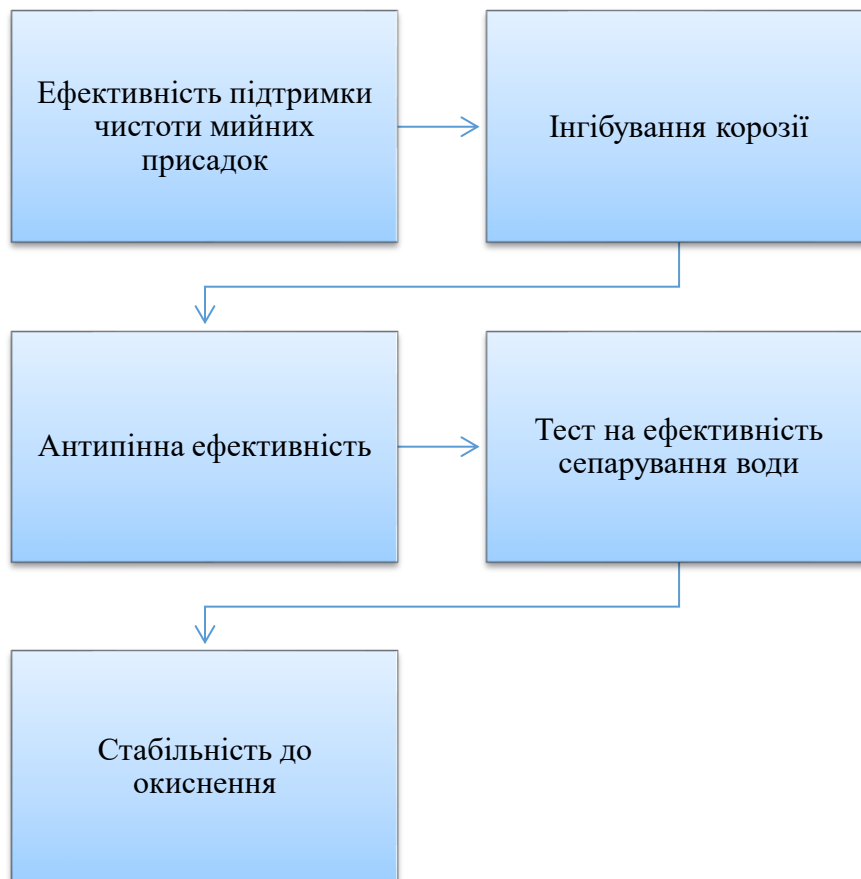


Рис. 3.6. Послідовність оцінки фізико-хімічних показників якості ДП з біокомпонентами та присадками Keropur[®] Energy та Chimes EP-D plus

Таблиця 3.8

Ефективність палива з біокомпонентом з підтримання чистоти (KeepClean) і очищення (clean-up) форсунок

Продукт	Дозування, <i>ppm</i>	Підняття голки форсунки 0,1 мм				Середнє значення
		Ф. 1	Ф. 2	Ф. 3	Ф. 4	Обмеження потоків, %
		Обмеження потоків, %				
ДП	0	79,6	78,4	83,6	76,1	79,4
Keropur DP ENERGY	150	59,6	54,7	64,6	54,7	58,4
Keropur DP 4510	150	67,7	68,8	66,0	70,2	68,2
Chimes EP-D plus	190	–	–	–	–	52,0

Порівняння отриманих результатів і даними для найбільш поширених на європейському ринку дизельних палив показує, що розроблене паливо з присадкою Keropur[®] DP ENERGY в дозуванні 150 мг/кг за схильністю до нагароутворення може бути віднесене до сегмента брендів марок провідних міжнародних компаній, таких як Esso, Shell та ін. При додаванні в паливо присадки Chimes EP-D plus у кількості 190 мг/кг після 10 год. випробування обмеження потоку склало 52 %, що теж є високим результатом.

Додатково було проведено випробування ефективності присадки на очищення. При цьому забруднені форсунки після прогону на базовому дизпаливі і визначення обмеження потоку монтується у двигун без очищення від утвореного нагару. Потім двигун проганявся по стандартному циклу вже на дослідженому паливі з пакетом присадок Keropur DP ENERGY в дозуванні 150 мг/кг. У даному випадку обмеження потоку знижується з 79,4 % (базове дизельне паливо) до 68,2 %, тобто більше половини відкладень, що утворилися, видаляються всього за один прогін протягом 10 год (табл. 3.9). Такий результат даного випробування вважається прийнятним для європейських палив.

Таблиця 3.9

Результати дослідження корозії дизельного палива з біокомпонентом при додаванні присадок

Присадка	Дозування, мг/кг	Оцінка за шкалою NACE
ДП марки Л (метод А)	0	В
Keropur DP ENERGY (метод А)	150	А
ДП марки Л (метод В)	0	Е
Keropur DP ENERGY (метод В)	150	С
Chimes EP-D plus (метод В)	190	В++ /А class

Під час визначення корозійної дії дизельного палива з додаванням пакетів присадок, встановлено, що базове дизельне паливо проявляє відносно високу корозійну активність за стандартом ASTM D 665 А, а у варіанті В (з морською водою) площа корозії становить понад 75 %.

Корозію, однак, можна повністю інгібувати при додаванні в паливо багатофункціонального пакета Keropur® DP ENERGY у дозуванні 150 мг/кг (за методом А). В значно більш жорсткому варіанті В дослідження спостерігається істотніше гальмування корозійних процесів. Додавання присадки Chimes EP-D plus у кількості 190 ppm також істотно зменшує корозійна дію дизельного палива. Результати надані на рис. 3.7.

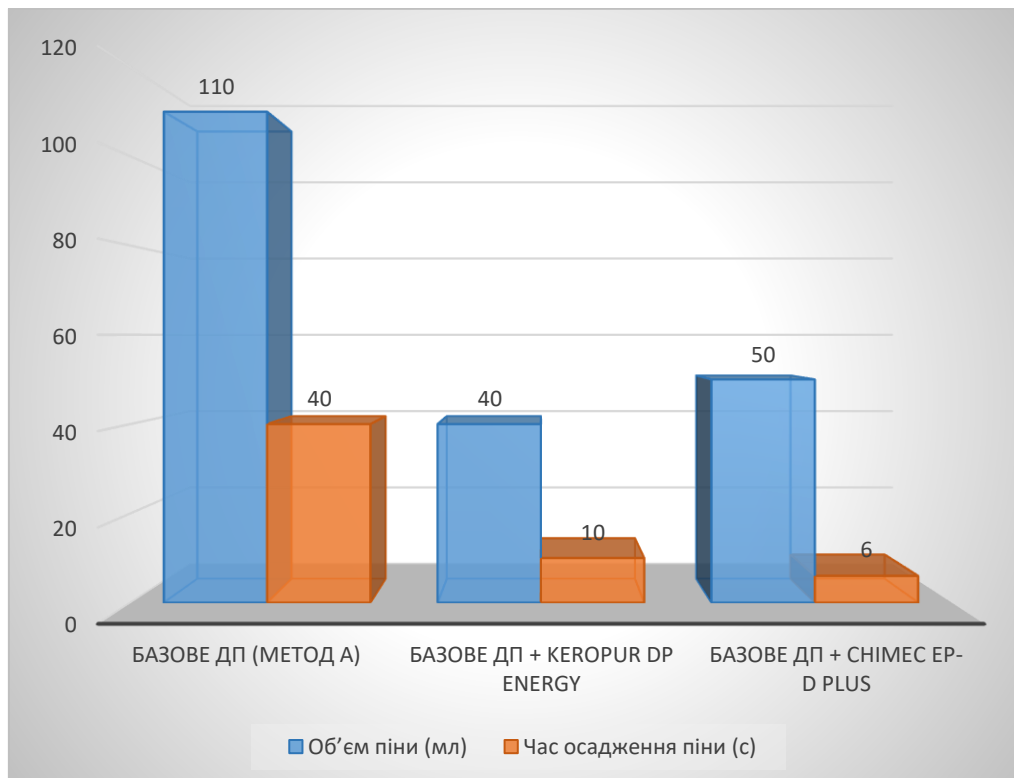


Рис. 3.7. Результати випробувань дизельного палива на антипінність при використанні присадок

Загальноприйнятими для сегмента брендів дизельних палив вважається повна відсутність корозії сталі у варіанті ASTM D 665 А (з дистильованою водою) і допускається обмежена корозійна активність у варіанті В з морською водою. Дизельне паливо з пакетом Keropur® DP ENERGY у дозуванні 150 мг/кг та Chimes EP-D plus у дозуванні 190 мг/кг ці вимоги повністю задовольняє.

Проведення випробувань на визначення антипінних властивостей показало, що застосування у дизельному паливі пакету присадок Keropur® DP ENERGY у концентрації 150 мг/кг дозволяє знизити

об'єм піни, що утворюється, на 64 % з 110 до 40 мл і скоротити час осадження піни в 4 рази від 40 до 10 с (табл. 3.10). Застосування у дизельному паливі пакету присадок Chimes EP-D plus у дозуванні 190 мг/кг дозволяє знизити об'єм піни, що утворюється, на 55 % з 110 до 50 мл і скоротити час осадження піни в 6,7 рази від 40 до 6 с.

Таким чином, за даними показниками паливо з присадками значно перевершує загальноприйняті рекомендації Всесвітньої паливної Хартії.

Під час приведення дослідження на визначення ефективності сепарування води встановлено, що базове паливо демонструє у даному дослідженні помітну емульгованість води. Додавання 150 мг/кг присадки Keropur® EP ENERGY та Chimes EP-D plus у дозуванні 190 мг/кг ефективно покращує поведінку ДП марки Л при сепаруванні води як через 5 хв, так і після 4 годинної витримки. В таблиці 3.8 надано отримані експериментальні дані.

Таблиця 3.8

Результати випробування дизельного палива з біокомпонентом на ефективність сепарування води при додаванні присадок

Присадка	К-сть, мг/кг	Час, хв	Границя розділення фаз, бал	Фаза дизпалива, бал	Водяна фаза, бал	Втрата води, л
ДП	0	5	4	2	3	1
Keropur DP ENERGY	150	5	3	2	1	0
Дизельне паливо	0	240	3	2	1	0
Keropur® DP ENERGY	150	240	2	1,5	1	0
Chimes EP-D plus	190	5	2	3	1	0
Chimes EP-D plus	190	240	1	2	1	0

Під час визначення окиснювальної стабільності встановлено, що базове паливо має високу окиснювальну стабільність зі значним

запасом в порівнянні з нормованим рівнем. При введенні 150 мг/кг присадки Keropur[®] DP ENERGY або Chimes EP-D plus у кількості 190 мг/кг цей показник додатково знижується на 44 %.

Використання багатофункціональних пакетів присадок для дизельного палива дозволяє підтримувати чистоту системи впорскування палива двигуна на необхідному технічному рівні. Отже, забезпечується оптимальний склад паливно-повітряної суміші та гарантується найбільш повне та ефективно її згорання [9–10].

При цьому значно знижується рівень викидів шкідливих речовин у відпрацьованих газах – сажі (PM), незгорілих вуглеводнів (НС), чадного газу (CO) і оксидів азоту (NO_x), а також на 2–5 % знижується витрата дизельного палива і відповідно виділення вуглекислого газу CO₂ («парникового газу»). Статистичні дані польових випробувань щодо зниження емісії шкідливих речовин автомобілів наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

**Вплив присадок Keropur DP ENERGY та Chimes EP-D plus
на зниження шкідливих викидів у дизельному паливі
з біокомпонентом**

Шкідлива речовина	Зниження емісії, %	
	Keropur [®] DP ENERGY	Chimes EP-D plus
Вуглеводні, які не згоріли	15,0	20,0
CO	10,0	9,0
NO _x	2,0	10,7
PM	10,0	5,7
CO ₂	4,0	1,8

Оптимальна витрата присадок Keropur DP ENERGY та Chimes EP-D plus складає 150 та 190 г/т відповідно. При ринковій ціні на присадку Keropur[®] DP ENERGY 3200 €/т та Chimes EP-D plus 3350€/т збільшення собівартості дизельного палива складе 0,480 €/т при використанні присадки Keropur[®] DP ENERGY та 0,637 €/т при використанні присадки Chimes EP-D plus. Таким чином, при закупівлі

присадок 2-х різних виробників необхідно врахувати, окрім вартості присадки, схему доставки, умови оплати, об'єм одноразових партій, технологічну простоту змішування дизельного палива з присадкою.

Отже, розроблене паливо з присадкою Keropur® DP ENERGY в дозуванні вже 150 мг/кг за схильністю до нагароутворення може бути віднесене до сегмента брендovих марок провідних міжнародних компаній, таких як Esso, Shell та ін. Випробування обмеження потоку складо 52 %, що є високим результатом.

Загальноприйнятими для сегмента брендovих дизельних палив вважається повна відсутність корозії сталі у варіанті ASTM D 665 A (з дистильованою водою) і допускається обмежена корозійна активність у варіанті B з морською водою. Дизельне паливо з пакетом Keropur® DP ENERGY в дозуванні 150 мг/кг та Chimes EP-D plus в дозуванні 190 мг/кг ці вимоги повністю задовольняє.

Застосування у дизельному паливі пакету присадок Chimes EP-D plus в дозуванні 190 мг/кг дозволяє знизити об'єм піни, що утворюється, на 55 % з 110 до 50 мл і скоротити час осадження піни в 6,7 раза від 40 до 6 секунд. При визначення окиснювальної стабільності встановлено, що базове паливо має високу окиснювальну стабільність зі значним запасом у порівнянні з нормованим рівнем. При введенні 150 мг/кг присадки Keropur® DP ENERGY або Chimes EP-D plus в кількості 190 мг/кг цей показник додатково знижується на 44 % [11].

Використання багатofункціональних пакетів присадок для дизельного палива дозволяє підтримувати чистоту системи впорскування палива двигуна на необхідному технічному рівні. При цьому значно знижується рівень викидів шкідливих речовин у відпрацьованих газах – сажі, незгорілих вуглеводнів, чадного газу і оксидів азоту, а також на 2–5 % знижується витрата дизельного палива і відповідно виділення вуглекислого газу. За результатами проведених досліджень встановлено високу ефективність обох присадок. На основі проведених досліджень розроблено технічні умови на дизельне паливо з біокомпонентами «Євро-5».

3.5. Оптимізація складу дизельних палив із біокомпонентами та функціональними присадками

Для мінімізації багатоцільових функцій з урахуванням певного набору обмежень призначена багатокритеріальна оптимізація з постановкою завдання оптимізації складу сумішевого палива. Оптимум параметрів, що досягається за виконання таких умов, як правило, називають умовним або відносним, а область параметрів процесу, в межах якої отримують вихідні змінні, що задовольняють усім зазначеним вимогам, – раціональною або компромісною областю.

Математичні моделі обраного виду отримували з використанням центрального композиційного рототабельного плану (ЦКРП) експерименту, із заданими значеннями вихідних змінних у досліджуваному діапазоні значень. Моделювання процесу «склад-властивість» проведено з використанням моделі II порядку, що має вигляд:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_i x_i^2 \quad (3.1)$$

Для отримання масиву даних і подальшої оптимізації складу дизельного палива було реалізовано повний факторний експеримент типу 2^3 , побудований до рототабельного плану Бокса-Хантера другого порядку з 6 експериментальними точками в центрі плану і зірковим плечем 1,6818 та проведення статистичного аналізу математичних моделей (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

План експерименту

Порядковий номер експерименту	x_1	x_2	x_3
1	2	3	4
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1

Закінчення таблиці 3.12

1	2	3	4
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	1.6818	0	0
10	-1.6818	0	0
11	0	1.6818	0
12	0	-1.6818	0
13	0	0	1.6818
14	0	0	-1.6818
15	0	0	0

Оцінку значущості коефіцієнтів регресії проводили за критерієм Стьюдента. Враховуючи, що експериментальні дані відповідали гіпотезі про нормальний закон розподілу, розрахунки проводили при довірчій ймовірності, що дорівнює 0,95.

Побудову матриці планування, розрахунок коефіцієнтів регресійних моделей, перевірку їх значимості та адекватності, а також математичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програмного забезпечення *STAT-SENS* та *STATISTICA 10*.

Попередні дослідження впливу біодобавок дали змогу встановити область постановки експерименту. Вихідними змінними було обрано сумішеві фактори, що характеризують співвідношення основних компонентів дизельного палива, а саме: x_1 – вміст ізобутилового естеру ріпакової олії, мас. %; x_2 – вміст цетанопідвищуючої присадки, мас. %; x_3 – вміст депресорної присадки, мас. %.

Для отримання математичних залежностей виду $y = f(x_i)$ при $i = 3$ встановлено нульовий рівень (X_0) вибраних факторів та їх інтервал варіювання (+/- Δ). При цьому центр плану знаходиться в точці з координатами: x_1 , x_2 , x_3 , відповідно 5, 0.5, 0.1 та інтервалами варіювання – 2, 0.2, 0.05 (табл. 3.13).

Інтервали варіювання вихідних змінних плану експерименту

Фактор	x_1	x_2	x_3
X_0	5.0	0.5	0.10
+/- Δ	2.0	0.20	0.05
-1,6818	1.64	0.16	0.016
-1	3.0	0.30	0.05
+1	7.0	0.70	0.15
+1,6818	8.36	0.84	0.18

Порівняння складів дослідних композицій дизельних палив здійснювали за показниками властивостей: y_1 – цетанове число; y_2 – змащувальна здатність, діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм; y_3 – гранична температура фільтрованості, °С.

Відповідно до центрального композиційного рототабельного плану експерименту було розроблено 15 модельних складів, що ілюструються прикладами за співвідношенням компонентів у табл. 3.14.

Для кількісного обмеження числа заданих факторів моделювання складів дослідних композицій проведено враховуючи, що сумарний вміст компонентів доводили до 100 %, використовуючи палива нафтового походження марки Л, яке виробляється на ПАТ «Укртатнафта».

Результати поставленого експерименту за планом (табл. 3.13) з урахуванням центру плану та інтервалів варіювання (табл. 3.14) наведено в табл. 3.15.

Таблиця 3.14

**Склади дослідних композицій дизельного палива
із використанням біокомпонента**

Склад №	Вміст компонентів, мас. %				Всього
	ДП марки Л	Ізобутиловий естер ріпакової олії	Цетанопідвищуюча присадка	Депресорна присадка	
1	2	3	4	5	6
1	96.65	3.00	0.30	0.050	100,00
2	92.65	7.00	0.30	0.050	100,00

Закінчення таблиці 3.12

1	2	3	4	5	6
3	96.25	3.00	0.70	0.050	100,00
4	92.25	7.00	0.70	0.050	100,00
5	96.55	3.00	0.30	0.150	100,00
6	92.55	7.00	0.30	0.150	100,00
7	96.15	3.00	0.70	0.150	100,00
8	92.15	7.00	0.70	0.150	100,00
9	91.04	8.36	0.50	0.100	100,00
10	97.76	1.64	0.50	0.100	100,00
11	94.07	5.00	0.83	0.100	100,00
12	94.74	5.00	0.16	0.100	100,00
13	94.32	5.00	0.50	0.180	100,00
14	94.48	5.00	0.50	0.016	100,00
15	94.4	5.00	0.50	0.100	100,00

Таблиця 3.15

Коефіцієнти і розрахункові значення критерію

b_{ii}	Модель – y_1		Модель – y_2		Модель – y_3	
	B_{ij}	t_p	B_{ij}	t_p	B_{ij}	t_p
b_0	52,034	29,259	441,91	248,48	-8,0719	4,5388
b_1	0,29289	0,60507	-6,2972	13,009	1,1283	2,3309
b_2	1,7407	3,596	-0,61241	1,2652	-0,19637	0,40567
b_3	$-2,6144 \cdot 10^{-16}$	$5,4009 \cdot 10^{-16}$	-1,1516	2,379	-2,0835	4,3043
b_{12}	–	–	0,625	0,98821	-0,125	0,19764
b_{13}	–	–	-0,875	1,3835	0,125	0,19764
b_{23}	–	–	-1,875	2,9646	-0,375	0,59293
b_{11}	-0,046932	0,064547	-0,58005	0,79776	0,27633	0,38005
b_{22}	0,12984	0,17858	0,83415	1,1472	-0,077216	0,1062
b_{33}	-0,046932	0,064547	-0,2265	0,31151	0,09956	0,13693

Після здійснення розрахунків за допомогою програмного комплексу STAT-SENS отримано математичні моделі, що описують вплив компонентів суміші на властивості дизельного палива з біокомпонентом:

$$\hat{y}_1 = + 52,034 + 0,29289x_1 + 1,7407x_2 - 2,6144 \cdot 10^{-16}x_3 - 0,046932x_1^2 + 0,12984x_2^2 - 0,046932x_3^2,$$

$$\hat{y}_2 = + 441,91 - 6,2972x_1 - 0,61241x_2 - 1,1516x_3 + 0,625x_1x_2 - 0,875x_1x_3 - 1,875x_2x_3 - 0,58005x_1^2 + 0,83415x_2^2 - 0,2265x_3^2,$$

$$\hat{y}_3 = - 8,0719 + 1,1283x_1 - 0,19637x_2 - 2,0835x_3 - 0,125x_1x_2 + 0,125x_1x_3 - 0,375x_2x_3 + 0,27633x_1^2 - 0,077216x_2^2 + 0,09956x_3^2,$$

де \hat{y}_i – прогнозовані значення вихідної змінної за j -ю моделлю.

Результати комп'ютерних розрахунків значущості коефіцієнтів отриманих регресійних рівнянь наведено в табл. 3.16.

Таблиця 3.16

Визначення адекватності моделі експериментальним даним

Моделі	y ₁	y ₂	y ₃
Критерій Фішера розрахунковий – F _p	0,058599	0,091091	0,11278
Критерій Фішера табличний – F _T (f ₁ ; f ₂ ; p = 0.05)	11; 3; 8,7855	6; 3; 8,9406	9; 3; 8,8123

Оскільки частина коефіцієнтів в отриманих рівняннях є не значимими необхідно провести подальшу статистичну обробку моделі. Така обробка була проведена і передбачала поетапне виключення складових моделі у разі їх незначущості з наступним перерахунком значень коефіцієнтів, що залишились, і перевіркою адекватності моделі.

Після виключення невагомих коефіцієнтів було отримано остаточні моделі \hat{y}_1 - \hat{y}_3 :

$$\hat{y}_1 = 51,916 + 0,29289x_1 + 1,7407x_2 + 0,16583x_2^2,$$

$$\hat{y}_2 = 441,45 - 6,2972x_1 - 0,61241x_2 - 1,1516x_3 + 0,625x_1x_2 - 0,875x_1x_3 - 1,875x_2x_3 - 0,43923x_1^2 + 0,97497x_2^2,$$

$$\hat{y}_3 = - 8,0438 + 1,1283x_1 - 0,19637x_2 - 2,0835x_3 - 0,375x_2x_3 + 0,26777x_1^2,$$

де \hat{y}_i – прогнозовані значення вихідної змінної за j -ю моделлю.

Перевірку адекватності отриманих математичних моделей здійснено за критерієм Фішера (табл. 3.17). Оскільки розрахункові зна-

чення критерію Фішера є меншими за їх табличні значення (за рівня значущості 0.05) отримані моделі адекватно описують досліджений процес.

Таблиця 3.17

Відповідність моделей експериментальним даним

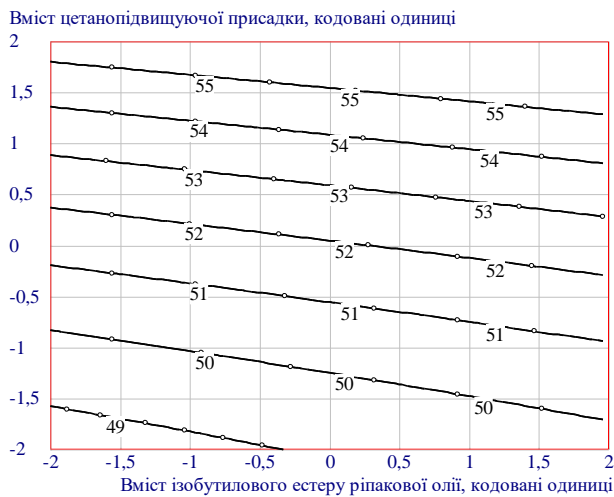
№	y_1	\hat{y}_1	y_2	\hat{y}_2	y_3	\hat{y}_3
1	50	50,048	448	447,92	-7	-6,9994
2	51	50,634	436	435,82	-5	-4,7428
3	53	53,529	449	449,19	-6	-6,6422
4	54	54,115	440	439,6	-5	-4,3856
5	50	50,048	451	451,11	-10	-10,416
6	51	50,634	436	435,52	-8	-8,1599
7	53	53,529	445	444,89	-11	-11,559
8	54	54,115	432	431,8	-9	-9,3026
9	52	52,408	429	429,61	-5	-5,3889
10	52	51,423	451	450,79	-10	-9,184
11	56	55,312	443	443,17	-9	-8,374
12	49	49,457	445	445,23	-8	-7,7135
13	52	51,916	439	439,51	-12	-11,548
14	52	51,916	443	443,38	-4	-4,5397
15	52	51,916	442	441,45	-8	-8,0438

У таблиці 3.17 представлено експериментальні (y_n) і розраховані (\hat{y}_n) значення змінних за отриманими математичними моделями. Показане порівняння параметрів (показників якості) дизельних палив, що отримані експериментальним шляхом та прогнозованих результатів із використанням наведених вище математичних моделей ($\hat{y}_1-\hat{y}_3$).

На рис. 3.7 представлено графічні відгуки досліджуваних параметрів для факторів x_1 (вміст ізобутилового естеру ріпакової олії) та x_2 (вміст цетанопідвищуючої присадки) в інтервалі ± 2 кодовані одиниці за фіксованого значення x_3 на рівні 0.

З рис. 3.8, а – в, наглядно можна побачити, що правильно підібрана цетанопідвищуюча присадка, дає можливість достатньо ефективно

регулювати цетанове число паливної композиції. У той же час вміст цієї присадки майже не впливає на змащувальну здатність та граничну температуру фільтрованості палива. На рис. 3.8, б та в показано, що з підвищенням вмісту біокомпонента (ізобутилового естеру ріпакової олії) в паливній суміші підвищується її змащувальна здатність, однак знижується гранична температура фільтрованості. Це, в свою чергу, зумовлює необхідність збільшення витрати депресорної присадки.



а)



б)



в)

Рис. 3.7. Діаграми відгуків для факторів x_1 і x_2 при $x_3 = 0$ за параметрами:

- а) цетанове число; б) змащувальна здатність, мкм;
в) гранична температура фільтрованості, °С

На рис. 3.9 представлено графічні відгуки досліджуваних параметрів для факторів x_2 (вміст цетанопідвищуючої присадки) та x_3 (вміст депресорної присадки) в інтервалі ± 2 кодовані одиниці за фіксованого значення x_1 на рівні 0.

Таблиця 3.18

Результати досліджень показників властивостей дизельного палива із використанням біокомпонентів

№ складу	План			Вміст компонента, мас. %			Показники властивостей		
	x_1	x_2	x_3	Ізобутиловий естер ріпакової олії	Цетанопідвищуюча присадка	Депресорна присадка	Цетанове число	Змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм	Гранична температура фільтрованості, °С
1	-1	-1	-1	3.00	0.30	0.050	50	448	-7
2	1	-1	-1	7.00	0.30	0.050	51	436	-5
3	-1	1	-1	3.00	0.70	0.050	53	449	-6
4	1	1	-1	7.00	0.70	0.050	54	440	-5
5	-1	-1	1	3.00	0.30	0.150	50	451	-10
6	1	-1	1	7.00	0.30	0.150	51	436	-8
7	-1	1	1	3.00	0.70	0.150	53	445	-11
8	1	1	1	7.00	0.70	0.150	54	432	-9
9	1.6818	0	0	8.36	0.50	0.100	52	429	-5
10	-1.6818	0	0	1.64	0.50	0.100	52	451	-10
11	0	1.6818	0	5.00	0.83	0.100	56	443	-9
12	0	-1.6818	0	5.00	0.16	0.100	49	445	-8
13	0	0	1.6818	5.00	0.50	0.180	52	439	-12
14	0	0	-1.6818	5.00	0.50	0.016	52	443	-4
15	0	0	0	5.00	0.50	0.100	52	442	-8

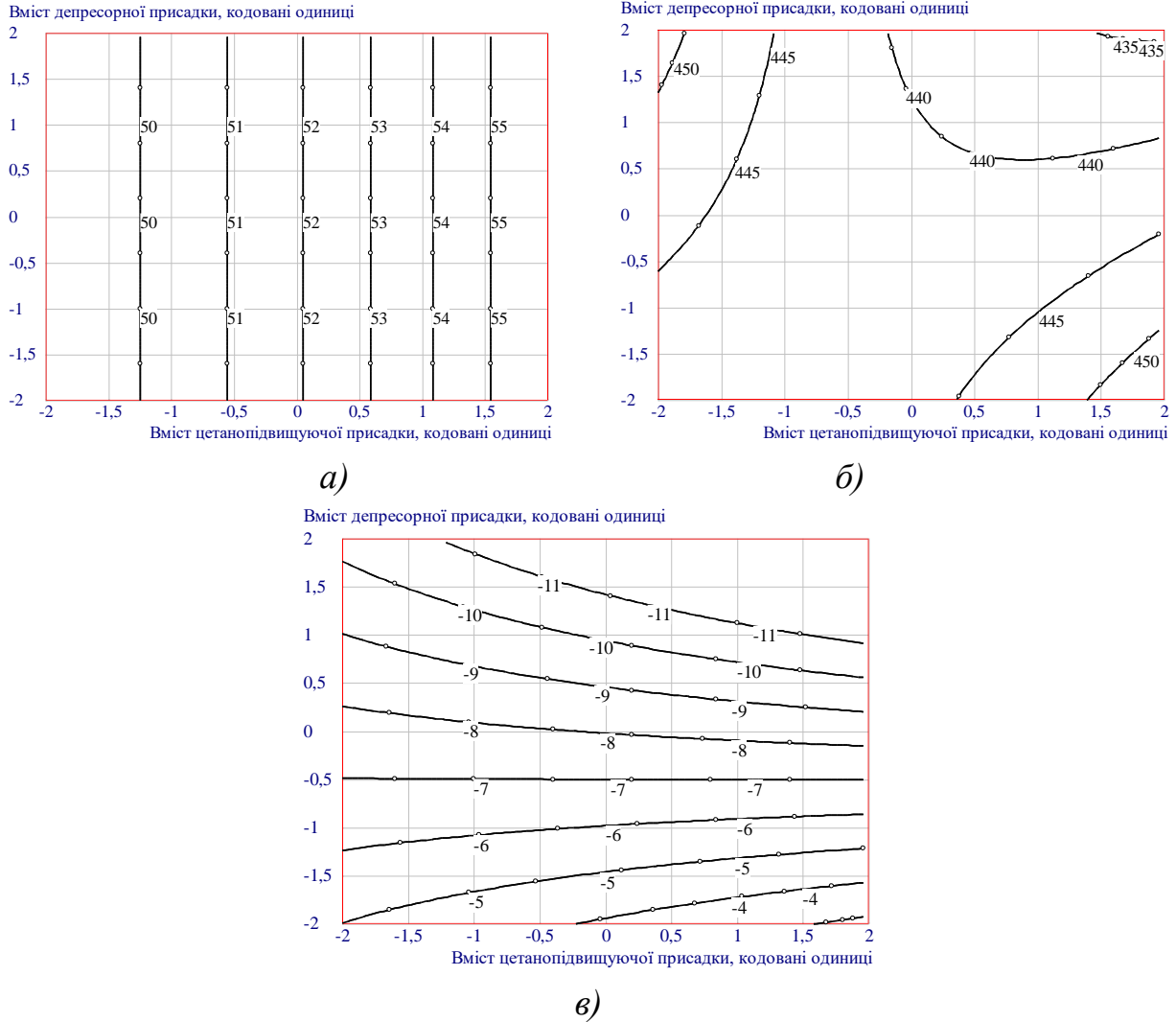


Рис. 3.8. Діаграми відгуків для факторів x_2 і x_3 при $x_1 = 0$ за параметрами:
 а) цетанове число; б) змащувальна здатність, мкм;
 в) гранична температура фільтрованості, °С

Для більш повного вивчення взаємодії досліджуваних факторів на досліджувані показники побудовано діаграми графічних відгуків факторів x_2 - x_3 за значень фактора x_1 з фіксацією на рівнях -1, +1 код. одиниць (рис. 3.10).

З наведених залежностей наочно продемонстровано, що паливо з підвищеним вмістом біокомпонента за інших рівних умов має вищий показник детонаційної стійкості та кращу змащувальну здатність, що позитивно впливає на робочі характеристики дизельного двигуна.

Отримані моделі використано для пошуку оптимального складу дизельного палива, виробленого з використанням біокомпонентів.



a)



a*)



б)



б*)



в)



в*)

Рис. 3.9. *Діаграми відгуків для факторів x_2 і x_3 за параметрів цетанового числа (а, а*), змащувальної здатності (б, б*), граничної температури фільтрованості (в, в*), за фіксованих значень фактора x_1 на рівнях -1 (а, б, в) та +1 (а*, б*, в*)*



Рис. 3.10. *Компромісна область оптимального складу дизельного палива із використанням біокомпонента*

При визначенні оптимального вмісту компонентів було враховано вимоги ДСТУ 7688:2015, в якому для літнього дизельного палива обмежено вміст біокомпонента на рівні – 7 об. %. Стандарт встановлює вимоги до фізико-хімічних показників дизельного палива (марка Л): цетанове число – не менше 51; змащувальна здатність – не більше 460; гранична температура фільтрованості – не вище -5°C .

Верхній рівень бажаних значень цетанового числа встановлено на 2 одиниці вище від мінімального рівня стандарту, оскільки вищий рівень означатиме надлишкову детонаційну стійкість. Бажані показники змащувальної здатності встановлено на рівні – 430 мкм, а граничної температури фільтрованості – -7°C . Методом сканування з кроком 0,05 здійснено багатокритеріальну оптимізацію масиву даних за отриманими математичними моделями відповідно до заданих бажаних значень параметрів за вагомості: $y_1 = 0,4$; $y_2 = 0,4$; $y_3 = 0,2$ отримано у кодованих одиницях і натуральних величинах значення факторів, що відповідають оптимальному складу дизельного палива з біокомпонентом. Параметри та результати пошуку оптимального складу наведені в табл. 3.19.

З урахуванням отриманих результатів оптимізації для факторів x_1 – x_3 , визначено наступний оптимальний склад дизельного палива (мас. %):

- дизпаливо нафтового походження марки Л – 92,52;
- ізобутиловий естер ріпакової олії – 6,90;
- цетанопідвищуюча присадка – 0,48;
- депресорна присадка – 0,10.

Дані дослідження захищені патентом на корисну модель України UA № 144971 Композиція для отримання зимових та літніх дизельних палив із високим цетановим числом.

Таблиця 3.19

**Параметри та результати оптимізації складів
дизельного палива із використанням біокомпонента**

Задані бажані значення параметрів			Отримані значення факторів					
			у кодованих одиницях			у натуральних одиницях		
у ₁	у ₂	у ₃	х ₁	х ₂	х ₃	х ₁ , мас. %	х ₂ , мас. %	х ₃ , мас. %
51–53	430–460	-5 – (-7)	0,95	-0,1	-0,05	6,9	0,48	0,0975

Стабілізуючи фактор x_1 на оптимальному рівні та задавши бажаний рівень вихідних змінних у діапазоні їх технологічних значень від мінімуму до максимуму, можна отримати компромісну ділянку вмісту факторів x_2 і x_3 (рис. 3.10). Так, якщо вміст ізобутилового естеру ріпакової олії в композиції дизельного палива стабілізований на визначеному оптимальному рівні (0,95 код. од.; 6,9 мас. %), то отримана компромісна ділянка (рис. 3.10) передбачає витрати цетанопідвищуючої та депресорної присадок в оптимальному режимі.

У результаті проведених досліджень отримано оптимальні склади дизельного палива марки Л із використанням ізобутилового естеру ріпакової олії та функціональних присадок. Витрата компонентів у суміші товарного дизельного палива для досягнення оптимальних заданих показників властивостей становить: ІБЕРО – 6,9 мас. %; цетанопідвищуюча присадка – 0,48 мас. %; депресорна присадка – 0,1 мас. %.

Окрім того, було встановлено оптимальну компромісну область для отримання дизельних палив із заданими параметрами з можливістю регулювання вмісту присадок у їх композиціях.

Література до розділу 3

1. Канило П. М. Автотранспорт. Топливно-екологічні проблеми і перспективи: монографія. Харків: ХНАДУ, 2013. 272 с.
2. Kazimierz Lejda. Wodor w aplikacjach do srodkow napędu w transporcie drogowym. Rzeszow, KORAW, 2013. 169 p.
3. Транспортна екологія: навч. посіб. / за заг. ред. С. В. Бойченка. Київ: «Центр учбової літератури», 2017. 508 с.
4. Мережко Н., Ткачук В., Комаха В. Оптимізація складу високооктанових бензинів із біодобавками. *Товари і ринки*. № 2(34). Київ: КНТЕУ, 2020. С. 84–97.
5. Ткачук В. В., Речун О. Ю., Прядко О. А. «Зелена енергетика»: досвід Німеччини та українські реалії. *Товарознавчий вісник: зб. наук. праць*. 2017. Вип. 10. С. 153–162.
6. Пэн Дэсин. Биодизель для улучшения смазывающих свойств дизельных топлив с низким содержанием серы. *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 6. С. 46–48.
7. Patrylak L. K. Ethanol containing ethyl esters of fatty acids as perspective environment like fuel. *Fuel*. 2013. № 113. P. 650–653.
8. Ткачук В. В. Дослідження експлуатаційних властивостей дизельних палив з біодобавками. *Товарознавчий вісник: зб. наук. праць*. 2020. Вип. 13. С. 244–255.
9. Ильечов И. С., Лазарев М. А., Щепалов А. А. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза: учебник. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. 163 с.
10. Мережко Н., Ткачук В., Романчук В. Покращення експлуатаційних властивостей дизельних палив добавками різних виробників. *Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки*. Львів: Львівський торговельно-економічний університет, 2020. № 23. С. 11–18.
11. Пичугин В. Ф., Иванова Л. В., Буров Е. А. Улучшение триботехнических характеристик металлических пар в дизельном топливе при введении присадки. *Химия и технология топлив и масел*. Москва, 2013. № 4 (578). С. 20–22.

РОЗДІЛ 4

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИКОРИСТАННЯ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1. Аналіз проблеми створення та використання пористих проникних матеріалів на сучасному етапі

Успішне вирішення основних задач розвитку промисловості України на сучасному етапі визначається підвищенням конкурентоспроможності продукції, яку випускають. Це висуває високі вимоги до чистоти матеріалів, рідких та газоподібних робочих середовищ технологічних процесів, надійність та довговічність роботи машин, приладів та пристроїв тощо. У цьому плані порошкова металургія займає одне із пріоритетних місць.

Порошкова металургія кожним новим розробленим технологічним процесом демонструє переваги, які дозволяють отримувати матеріали з кращими або зовсім новими властивостями, або виготовляти вироби найбільш економічно вигідним способом. До таких виробів відносять пористі проникливі матеріали (ППМ), які використовують в якості фільтрів, що забезпечують очищення рідини та газів практично у всіх галузях промисловості. Велика потреба на сучасному етапі розвитку техніки у фільтруючих матеріалах, з однієї сторони, та успішне їх використання у конструкціях для кожної конкретної області застосування, з іншої, зумовлюють наявність різних видів таких матеріалів із широким діапазоном експлуатаційних властивостей [1–7].

Відомо, що збільшення товщини фільтрації пов'язано зі зменшенням пропускної здатності фільтрів, а відповідно зі збільшенням тисків, в результаті чого виходять з ладу фільтри з низькими силовими характеристиками. У порівнянні з іншими, ППМ більш міцніші, володіють кращою корозійностійкістю, надійні при роботі з високими температурами та тисками. Переваги пористих порошкових матеріалів над неметалічними полягають ще й у їх відносно високій фільтруючій здатності, високій продуктивності, можливості багаторазової регенерації, легкої механічної обробки та великому строку служби [8, 9].

Основним призначенням фільтруючих матеріалів є очищення рідин та газів від різноманітних включень. Фільтруючі ППМ використовуються для очищення питної, стічної та технічної води, лужних, кислотних і соляних розчинів, паливно-змащувальних речовин, харчових продуктів (молока, вин, соків, олій), лаків та фарб, розплавів металів, полімерів та солей, зріджених газів та ін. [10–14].

Фільтруючі ППМ використовуються також для сепарації твердої та рідкої фази у багатьох технологічних процесах хімічного та нафтохімічного виробництва.

Широке розповсюдження фільтруючі ППМ отримали в якості розподільвачів потоків рідини та газів. Вони використовуються при пневмотранспорті дисперсних середовищ, диспергації рідин газами у біологічному очищенні стічної або озонуванні питної води, в якості елементів пористого охолодження або нагріву, для локалізації розповсюдження полум'я, тощо [15–17].

Вимоги, які висуваються до фільтруючих ППМ, визначаються їх призначенням, областю застосування, умовами експлуатації. На основі аналізу літературних джерел [18–20] основні вимоги до фільтруючих ППМ в залежності від їх службового призначення можна умовно розділити на наступні основні групи:

1. ППМ, які призначені для очищення рідких та газоподібних середовищ від зайвих домішок, повинні володіти високою проникливістю, високою тонкістю фільтрації, піддаватися регенерації та мати великий ресурс роботи. Висока проникливість дозволяє забезпечити необхідну продуктивність процесу фільтрування; висока тонкість фільтрації забезпечує високу якість готового виробу, довговічність та надійність машин і механізмів, а можливість багаторазової регенерації та великий ресурс роботи фільтру знижує вартість процесу фільтрування.

2. ППМ, які застосовують для диспергації рідин та газів, повинні володіти високою механічною міцністю та рівномірним розподілом пор за площею фільтрування. Рівномірний розподіл пор за площею фільтрування забезпечує рівномірний розподіл газу або рідини по всій поверхні пористого матеріалу, що є основною умовою ефективності

процесів фільтрування, аерації, охолодження і т.д. Висока механічна міцність дозволяє витримувати гідро-, пневмодари, перепади тисків, які пов'язані з умовами експлуатації.

3. ППМ, які застосовують для захисту об'єктів від полум'я, шуму, вібрації, в першу чергу, повинні володіти високою механічною міцністю, витримувати високі та низькі температури, бути стійкими до агресивних середовищ.

4. ППМ, які застосовуються для сепарації цінних продуктів, повинні володіти високою брудоемністю, тобто здатністю затримувати велику кількість цінних продуктів при збереженні високої продуктивності, крім того, вони повинні піддаватися повній регенерації.

На даний момент розроблено багато технологічних прийомів та методів отримання ППМ, які дозволяють в тій чи іншій мірі задовольнити вище перелічені вимоги. Призначення та область застосування фільтруючих ППМ представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Фільтруючі ППМ та їх основні області застосування

Призначення	Об'єкт або середовище використання	Область застосування
1	2	3
<i>Очищення від забруднень рідин та газів</i>	1. Питна, технічна та стічна води	Комунальне господарство, медицина, сільське господарство
	2. Паливо, змащувальні матеріали, миючі розчини	Транспорт, сільське господарство, промисловість
	3. Лужні, кислотні та соляні розчини	Радіоелектронна та хімічна промисловості
	4. Фарби, лаки, розчини металів та полімерів	Хімічна промисловість і металургія
	5. Молоко, пиво, соки, вина, рослинні масла	Харчова промисловість

Продовження таблиці 4.1

1	2	3
	<p>6. Зріджені, стиснені гази технологічних процесів</p> <p>7. Розчини медичних препаратів, повітря приміщень, обладнання антисептичної осушки</p>	<p>Газова, хімічна, металургійна та будівельна промисловість</p> <p>Фармацевтична, електронна, харчова промисловості</p>
<p><i>Диспергація рідин та газів</i></p>	<p>1. Аеротени (стічна та питна вода)</p> <p>2. Розпилувачі (розчини хімічних речовин, харчових продуктів)</p> <p>3. Розділювачі потоків (розчини хімічних речовин, харчових продуктів)</p> <p>4. Змішувачі (розчини хімічних речовин, харчових продуктів)</p> <p>5. Сушіння та транспорт дисперсних матеріалів</p> <p>6. Опори пневмопідшипників</p>	<p>Комунальне господарство, сільське господарство</p> <p>Хімічна та харчова промисловості, медицина</p> <p>Хімічна, газова та харчова промисловості</p> <p>Хімічна та харчова промисловості, виробництво будматеріалів</p> <p>Харчова, гірська промисловості, виробництво будматеріалів</p> <p>Машинобудівна промисловість</p>
<p><i>Захист об'єктів</i></p>	<p>1. Глушники шуму вихлопів пневмообладнання</p> <p>2. Вогнегороджувачі газових комунікацій</p>	<p>Машинобудівна промисловість</p> <p>Газова промисловість</p>

Закінчення таблиці 4.1

1	2	3
	3. Екрани датчиків газоаналізу, температури, тиску	Приладобудування
<i>Сепарація цінних продуктів</i>	1. Дисперсні каталізатори	Електронна і хімічна промисловості
	2. Алмазні порошки та дорогоцінні метали	Підприємства обробки і виробництва алмазів та дорогоцінних металів
	3. Кристали хімічних продуктів	Хімічна промисловість

Виконати висунуті до ППМ вимоги дозволяють дві головні переваги порошкової металургії: можливість отримання матеріалів практично з будь-якою пористою структурою і практично будь-якого хімічного складу.

Особливо актуальною для сучасної промисловості є проблема тонкого очищення рідин та газів, що дозволяє збільшити тривалість роботи відповідальних вузлів машин та механізмів, забезпечення великої ефективності хімічних процесів, покращення якості продукції, що випускається, підвищення культури виробництва.

Вибір способу виготовлення фільтруючих ППМ із металічних порошків залежить від їх призначення; матеріалів, що використовуються; вимог, що висувуються до отримання виробів необхідної форми, розмірів і силових характеристик, рівномірності розподілу пористості і, відповідно, проникливості по площі виробу.

Так, бронзові фільтри виготовляють із порошків зі сферичною формою частинок, які отримані шляхом розпилення рідкого металу [3, 19]. Як правило, такі фільтри отримують спіканням порошку, який вільно засипаний у спеціальну форму (сталю, графітову, керамічну). Засипку порошку у форму здійснюють за допомогою утрушування з метою запобігання “арочного ефекту” та заповнення пустот. Температура спікання 800–900⁰С, тривалість спікання – 2 години [11].

Пористість їх, зазвичай, складає біля 40 %. При виготовленні фільтруючих елементів із бронзи шляхом пресування в металічних прес-формах використовують граничний тиск до 5 МПа [20]. Перед пресуванням в шихту вводять наповнювач – парафін. Пресовки спікають у середовищі водню при температурі 400⁰С для вигорання парафіну, і подальше спікання при температурі 850–870⁰С для утворення стійкої структури.

Фільтри з відновленого і розпиленого порошоків нержавіючої сталі виготовляють за традиційною технологією [21]: пресування або прокатка з наступним спіканням в атмосфері сухого водню протягом 2–3 годин при температурі 1200–1250⁰С. Такі фільтруючі елементи мають достатню механічну міцність: при пористості 60–65 % границя міцності на згин складає 70 МПа, границя міцності на розтяг – 10 МПа. Прокаткою із нержавіючої сталі можна отримати пористі листи з широким діапазоном товщини, пористості, розміру пор та інших характеристик. У роботі [5] описаний фільтр для тонкої очистки газів, який виготовлений із пластин пористого металу, який отриманий прокатуванням сталі Х18Н15. Основні технічні характеристики фільтру: товщина листів 0,2–5,0 мм, границя міцності при розтязі 30–50 МПа, пористість 30–50%, номінальна тонкість фільтрації 5 мкм.

У галузях, де застосовуються фільтри із нержавіючої сталі, можливе використання фільтрів із залізного порошку, при умові досягнення ними високої корозійної стійкості та міцності. Із залізного порошку або вуглецевої сталі, попередньо хромованих протягом 5 год, отримують пористий матеріал для фільтруючих елементів [22]. Хромування порошоків суттєво підвищує корозійну стійкість та міцність фільтруючих елементів. Перед спіканням в атмосфері водню порошки пресують при тиску 25 МПа. Для отримання пористості, яка рівна 50–60 % та покращення формуємості порошоків у шихту додають 5–7 % парафіну. Спікання проводять наступним чином: поступовий нагрів до температури 400⁰С протягом 4–6 год для видалення парафіну, потім нагрів до 1200⁰С та витримка за такої температури протягом 2 год. У результаті цього досягається границя міцності при стиску – 21 МПа.

В якості вихідного матеріалу для тонкофільтруючих елементів у різних галузях промисловості використовують порошки титану [23]. Це обумовлено рядом його цінних властивостей, головними із яких є висока корозійна стійкість у багатьох агресивних середовищах та висока питома міцність. Для формування титанових порошків застосовують всі відомі способи, які характерні для виготовлення фільтруючих виробів із інших металічних порошків. Відмінною особливістю отримання крупногабаритних титанових фільтрів є використання гідродинамічного пресування [6, 18].

Як видно із вище перелічених технологій отримання ППМ, на даний час в якості вихідного матеріалу застосовується широкий, за хімічним складом, діапазон металів і тому, з цієї точки зору, шарикопідшипникова сталь, яка відноситься до високовуглецевих спеціальних сталей, являє інтерес.

4.2. Основні властивості ППМ. Параметри ефективності ППМ

ППМ характеризуються рядом структурних та експлуатаційних параметрів, які, зазвичай, визначаються властивостями вихідних порошків та технологією їх виготовлення. До важливих характеристик ППМ відносять: пористість, її розподіл по об'єму ППМ, її вид (відкрита, закрита, тупикова); форма, розміри пор (середні та максимальні), коефіцієнт звивистості пор; коефіцієнт регулярності пористої структури; коефіцієнт проникливості; питома поверхня; механічна міцність, корозійна стійкість та ін. Розробка технологічних процесів отримання ППМ неможлива без врахування їх властивостей, впливу на них параметрів вихідних порошків, технологічних параметрів, встановлення закономірностей їх впливу на ефективність ППМ.

4.2.1. Структурні властивості ППМ. Термін “пориста структура” означає розміщення та взаємозв'язок складових елементів системи ППМ у просторі. оняття “структура” являє собою набір чітко розмежених структурних елементів, які володіють визначеною автономією. Об'єм пористого матеріалу V , який складається із однорідних елементів, можна представити у вигляді:

$$V = n \cdot v, \quad (4.1)$$

де n – кількість структурних елементів;
 v – об'єм одного структурного елементу.

Для ППМ, які складаються із різноманітних структурних елементів, об'єм V можна виразити як:

$$V = \sum n_i \cdot V_i, \quad (4.2)$$

де V_i – середньостатистична величина випадкового набору n_i структурних елементів.

ППМ за будовою пористої структури можна поділити на ізотропні та анізотропні.

Для ізотропних пористих структур характерна регулярна зміна однорідних структурних елементів у просторі. Ізотропна пориста структура характерна для ППМ, які отримані зі сферичних частинок одного розміру та одного типу їх укладки. Анізотропним пористим структурам властивий певний розподіл структурних елементів за числом, розміром, об'ємом, формою тощо. До анізотропних пористих структур можна віднести багат шарові ППМ, які виготовлені із частинок різних розмірів.

Важливою структурною характеристикою ППМ є пористість. Вона, в значній мірі, визначає фільтруючі та інші властивості матеріалу. Теоретично максимально можлива пористість ППМ, які отримані спіканням вільно засипаного порошку, досягає приблизно 47 %. Проте, на практиці, пористість виробів, які виготовлені зі сферичних порошоків методом вільної засипки, не перевищує 35–37 %. Використання порошоків з несферичною формою частинок дозволяє досягти пористості до 45 %. ППМ із несферичних порошоків отримують, як правило, пресуванням у прес-формах. При цьому пористість, у значній мірі, визначається тиском пресування і не перевищує 50 % [3]. Для досягнення більш високих значень пористості використовують різного роду пороутворювачі (парафін, карбамід тощо).

Виходячи з того, що найбільший вплив на процес фільтрування мають відкриті пори, при виготовленні ППМ завжди прагнуть досягнення відкритої пористості.

Співвідношення між відкритою та закритою пористістю у ППМ із відновленого залізного порошку, порошку міді та срібла досліджували Р. А. Андрієвський та І. М. Федорченко. У результаті дослідження було встановлено, що при загальній пористості біля 7 % – всі пори закриті, а при загальній пористості 20–30 % закрита пористість складає всього 2–3 %. Необхідно відзначити, що об'єм закритих та відкритих пор залежить від форми частинок вихідного порошку та від технології виготовлення ППМ.

Найбільшу рівномірну пористість по об'єму мають ППМ, які отримані із порошків зі сферичною формою частинок, гладкою поверхнею та вузьким гранулометричним складом.

Нерівномірність розподілу пористості по поверхні ППМ значно знижує тонкість фільтрації, рівномірність диспергації рідини та газів. На розподіл пористості по поверхні ППМ найбільш суттєво впливають способи формування.

Важливими параметрами структури ППМ є максимальний та середній розміри пор, так як вони, в значній мірі, визначають тонкість очистки. Оцінка величини розміру пор взагалі визначається величиною середніх розмірів частинок порошку. Взагалі з підвищенням дисперсності порошку розміри порових каналів зменшуються. Для ППМ, які утворені зі сферичних порошків малого набору фракції і отриманих методом вільної засипки, середній розмір пор визначається співвідношенням:

$$d_{\text{сеп}} = \frac{2}{3} \frac{P}{(1-P)} \cdot D_{\text{ч(сеп)}}, \quad (4.3)$$

де $d_{\text{сеп}}$ – середній діаметр пор, мкм;

$D_{\text{ч(сеп)}}$ – середній діаметр частинок порошку, мкм;

P – пористість.

Перехід до частинок порошку довільної форми приводить до зміни технології пресування, що супроводжується зменшенням середніх розмірів пор. Незалежно від величини частинок порошку середні розміри пор лінійно залежать від розмірів частинок:

$$d_{сер} = \Pi^2 \cdot D_{ч(сер)}, \quad (4.4)$$

Для порошоків сферичної форми $d_{сер} / D_{ч(сер)} = 0,3-0,4$, а для ППМ із порошоків дендритної та тарілчастої форми це відношення складе $d_{сер} / D_{ч(сер)} = 0,05-0,4$. Таким чином, у ППМ, які виготовлені з найбільш розповсюджених порошоків (50–400 мкм), величина розміру пор для сферичних порошоків рівна 15–160 мкм і для несферичних порошоків – 5–160 мкм.

У ППМ розрізняють максимальну та середню величину пор. Експериментальні дослідження показують, що відношення між середнім розміром пор та середнім розміром частинок порошку може коливатися від 0,1 до 0,6 в залежності від форми частинок порошку та від пористості зразків.

Максимальні розміри пор є однією з важливих характеристик ППМ, так як визначають максимальний розмір частинок забруднювача, який може пройти крізь нього.

Форма пор ППМ може бути різноманітною: глобулярною, рівновісною, гофрованою і т.д. Найбільш просту форму пор мають ППМ, які виготовлені зі сферичних частинок порошку одного розміру із гладкою поверхнею. Експериментально встановлено, що в залежності від форми порових каналів ППМ, ресурс роботи та продуктивність фільтрів може змінюватися у декілька разів. Найбільш перспективним фільтруючими ППМ є ті, у яких розміри пор змінюються в напрямку фільтрації, а форма пор має вид зрізаного конуса [56].

Для ППМ довжина пор завжди більша від їх діаметру. Збільшення довжини пор пористого матеріалу характеризується коефіцієнтом звивистості пор. Звивистість пор залежить від форми вихідних частинок та способу їх формування. Звивистість пор суттєво впливає на тонкість фільтрування та проникливість ППМ.

4.2.2. Фізико-механічні, проникливі та фільтруючі властивості ППМ. Параметри ефективності ППМ. Для фільтруючих ППМ поряд з високими гідравлічними і фільтруючими характеристиками велике значення займає їх механічна міцність. Знижуючи або збільшуючи тиск пресування, температуру і час спікання, можна змінювати їхню механічну міцність. Однак дане твердження може призвести до закупорювання маленьких пор, що знижує проникливість, а інколи і приводить до утворення тріщин. Тому при виготовленні фільтруючих ППМ необхідно забезпечити такі технологічні параметри, за яких готові вироби володіли б одночасно високою відкритою пористістю і достатньою механічною міцністю.

Для фільтруючих ППМ оптимальними режимами спікання є такі, при яких відношення середнього розміру міжчасткового контакту до середнього розміру частинок порошку складає 15 %.

Важливою властивістю ППМ є проникливість, яка визначається як здатність пористого тіла пропускати через себе рідину або газ під дією прикладеного тиску. Вона характеризується кількістю рідини або газу, яка проходить за одиницю часу через одиницю поверхні фільтруючого елемента визначеної товщини при фіксованому перепаді тисків. Для забезпечення мінімальних втрат перепаду тисків у фільтрованому середовищі проникливість ППМ повинна бути максимально можливою за заданої товщини фільтрування. Проникливість збільшується зі збільшенням пористості, розмірів пор, перепаду тисків і зменшується зі збільшенням товщини фільтрувального елемента та в'язкості фільтрату. Ця властивість залежить від структури пористого простору та режимів потоку рідини або газу.

Між пористістю, проникливістю, діаметром пор і коефіцієнтом звивистості пористої структури існує однозначний зв'язок.

У ряді робіт [23, 24] пропонуються співвідношення для оцінки проникливості ППМ в залежності від розміру частинок порошку, які визначають зменшення коефіцієнта проникливості зі збільшенням поверхні частинок (зменшення фактора форми).

Фільтруючі властивості ППМ якісно характеризуються тонкістю фільтрування та брудоемністю. Тонкість фільтрування чисельно рівна

мінімальному розміру частинок, які пройшли через ППМ, і визначається співвідношенням:

$$\frac{D_{П\max}}{a} = 2...4, \quad (4.5)$$

де a – тонкість фільтрування, мкм;

$D_{П\max}$ – максимальний розмір пор, мкм.

Для пористих матеріалів, які виготовлені з порошків сферичної форми частинок, це відношення близьке 2 і практично не залежить від розміру частинок. Для пористих матеріалів, які виготовлені з порошків довільної форми частинок, відношення максимального розміру пор до тонкості фільтрування змінюється від 2 до 4 в залежності від форми та розміру частинок.

Брудоемність – маса забруднювача, який затриманий в одиниці об'єму фільтруючого матеріалу. Найбільш високу брудоемність, а, відповідно, і ресурс роботи, мають ППМ з анізотропною пористою структурою, у яких розмір пор та пористість змінюються в напрямку фільтрування.

Такі властивості ППМ, як проникливість, тонкість очистки, пористість та механічна міцність, знаходяться в протиріччі одна до одної. Тому для оцінки ефективності ППМ розроблені різноманітні параметри ефективності. Так, авторами [3] пропонується наступний параметр ефективності за проникливістю:

$$E_1 = \frac{\sqrt{K_\mu}}{d_n}, \quad (4.6)$$

де E_1 – параметр ефективності;

K_μ – коефіцієнт проникливості, м²;

d_n – розмір пор, мкм.

Параметр ефективності E_1 характеризує проникливість матеріалу за заданого розміру пор, а, відповідно, і продуктивність процесу

фільтрування, та повністю визначається його пористою структурою і не залежить від роду фільтруючої рідини, перепаду тиску, форми і геометричних розмірів ППМ.

З метою визначення оптимального поєднання таких характеристик як брудоемність і ресурс роботи запропонований параметр ефективності тривалої експлуатації фільтруючого елементу:

$$R = R_{поч} \cdot e^{kN}, \quad (4.7)$$

де R – параметр ефективності тривалої експлуатації фільтруючого елементу, Ом;

$R_{поч}$ – початковий опір фільтруючого матеріалу, Ом;

k – с тала;

N – кількість циклів роботи фільтру.

Для оцінки ефективності ППМ, які застосовуються для очищення стиснених газів не тільки від механічних частинок, але і від капель та пари води, аерозолів запропонований наступний параметр ефективності:

$$H_1 = E_1 \frac{(T_1 - T_2)}{T_{cp}}, \quad (4.8)$$

де T_{cp} – температура середовища, $^{\circ}\text{C}$;

T_1 і T_2 – точка роси на вході та виході із фільтру відповідно, $^{\circ}\text{C}$.

У роботі [8] запропонований узагальнений параметр ефективності, який найбільш повно характеризує фільтруючий ППМ. Даний параметр ефективності враховує такі характеристики як продуктивність, проникливість, кількість профільтрованої рідини, механічну міцність, а також масу фільтра, вартість матеріалу, з якого він виготовлений.

Цей параметр визначається з виразу:

$$E = \frac{\sigma_{пор}}{\sigma_{к}} \cdot E_1 \cdot \frac{Q}{M_{\phi}}, \quad (4.9)$$

де $\sigma_{пор}$ і $\sigma_{к}$ – міцність пористого та компактного матеріалу, з якого виготовлений ППМ, МПа;

M_{ϕ} – маса фільтруючого елементу, кг;

Q – маса забруднювача, кг.

За допомогою даних параметрів ефективності (4.6–4.9) здійснюється оптимізація ППМ, які використовуються в якості фільтрів.

4.3. Аналіз наявних математичних моделей процесів фільтрування ППМ

Процес фільтрування через ППМ є ефективним способом розв’язання різноманітних проблем, які пов’язані зі затриманням з рідин, газів, повітря різноманітних частинок, а також домішок мікро-, наноступеня дисперсності. Проте прогрес у цьому досягається і емпіричним шляхом чи за допомогою математичних моделей із використанням теоретичних методів. Тому класифікація ППМ повинна здійснюватися за законами їх функціонування та експлуатації.

Найбільш відомі математичні моделі процесів фільтрування через пористі середовища при дослідженні фільтраційних властивостей – це моделі Ізбаша, Патрашева, що пов’язують коефіцієнт фільтрації k з пористістю θ :

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \frac{k}{\theta} \left[\left(1 - A\psi \frac{\theta}{k} \right) \frac{\partial \theta}{\partial t} + A\psi \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right], \quad (4.10)$$

де $A = const$;

$$\psi = \frac{\Delta}{8\pi\mu};$$

μ – динамічна в’язкість рідини;

Δ – вага одиниці об’єму рідини;

h – витрата напору.

А. Н. Патрашев описував процес фільтрування через пористі середовища замкнутою системою диференціальних рівнянь, а саме встановлювалася попарна залежність між всіма функціями, що характеризують даний процес як функціями однієї змінної – часу і відповідно шляху руху потоку.

На підставі знайдених залежностей були отримані рівняння, які дозволили встановити вигляд кожної з цих функцій. Але не зважаючи на цілком задовільне експериментальне підтвердження, на даний час модель А. Н. Патрашева в теорії фільтрування не використовується. Це пояснюється наявністю більш простих і адекватних математичних моделей.

Експериментально встановлено, що в процесі фільтрування води через ППМ можуть утворюватися накопичення бруду, які руйнуються під дією гідродинамічних сил потоку. Для цього явища використовується рівняння балансу В. В. Кленового, яке має вигляд:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \ln \theta}{\partial x^2} (k_1 C_0 v), \quad (4.11)$$

де $\sigma(x, t)$ – насиченість завантаження осадком (об'єм осаду на одиницю об'єму завантаження);

C_0 – концентрація бруду у вихідній воді;

v – швидкість потоку;

k_1 – масообмінний коефіцієнт.

Його розв'язок, знайдений за допомогою методу відокремлення змінних, дозволив встановити залежність коефіцієнту брудомісткості від крупності зерен ППМ і величини фільтраційної витрати. Показано, що вплив швидкості фільтрування на характер розподілу бруду по ППМ знижується при її зростанні.

Для ППМ рівномірним розподілом пор було отримане таке співвідношення:

$$\frac{k}{k_0} = \left(1 + \frac{a\theta}{\theta_0}\right)^l \left(1 - \frac{\theta}{\varepsilon_0}\right)^n \left(1 + \frac{\theta}{\theta_{max}}\right)^m, \quad (4.12)$$

де k_0, k – початкове і поточне значення коефіцієнту фільтрації;

s – насиченість завантаження осадам;

θ_0 – початкова пористість ППМ;

a, l, n, m – емпіричні сталі.

Воно є достатньо загальним, так як при відповідному виборі l, n і m воно виконується у всіх попередніх теоріях, крім теорії Д.М. Мінца. У результаті експериментальних досліджень з'ясувалося з певною точністю характер властивостей вихідних частинок забруднювача, структуру функцій рівняння та сталей.

На підставі проведених експериментальних досліджень, а також застосування теорії руху рідини запропоновано наступну систему рівнянь, яка моделює процес очищення води за допомогою ППМ:

$$\begin{cases} a \frac{\partial^2 c}{\partial x \partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial t} = -\lambda_m c, \\ v \frac{\partial c}{\partial x} + (1 - \theta) \frac{\partial \sigma}{\partial t} + (\theta_0 - \theta) \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \end{cases} \quad (4.13)$$

де λ_m – модифікований коефіцієнт фільтрування;

$\sigma(x, t)$ – насиченість осаду;

θ_0, θ – початкова і поточна пористість завантаження,

$a = const.$

Дана модель також не дістала широкого розповсюдження, зокрема тому, що для визначення залежності λ_m – у відповідності з виразом:

$$\lambda_m = B \left(\frac{x}{\varepsilon - \sigma} \right)^A$$

необхідно проведення спеціальних експериментів з метою знаходження сталей A і B .

За теорією фільтрування видно перевагу математичних моделей, в яких закон збереження маси записаний як окреме рівняння. Вказані моделі узагальнено можна подати так:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \beta(\rho)C - \varphi(\rho), \quad (4.15)$$

за умов

$$c|_{x=0} = c_0 = \text{const}, \rho|_{z=0} = 0,$$

Рівняння (4.14) є рівнянням матеріального балансу, тобто виражає закон збереження маси, а (4.15) – це рівняння кінетики, яке відображає той факт, що швидкість росту щільності насичення завантаження осадам $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ дорівнює різниці мас захоплених за одиницю часу домішко-вих частинок $\beta(\rho)c$ і відірваних за той же час частинок осаду $\varphi(\rho)$.

При моделюванні процесів фільтрування їх компоненти (дифузія, масообмін, кількість рідини, осаду тощо) не виглядають рівнозначно – одні із них переважають над іншими. Диференціальні рівняння, що описують такі процеси як правило містять малі параметри, а відповідні задачі доцільно розв'язувати з допомогою асимптотичних методів, методів малого параметру тощо.

Одним із перспективних методів опису процесів фільтрування є статистичне моделювання. Це пов'язане з тим, що поведінка конгломерату частинок забруднювача у завантаженні ППМ підкоряється стохастичним законам. Відомі на даний час статистичні моделі не чисельні і, фактично не пов'язані між собою, а також з основними морфологічними моделями. Тому доцільно розглянути найбільш вагомій з позицій можливого узагальнення використаного опису процесу фільтрування.

Наявні методи статистичного опису процесів фільтрування не дозволяють отримувати відповідні детерміновані моделі. Більш того, не точним є взаємозв'язок усіх методів опису, що розглядаються, а

також можливі шляхи їх узагальнення з метою розробки єдиного методу моделювання процесу очищення рідин шляхом фільтрування через ППМ.

4.4. Пористість як основний показник, що визначає фільтрувальну здатність ППМ

Вперше проблема масопереносу в пористому середовищі в середині XIX в. була описана в роботах французького інженера Г. Дарсі, який опублікував теоретичну роботу з аналізом експериментальних даних і висновком відомого співвідношення між швидкістю течії рідини і градієнтом тиску (або напору) в проникному середовищі.

Великий внесок у формування сучасної теорії фільтрації в насиченому пористому середовищі був зроблений завдяки дослідженням С. Ергун, В. І. Аравіна і С. Н. Нумерова, В. Н. Миколаївського, А. Е. Шейдеггера, Д. А. Ефроса, Р. Коллінза, В. М. Тіва, Ф. А. Дюлле-на, М. І. Швідлера і багатьох інших вітчизняних і зарубіжних учених.

У даний час в гідро- і термодинаміці пористого середовища різні потоки води та газу часто виражають феноменологічно за допомогою лінійних рівнянь виду:

$$J = k \times X, \quad (4.16)$$

де J – інтенсивність відповідного потоку;

k – коефіцієнт переносу маси або енергії в даному потоці;

X – узагальнена рушійна сила, що викликає перенесення.

Слід зауважити, що виразити математично фільтраційний або дифузний потік так, щоб формули відображали реальне переміщення потоку по поровому простору вкрай складно, тому рівняння (4.16) описує процеси переносу як єдиний рух фіктивного суцільного середовища через деякий простір, яке насправді зайняте пористим середовищем. Однак необхідно пам'ятати, що рівняння цього виду описує модельну картину, засновану на гіпотезі суцільного середовища і має цілком певні обмеження.

Гідравлічні опори під час руху рідини в пористому середовищі пропорційні швидкості потоку і в'язкості рідин. Ці опори аналогічні опору тертя при русі рідини в трубах. Але на відміну від руху рідини в трубах характер її течії в мікронеоднорідному пористому середовищі має свої особливості.

Якщо уявити фільтрувальний шар у вигляді паралелепіпеда (рис. 4.1), сторони якого паралельні осям координат і мають довжину dx , dy , dz , то відповідно кількість речовини q , що дифундує в одиницю часу через грань dx , dy , на вході в фільтрувальний шар, визначається таким рівнянням (4.17):

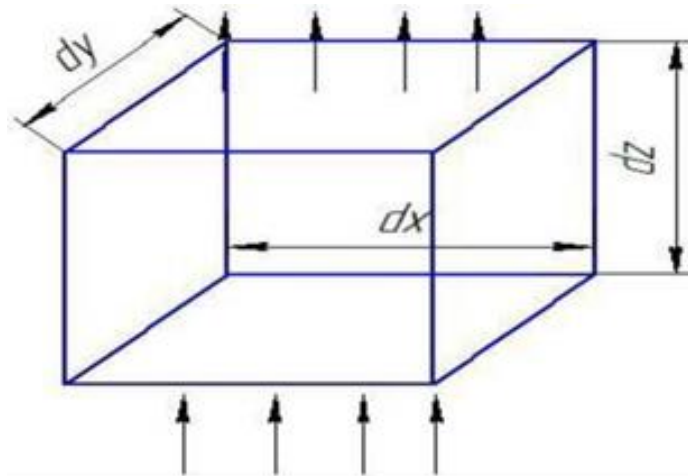


Рис. 4.1. Дифузія водо- та газоподібних речовин через фільтруючий шар ППМ

Відповідно на виході кількість речовини $q_{\text{вих}}$:

$$q_{\text{вих}} = dxdy \left(P_z + \frac{\partial P_z}{\partial z} dz \right) \quad (4.17)$$

Зміна кількості речовини Δq , яка дифундує в одиницю часу через площу dx , dy визначається виразом 4.18:

$$\Delta q = dxdy \left(P_z - \frac{\partial P_z}{\partial z} dz \right) - dxdy \left(P_z + \frac{\partial P_z}{\partial z} dz \right) = -4dxdydz \frac{\partial P_z}{\partial z}, \quad (4.18)$$

Важливою характеристикою фільтруючого шару ППМ є пористість, що дорівнює відносній об'ємній частці порового простору в

матеріалі. Пористість визначає кількість рідини, яке може утримуватися в деякому обсязі пористого середовища (якщо рідина цілком заповнює цей простір). Якщо для зразка з однорідною пористістю матеріалу об'ємом V обсяг пор складає V_n , то коефіцієнт пористості цього зразка буде рівним:

$$m = \frac{V_n}{V} = \frac{S_{\text{пор}}L}{SL} = \frac{S_{\text{пор}}}{S}, \quad (4.19)$$

Якщо уявити пори у вигляді капілярів циліндричної форми, то їх площа відповідно складе:

$$S_{\text{пор}} = n\pi r^2, \quad (4.20)$$

де n , r – число і радіус пор відповідно.

Таким чином, рівняння (4.19), перетвориться до виду:

$$m = \frac{n\pi r^2}{S}, \quad (4.21)$$

У разі, якщо відомі об'єм, маса пористого тіла і щільність компактного матеріалу, пористість Π можна визначити відповідно до рівняння (4.22):

$$\Pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_n}, \quad (4.22)$$

Пори в ППМ діляться на наступні типи:

- відкриті пори (Π_o), які сполучені з поверхнями пористого тіла і беруть участь в фільтрації рідини або газу при наявності градієнта тиску;
- тупикові (Π_m) частково заповнюються рідиною, але не впливають на проникність пористого матеріалу;
- закриті (Π_z) не беруть участі в фільтрації рідини або газу.

Таким чином, загальна пористість матеріалу становить:

$$P = P_o + P_m + P_z, \quad (4.23)$$

Різниця між повною і ефективною пористістю можна узагальнити коефіцієнтом об'ємної зв'язності k_{VS} :

$$k_{VS} = \frac{P_{VS}}{P_{VO}}, \quad (4.24)$$

Цей коефіцієнт приймає значення від $k_{VS}=0$ в стані повної компактності до $k_{VS}=1$ при повністю відкритій структурі порового простору. Розподіл пористості в матеріалі можна визначити різноманітними сучасними методами [8, 12, 20].

Важливою характеристикою пористого середовища є показник просвіту $S(n)$, що є відношенням площі просвітів S_p в перетині до площі всього перерізу S :

$$S(n) = \frac{S_p}{S}, \quad (4.25)$$

Величина просвіту залежить від того, через яку точку і в якому напрямку проводиться зріз ППМ. Тому пористість і просвіт є різними математичними об'єктами і хоча між ними існує зв'язок, звичайне ототожнення цих понять є помилковим, оскільки поняття просвіту є більш складним.

Для визначення фільтраційної здатності пористого матеріалу важливе значення має розподіл пор за розмірами, цей розподіл може бути нормальним:

$$f_i = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)} \exp \left[-\frac{(d_{n_i} - d_{n_{cp}})^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4.26)$$

Щільність ймовірності розподілу f_i і середньоквадратичне відхилення σ визначається співвідношеннями (4.27, 4.28):

$$f_i = \frac{\Delta V_{n_i}}{\Delta d_{n_i} \sum_1^n \Delta V_{n_i}}, \quad (4.27)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (d_{n_i} - d_{n_{cp}})^2 \Delta V_{n_i}}{\sum_1^n \Delta V_{n_i}}}, \quad (4.28)$$

при кількості інтервалів розмірів пор $\Delta d_{n_i} = n$.

Логарифмічно нормальний розподіл, визначається співвідношенням:

$$f_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \lg \sigma} \exp \left[-\frac{(\lg d_{n_i} - \lg d_{n_{cp}})^2}{2 \lg^2 \sigma} \right], \quad (4.29)$$

Розподіл пор за розмірами використовують для визначення таких розповсюджених характеристик, як максимальний і середній розміри пор.

Література до розділу 4

1. Factors Affecting the Oxidation Behavior of Thin Fe-Cr-Al Foils: Effect of Foil Dimensions. *Klower Mater. Corr.* 1998. 49(10). P. 758–763.
2. Abadeer N. S., and Murphy C. J. Recent Progress in Cancer Thermal Therapy Using Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry.* 2016. № 120 (9). P. 4691–4716.
3. Adler P., Malevich A.E., Mityushev V. Nonlinear correction to Darcy's law. *Acta Mech.* 2013. № 224. P. 1823–1848.
4. Ainsworth M., Oden J. T. A posteriori error estimation in finite element analysis. New York. 2000. 249 p.

5. Allison John, Backman Dan, Christodoulou Leo. Integrated computational materials engineering: A new paradigm for the global materials profession. *JOM*. 2012. 58 (11). P. 25–27. doi:10.1007/s11837-006-0223-5
6. Andersson M., Holmquist B., Lindquist J., Nilsson O. Wahlund Analysis of film coating thickness and surface area of pharmaceutical pellets using fluorescence microscopy and image analysis. *J. Pharm. Biomed.* 2000. № 22. P. 325–339.
7. Aydin M., Balik G., Miguel A., Reis A. H. Some features of flow and particle transport in porous structures. *J. Mechanical Engineering*. 2005. № 51. P. 495–500.
8. Bagagiolo F., Visintin A. Z. Hysteresis in filtration through porous media. *Anal. Anwendungen*. 2000. № 19(4). P. 977–998.
9. Bağcı O., Dukhan N., Ozdemir M. Flow regimes in packed beds of spheres from Pre-Darcy to turbulent. *Transp. Porous Media*. 2014. № 104(3). P. 501–520.
10. Bear J. Dynamics of Fluids in Porous Media. *Elsevier Science*. 1972. № 12(13). P. 45–57.
11. Bear J., Braester C., Menier P. Effective and relative permeabilities of anisotropic porous media. *Transp. Porous Media*. 1987. No. 3. P. 301–316.
12. Bejan A., Dincer I., Lorente S., Miguel A. F., Reis A. H. Porous and Complex Flow Structures in Modern Technologies. *Springer-Verlag*. 2004. № 1. P. 90–99.
13. Biot M. A. Mechanics of Deformation and Acoustic Propagation in Porous Media. *J. Appl. Phys.* 1962. № 33(4). P. 1482–1498.
14. Brackbill J. U., Kothe D. B., Zemach C. J. A continuum method for modeling surface tension. *Comput Phys*. 1992. T. 100. P. 335–354.
15. Brovko G. L. Models and Problems for Saturated Porous Media. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 1*. 2010. No. 6, P. 33–43.
16. Bruno G., Efremov A. M., Levandovskyi A. N. Connecting the macro- and microstrain responses in technical porous ceramics: Modeling and experimental validations. *Journal of Materials Science*. 2010. № 46(1). P. 161–173.

17. Chen J., Hopmans J. W., Grismer M. E. Parameter estimation of two-fluid capillary pressure–saturation and permeability functions. *Adv. Water Resour.* 1999. № 22(5). P. 479–493.
18. Chern M., Vaziri N. Effect of Porous Media on Hydraulic Jump Characteristics by Using Smooth Particle Hydrodynamics Method. *Int J Civ Eng.* 2020. № 18. P. 367–379.
19. Choi H. J., McDowell D. L., Rosen D., Allen J. K., Mistree F. An inductive design exploration method for robust multiscale materials design. *ASME Journal of Mechanical Design.* 2008. V. 130. P. 1–13.
20. Close C. M., Frederick D. K. Modelling and Analysis of Dynamic Systems. *Houghton Mifflin.* 2008. № 12. P. 235–254.
21. Danielsson P.-E., Lin Q. and Ye Q.-Z. Efficient detection of second degree variations in 2D and 3D images. *Technical Report LiTH-ISYR-2155.* Sweden, 2009. 412 p.
22. Department of Materials Science and Engineering / Cambridge: Massachusetts Institute of Technology. 1997–2013. URL: <http://dmse.mit.edu/> ВІЛЬНИЙ.
23. Jonsson P., Jonsen P., Andreasson P., Lundstrom T. S., Hellstrom J. G. Smoothed particle hydrodynamic modelling of hydraulic jumps: bulk parameters and free surface fluctuations. *Engineering.* 2016. № 8. P. 386–402.
24. Kastner J. Conference on Industrial Computed Tomography: Proceedings (Austria, 2012). 428 p.

РОЗДІЛ 5

МОДЕЛЮВАННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРИСТИХ ПРОНИКНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1. Теоретичні передумови та фізичні основи проходження рідини через пористий матеріал

Для отримання кількісного представлення про режим роботи рідин, що рухається в пористому середовищі, необхідно спочатку встановити фізичні основи, що визначають цей режим. Ці основи є принципово тими ж, що і керують рухом в'язких рідин в звичайних вільних судинах, і виражаються рівнянням класичної гідродинаміки Стокс-Нав'є.

Це рівняння накладає вимогу динамічної рівноваги при розподілі швидкості в кожній системі потоку меншими силами інерції і силами внутрішнього тертя, а також зовнішніми зусиллями і розподілом тисків всередині рідини. Внаслідок низьких швидкостей, які зазвичай характеризують проходження у пористому середовищі, математичні труднощі застосування цих рівнянь для пористого середовища можливо застосувати для практичних цілей [1–5].

Щоб зрозуміти більш ясно загальну природу «закону течії», на підставі якого представлені дані експериментів по руху рідин [6–7], необхідно спочатку піддати розгляду ті вимоги, які накладаються при цьому теорією розмірностей [8].

Відомо, що падіння тиску ΔP через колону піску довжиною ΔS , що обумовлює рух рідини з густиною γ , в'язкістю μ і середньою швидкістю v , повинно бути зв'язано з цими змінними рівняння виду:

$$\Delta p = \text{const} \frac{\mu^2}{\gamma d^2} F \left(\frac{dv\gamma}{\mu} \right) \varphi \left(\frac{\Delta S}{d} \right), \quad (5.1)$$

де невідомі функції F і φ визначаються з експериментів, а d є мірою довжини, яка характеризує розмір відкритих пор.

З фізичної сторони зрозуміло, що функція φ повинна знаходитися в лінійній залежності від свого коефіцієнта. Це спостереження приводить рівняння (5.1) до вигляду:

$$\frac{\Delta p}{\Delta s} = \text{const} \frac{\mu^3}{\gamma d^3} F\left(\frac{dv\gamma}{\mu}\right) \quad (5.2)$$

де ліва частина рівності являє собою градієнт тиску в лінійній системі. Коефіцієнт $\frac{dv\gamma}{\mu} = R$ функції F є добре відомим числом при звичайних гідродинамічних розрахунок в прикладній гідравліці, а саме при розгляді рухів рідин через вільні від піску труби.

Рівняння (5.2) показує, що його можна застосувати також до потоку через ППМ, адже воно не є чимось іншим, ніж просторове рівняння, яке вирішує характер потоку. В окремому випадку при малих швидкостях і густині рідини або діаметрі ППМ введемо, що функція F рівна своєму коефіцієнту так, що:

$$\frac{\Delta p}{\Delta s} = \text{const} \frac{\mu v}{d^2} \quad (5.3)$$

Цей висновок є аналогічним до того, що приводиться в класичній гідродинаміці для в'язких рідин [9], де він відомий під назвою закону Пуазейля і де постійний коефіцієнт має величину 32, а v показує собою середню швидкість по перерізу труби. Рівняння (5.3) зазвичай показує наявність градієнтів тиску в лінійному «ламінарному потоці».

Для більш високих значень $d.v.\mu$ або $1/\mu$, особливо коли число Рейнольдса зростає так, що воно перевищує свою критичну величину порядку 2000, характер потоку в ППМ раптово змінюється від плавного струменевого руху до неправильного і нестійкого розподілу, що утворюють вихри. Тоді рух набуває турбулентного характеру, де перехід в напрямку збільшення або зменшення швидкості (найбільш зручний параметр при неперервних змінах процесу) досить різкий, хоча цикл збільшення і зменшення швидкостей в перехідній області

завичай показує деякий гістерезис [10–12]. Градієнт тиску тут незалежний від в'язкості рідин, в той час як час в ламінарному русі він прямо пропорційний в'язкості.

Ця обставина приводить до уявлення про градієнт $\frac{\Delta p}{\Delta s}$ як про деяку суму величин швидкості з різними показниками степеня (макроскопічна швидкість вимірюється витратою на одиницю площі середовища). Дійсно, спроби в цьому напрямі привели вчених до вираження закону потоку рівнянням наступного вигляду:

$$\frac{\Delta p}{\Delta s} = av + bv^n \quad (5.4)$$

Було запропоновано ввести в це вираження швидкість в третій степені [12–15]. Останні дослідження [16] призводять рівняння (5.4) до наступного вигляду:

$$\frac{\Delta p}{\Delta s} = av^n \quad (5.5)$$

де n лежить в межах 1–2.

Саме тому при низьких швидкостях і малих числах Рейнольдса градієнт тиску зміниться грубо лінійно із зміною швидкості v або «ламінарна течія»:

$$\frac{\Delta p}{\Delta s} = \text{const } v, \quad (5.6)$$

Закон Дарсі поступово втрачає свою справедливість, якщо течія стає частково або повністю турбулентною. Із зростанням числа Рейнольдса або швидкості, більш за все, не існує характерної зміни виду течії, яке дозволяло б залежність виду $\frac{\Delta p}{\Delta s}$ і v при високих значеннях останньої, зі збільшенням числа Рейнольдса або швидкості.

Зробивши ряд припущень, можна дійти висновку, що закон Дарсі, показує наявність пропорційності між макроскопічною швидкістю і градієнтом тиску, дає гарне уявлення про 'закон течії' для малих

швидкостей. Але досить складно дати точні границі його використання. Основна складність полягає в тому, що визначення величини d , яке входить в число Рейнольдса, зв'язане з властивою їй двоїстістю, між тим як число Рейнольдса є незалежною змінною, яка визначає характер течії [17–18].

Обґрунтування застосування закону Дарен (5.1) при кількісному розгляді проведених експериментів [19–21], буде застосований для проведення моделювання проходження рідини через ППМ.

5.1.1. Рівняння нерозривності при русі рідини в недеформованому пористому середовищі. Спроекуємо рух рідини через прямокутні осі координат $Oxyz$. Проекції швидкості фільтрації ППМ для цієї осі позначимо через u , v , ω ; вони будуть функціями від координат x , y , z і часу t . Візьмемо елементарний паралелепіпед $abcd a'b'c'd'$ (рис. 5.1) ребра якого дорівнюють dx , dy , dz . Розглянемо рух рідини через цей паралелепіпед в напрямку осі Ox за елемент часу dt . Очевидно, за цей час через грань $cdd'c'$ протікає деяка маса рідини $\rho u dy dz dt$ (ρ -густина рідини), а через грань $baa'b'$ витікає маса:

$$\rho u dy dz dt + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u dy dz dt) dx \quad (5.7)$$

так що маса, накопичена в паралелепіпеді за час dt від руху в напрямку осі Ox , буде дорівнювати:

$$-\frac{\partial}{\partial x}(\rho u dy dz dt) dx = -\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) dx dy dz dt \quad (5.8)$$

Аналогічним шляхом знайдемо, що маси, накопичені всередині паралелепіпеда від руху в напрямку осей Oy і Oz за час dt будуть дорівнювати відповідно:

$$\begin{aligned} &-\frac{\partial}{\partial y}(\rho v) dx dy dz dt \\ &-\frac{\partial}{\partial z}(\rho \omega) dx dy dz dt \end{aligned} \quad (5.9)$$

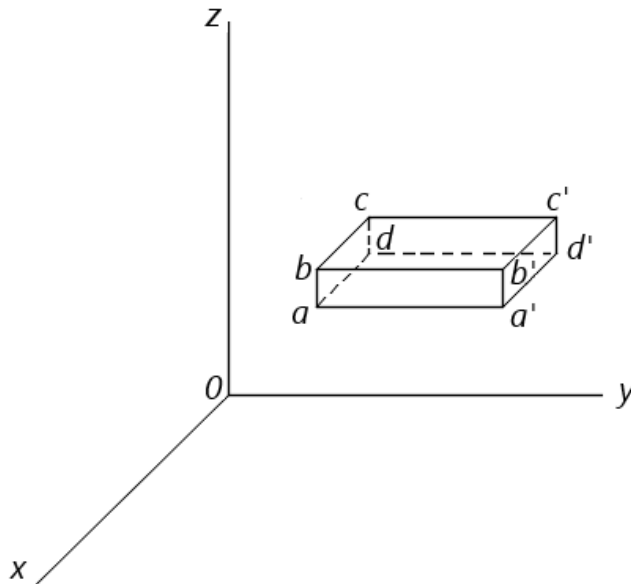


Рис. 5.1. Проектування руху рідини через ППМ (паралелепіпед)

Отже, повне накопичення маси рідини у паралелепіпеді за час dt дорівнюватиме:

$$-\left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \omega)\right] dx dy dz dt \quad (5.10)$$

З іншого боку, це накопичення викликає за час dt зміну маси в розглядуваному паралелепіпеді, яке дорівнює:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m dx dy dz) dt = \frac{\partial}{\partial t}(m \rho) dx dy dz dt \quad (5.11)$$

Насправді, якщо m це пористість ППМ, то об'єм пор паралелепіпеда, зайнятий рідиною, має величину рівну:

$$m dx dy dz \quad (5.12)$$

Порівнюючи (5.9) і (5.10), ми отримуємо рівняння нерозривності для руху в ППМ:

$$\frac{\partial}{\partial t}(m \rho) + \frac{\partial}{\partial x}(u \rho) + \frac{\partial}{\partial y}(v \rho) + \frac{\partial}{\partial z}(\omega \rho) dx dy dz dt \quad (5.13)$$

Якщо ППМ, в якому рухається рідина, ми прийнемо за недеформуючу, то її пористість m буде постійною величиною. У цьому випадку рівняння (5.13) набуде вигляду:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(v\omega) + m \frac{\partial}{\partial t} = 0 \quad (5.14)$$

5.1.2. Залежність проникності від структурних особливостей ППМ. Безпосередня залежність проникності від структурних особливостей ППМ (пористості, розподілу розмірів пор, форми пор і коефіцієнт звивитості) буде справедлива тільки для певного роду матеріалів фільтрів [22].

У ряді робіт [23–25] пропонуються співвідношення для оцінки проникності ППМ в залежності від розміру частинок порошку, які визначають зменшення коефіцієнта проникливості зі збільшенням поверхні частинок (зменшення фактора форми).

Коефіцієнт проникності:

$$k = \frac{Q \cdot m \cdot h}{S \cdot P}, \quad (5.15)$$

де Q – розхід повітря через зразок, м³/с;

m – динамічна в'язкість повітря при експлуатаційних умовах, Па·с;

h – товщина зразка, м;

S – площа фільтрації дослідного зразка, м²;

P – перепад тиску на зразку, Па

Так, наприклад, заздалегідь стає зрозуміло, що пористість не буде вирішальним фактором при встановленні величини k .

Для забезпечення мінімальних втрат перепаду тисків у фільтрованому середовищі проникливість ППМ повинна бути максимально можливою за заданої тонкості фільтрування. Проникливість збільшується зі збільшенням пористості, розмірів пор, перепаду тисків і зменшується зі збільшенням товщини фільтрувального елемента та в'язкості фільтрату. Це досить добре видно з таблиці 5.1.

Відповідність проникності пористості

Коефіцієнт звивитості, %	Пористість, %	Проникність, Дарсі
5,6	46,2	375
10,5	40,8	317
15,0	35,2	243
19,0	32,7	200
22,7	27,4	134

5.2. Дослідження проникності ППМ експериментальним шляхом

На основі проведених раніше досліджень був обраний розмір частинок порошку сталі ШХ15 становив 0,1–0,16 мм, оскільки ця фракція дає можливість виготовляти ППМ з середньою пори розміром 20 мкм [11].

Вплив кількості пороутворювача на розмір пор і пористість показано на рис. 5.2 та 5.3. Як показано на графіках експериментальних досліджень, додавання пороутворювача $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ призводить до збільшення розмірів пор і пористості, ці характеристики можуть бути збільшенні в декілька разів.

З точки зору оптимальних характеристик фільтрації ППМ з асиметричною пористою структурою, що використовується для очищення рідин або газів, які характеризуються наявністю полідисперсних твердих забруднювачів низької концентрації, повинні мати меншу пористість і менші розміри пор у напрямку потоку. В той же час фільтрування ефективно відбувається тоді, коли перший шар, який розміщений на вихідній поверхні ППМ, з нульовою концентрацією пороутворювача (з мінімальною пористістю і розмірами пор) забезпечує необхідну фільтраційну тонкість; другий шар, розміщений на вхідній поверхні ППМ, з максимальною концентрацією порою (з максимальною пористістю і розмірами пор) вловлює найбільші частини забруднювача. Пористість і розміри пор проміжних шарів ППМ легко регулювати, змінюючи концентрацію пороутворювача.

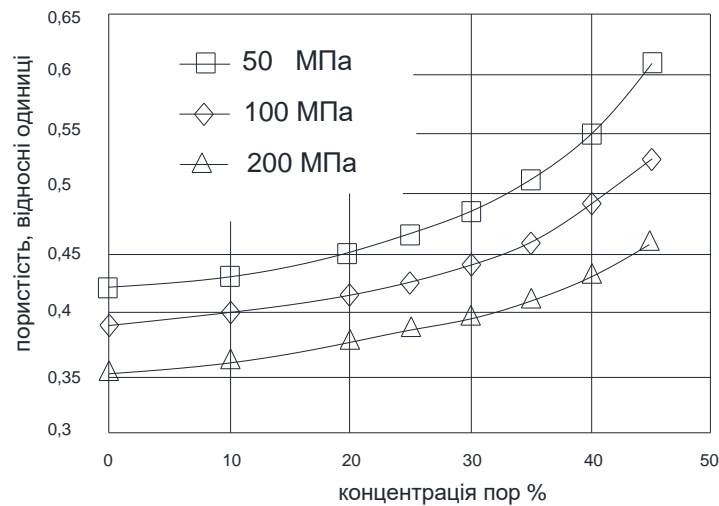


Рис. 5.2. Вплив тиску пресування і концентрації пороутворювача на пористість ППМ порошку сталі ШХ15 з розміром вихідних частинок 0,1–0,16 мм

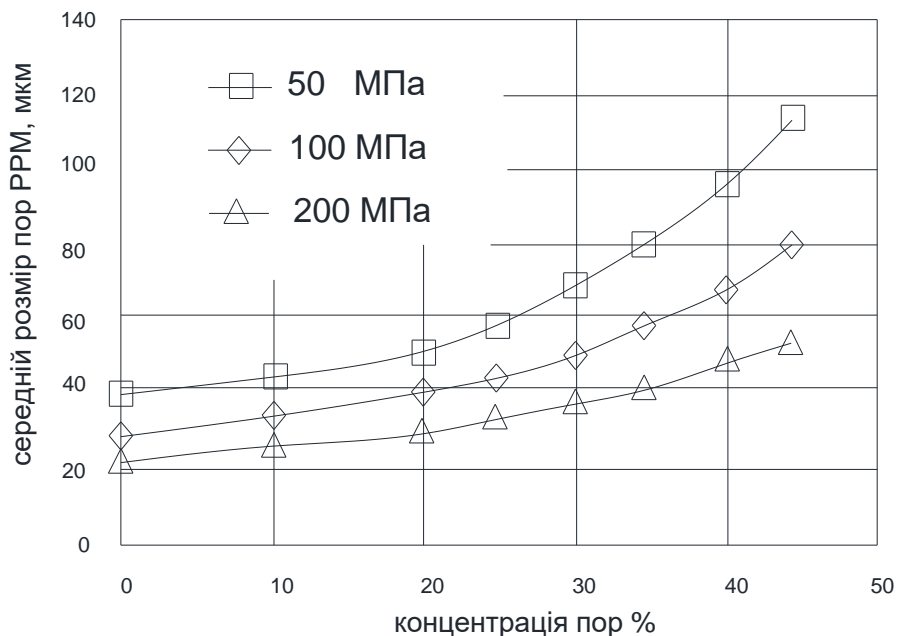


Рис. 5.3. Вплив тиску ущільнення та концентрації пороутворювача на розміри пор ППМ порошку сталі ШХ15 з розміром частинок 0,1–0,16 мм

Дані результати експериментальних досліджень дозволили розробити технологію виробництва ППМ методом пошарового формування [11] та стали передумовою для подальших фільтрувальних досліджень.

Результати експериментальних досліджень розподілу по січенню в момент забивання забруднювачем основних параметрів багат шарових фільтрів: розміру пор, коефіцієнту проникливості та пористості.

Дослідження проводились для суспензії з розподілом частинок за розмірами, які наведені на рис. 5.4.

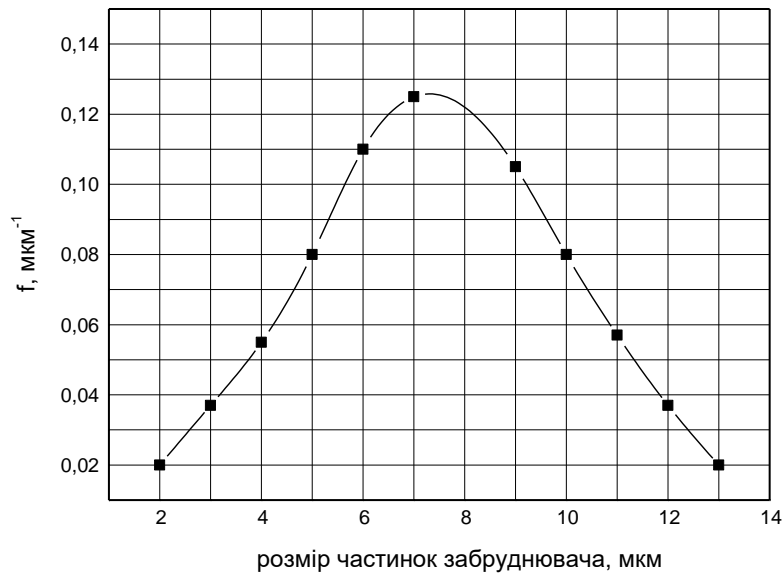


Рис. 5.4. Диференціальна функція розподілу частинок забруднювача за розмірами

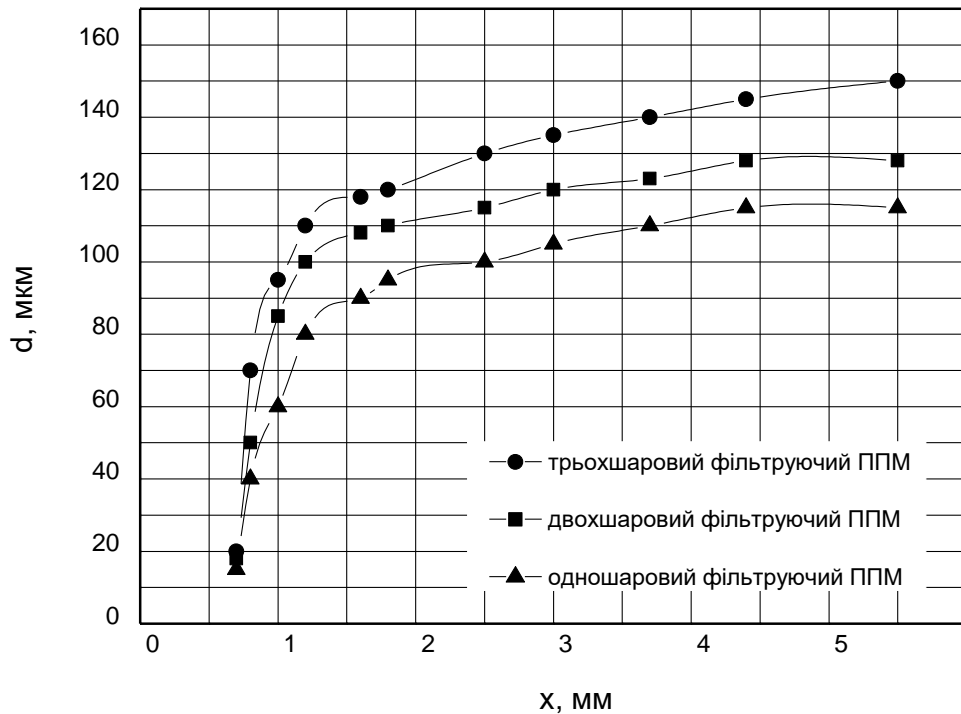


Рис. 5.5. Експериментальні залежності розподілу за сеченням фільтру розмірів пор

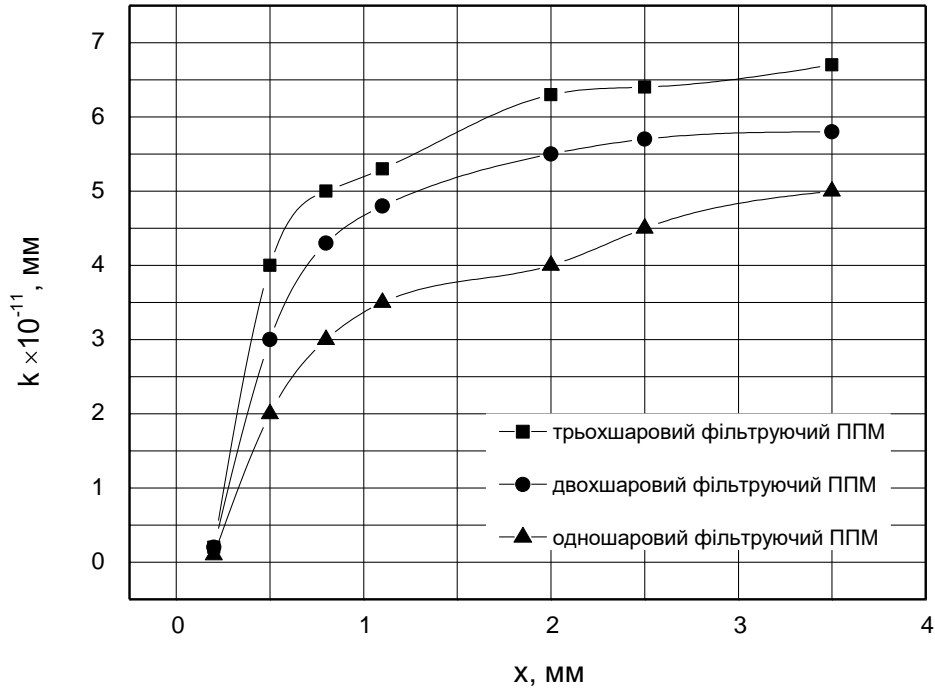


Рис. 5.6. Експериментальні залежності розподілу за січенням фільтру коефіцієнта проникливості

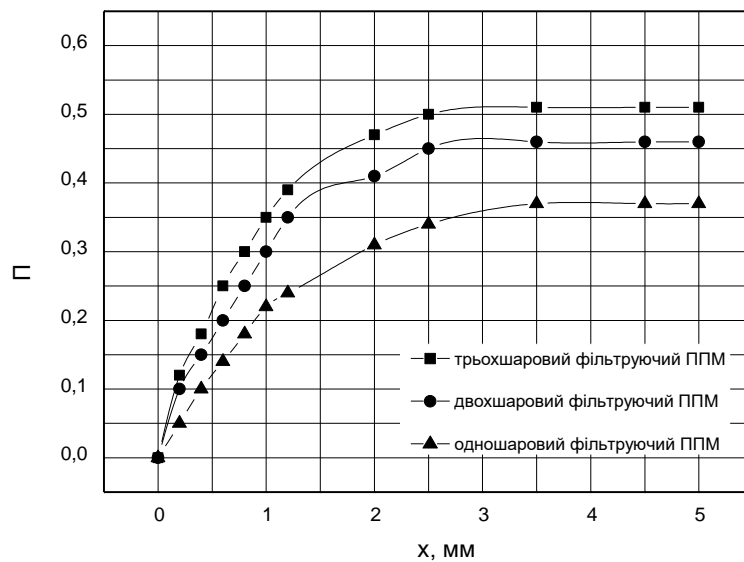


Рис. 5.7. Експериментальні залежності розподілу за січенням фільтру пористості

Аналіз отриманих результатів показує, що розподіл частинок забруднювача по розмірам не значно впливає на такі досліджувані

характеристики, як розмір пор, коефіцієнт проникливості та пористість. Це дає змогу говорити про ефективне використання фільтруючих матеріалів з відходів промислового виробництва, особливо багат шарових градієнтних фільтрів.

На рис. 5.8 приведені експериментальні дослідження розподілу пористості по січню трьохшарового ППМ (крива, яка відповідає часу фільтрації 0 год).

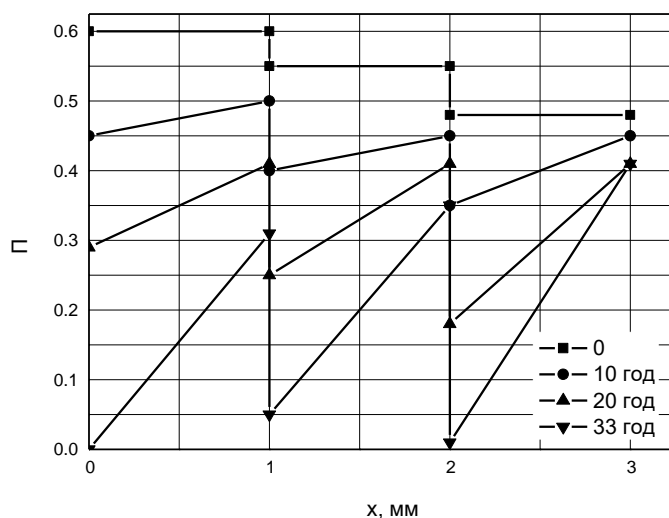


Рис. 5.8. Зміна у процесі фільтрації розподілу пористості за січенням тришарового фільтру

Для зразків різною пористістю, була визначена повнота і тонкість фільтрування. Результати даного дослідження представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Залежність повноти і тонкості фільтрування рідини від властивостей вихідних порошків

Середній розмір частинок, мкм	Пористість матеріалу, %	Діаметр пор, мкм	Тонкість фільтрації, мкм
1	2	3	4
0,050–0,100	28	25	7–9
0,100–0,150	30	30	15–18
0,150–0,200	35,5	55	20–25

Закінчення таблиці 5.2

1	2	3	4
0,200–0,250	36,5	75	35–45
0,250–0,300	38,5	130	50–65
0,300–0,500	40	160	75–85

На підставі даних таблиці 5.2 можна зробити такі висновки:

1. Пористі проникні матеріали мають високий ступінь відчистки рідкого середовища від твердих мікрочастинок і дрібнодисперсних домішок [10];

2. ППМ можуть бути використані в якості фільтрів для фільтрування різноманітних технічних засобів;

3. Пористі проникні матеріали можуть бути використані так само для очистки води, призначеної в якості питної [11–12].

Крім того, отримані результати дозволяють судити про ефективність очистки рідин:

1. Опір пористого фільтруючого елемента залежить від розміру пор та спільного об'єму пор, швидкості фільтрування, товщини стінок та зернистості вихідного порошку [13];

2. Тонкість фільтрації і опір мають пряму залежність від розміру пористості фільтруючого елемента. Чим вища пористість – тим вища тонкість фільтрації і опір;

3. Зі збільшенням розміру часток порошку знижується опір фільтруючого матеріалу, але зменшуються фільтрувальні властивості [14].

4. Діаметр пір має пряму залежність від розміру частинок вихідних реагентів.

Для забезпечення працездатності ППМ на термін більше 5 років було прийнято рішення забезпечити можливість регенерації фільтра для продовження його терміну експлуатації.

Регенерація зазвичай проводиться на основі спеціально підготовленої експериментальної рідини. В якості такої рідини була обрана мастильно-охолоджуюча рідина [21].

Суть цього дослідження полягає в проведенні зворотної промивки чистої змащувально-охолоджуючої водяної рідини саме до

постійного значення перепаду тиску. Після цього процес фільтрації повторювався приблизно десять разів.

Результати даного дослідження представлені у вигляді графіка на рис. 5.9.

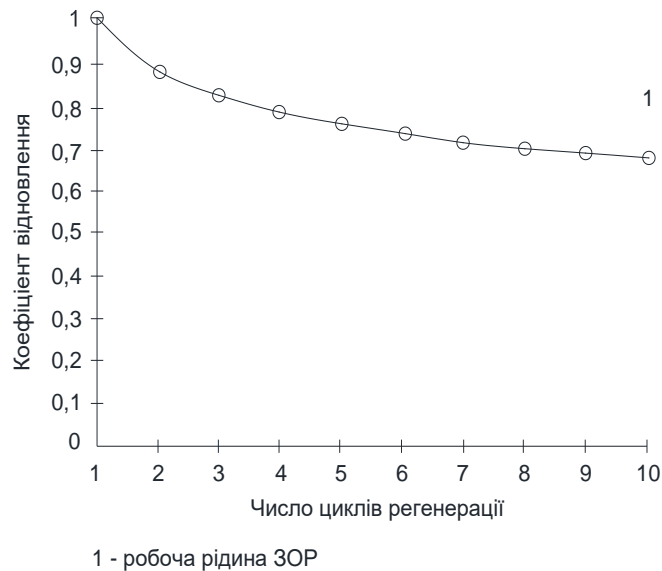


Рис. 5.9. Графік залежності коефіцієнту відновлення від числа циклів регенерації

Після отримання зразків з порошків сталі ШХ15, які мають різний діаметр частинок, були проведені дослідження по виявленню впливу розміру пор на коефіцієнт відновлення фільтрувальних властивостей. Крім цього, якщо зразки були отримані з порошків з різним діаметром частинок, то і пори в цих у цих зразків будуть мати різний діаметр. На цей раз в ЗОР були добавлені частинки металів. Діаметр мікрочастинок металів варіювався від 10 до 30 мкм.

Результати даного експерименту були відображені у виді графіку на рис. 5.10.

Таблиця 5.3

Характеристики ППМ виготовлених за технологією [25]

Показники	Значення показників
1	2
Пористість, %	25–55
Температура експлуатації	До 100

Закінчення таблиці 5.3

1	2
Ефективність фільтрації дисперсних мікропримісей з розміром частинок більше 0,01 мкм, %	До 99,99
Продуктивність ультрафільтрації води при перепаді тиску у фільтрі 0,1 МПа, л/см ² *ч	До 10
Продуктивність ультрафільтрації газів при перепаді тиску на фільтрі 2 кПа, л/см ² *ч	До 40
Міцність на згин, МПа	≥ 0,5
Геометричні розміри зразків, мм: циліндри, труби, стакани, діаметр; Довжина	До 40 До 100

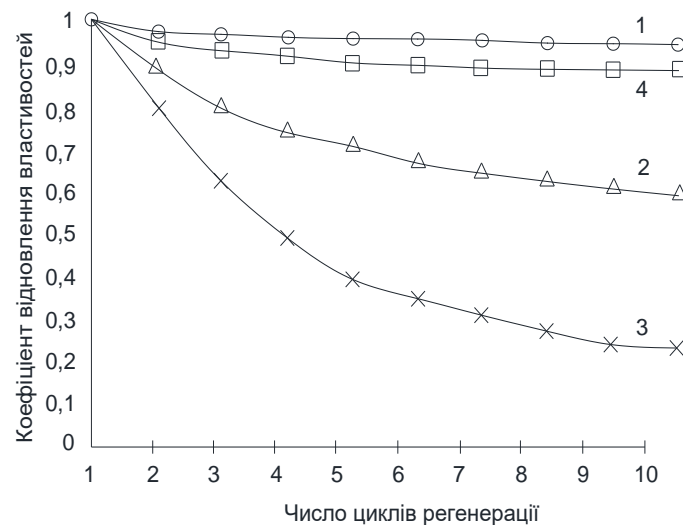


Рис. 5.10. Графік залежності коефіцієнту відновлення фільтрувальних властивостей від числа циклів регенерації при додаванні в ЗОР мікрочастинок, які мають розмір від 10 до 30 мкм

Отже, завдяки наявності змінної пористості по січенню ППМ, має місце більш рівномірний розподіл забруднювача по об'єму у порівнянні з одношаровим фільтруючим ППМ [26–28].

5.3. Дослідження проникності ППМ методами моделювання

Для моделювання проникності ППМ використаємо наступні реалістичні дані (таблиці 5.4–5.6).

Таблиця 5.4

Хімічний склад порошку сталі ШХ15

Хімічний елемент	Відсотковий склад, %
Кремній (Si)	0,17–0,37
Мідь (Cu), (не більше)	0,25
Марганець (Mn)	0,20–0,40
Нікель (Ni), (не більше)	0,30
Фосфор (P), (не більше)	0,027
Хром (Cr)	1,30–1,65
Сірка (S), (не більше)	0,020

Таблиця 5.5

Механічні властивості порошку сталі ШХ15

Межа текучості $\sigma_{0,2}$, МПа	Межа міцності σ_B , МПа	Відносне звуження ψ , %	Ударна в'язкість КСУ, Дж/м ²	Твердість за Брінелем НВ
710	1670	35–55	44	179–207

Таблиця 5.6

Фізичні властивості порошку сталі ШХ15

Модуль пружності Е, Гпа	Густина ρ , кг/см ³	Коефіцієнт теплового розширення, α , °С
211	7812	11,9

Основні властивості сталі ШХ15 з наведених вище табл. (рис. 5.11).

На рис. 5.12 показано 3D модель ППМ з порошку сталі ШХ15 зі заданим реальними даними.

5.3.1. Моделювання проходження рідини через ППМ різної пористості. Для проведення розрахунків було здійснено внутрішнє та зовнішнє фільтрування.

Свойство	Значение	Единицы измерения
Модуль упругости	2.11e+011	Н/м ²
Коэффициент Пуассона	0.29	Не применимо
Предел прочности при растяжении	585000002.9	Н/м ²
Предел текучести	282685049	Н/м ²
Начальный модуль		Н/м ²
Коэффициент теплового расширения	1.1e-005	/К
Массовая плотность	7812	кг/м ³
Коэффициент отверждения	0.85	Не применимо

Рис. 5.11. Вікно властивостей матеріалу в Solidworks

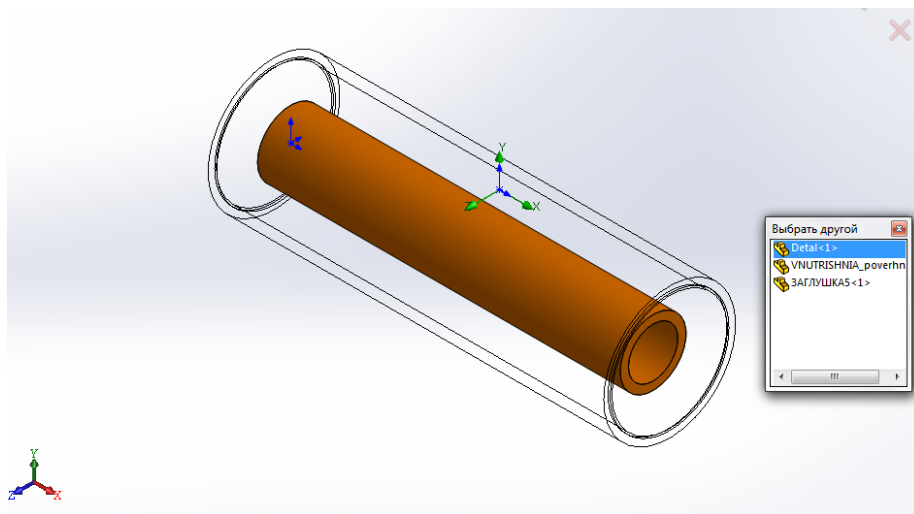


Рис. 5.12. 3D модель ППМ з порошку сталі ШХ15 спроектовано в Solidworks

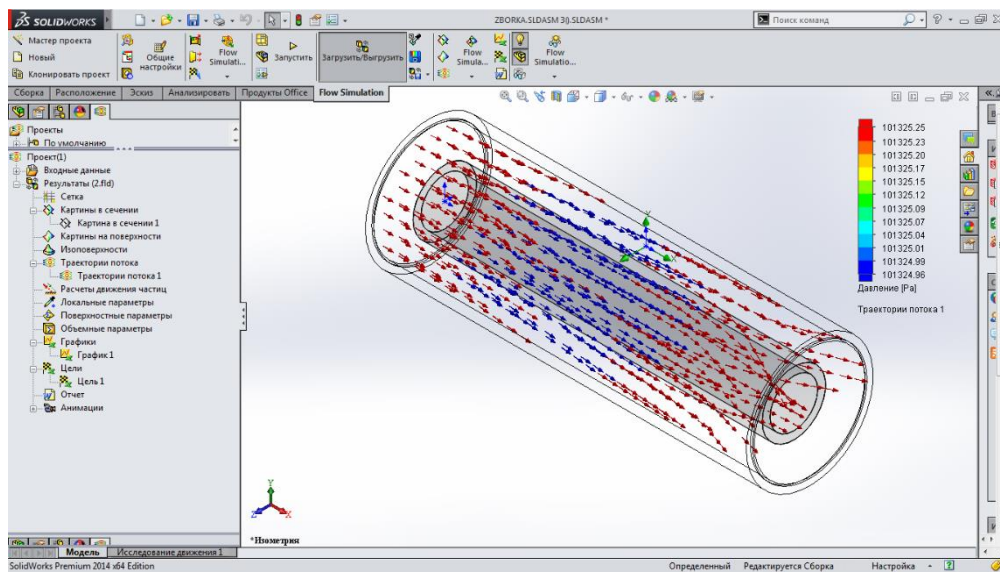


Рис. 5.13. Графічне відображення траєкторії руху потоку води по ППМ (внутрішнє фільтування)

На рис. 5.14. показано січення колби, в якій закріплено ППМ. В середині колби рухається рідина зсередини фільтра у колбу. Визначається швидкість, з якою рідина діє на ППМ. Синім кольором позначено ділянки потоку, в яких швидкість мінімальна, а червоним максимальна.

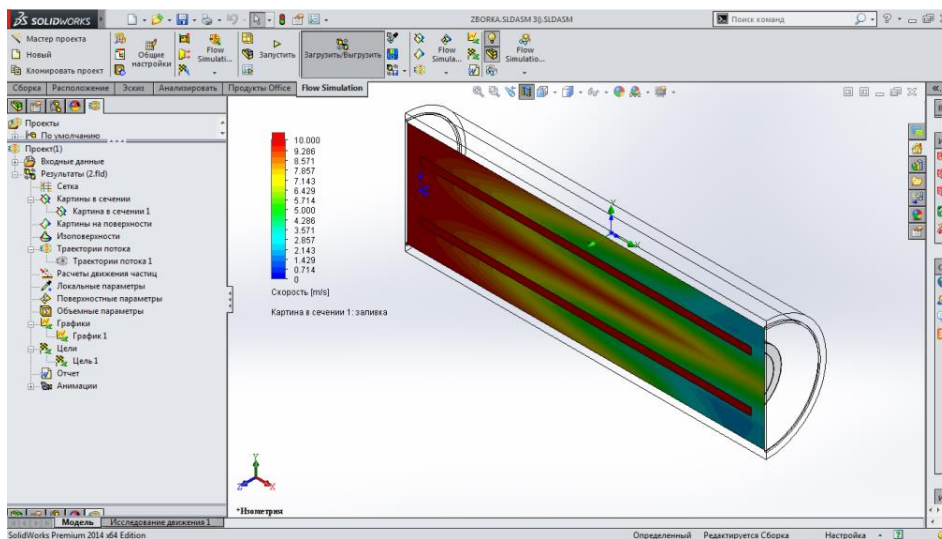


Рис. 5.14. Відображення січення ППМ за параметром швидкості внутрішнього фільтрування

Отримані модельні дані наведено у таблицях 5.7–5.11.

Таблиця 5.7

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості води через ППМ з порошку сталі ШХ15 пористістю 10 %

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	184516,118	184499,663	182733,595	185410,091
Температура (текучого середовища)	[C]	23,204	23,205	23,203	293,206
Швидкість	[m/s]	7,413	7,436	6,763	8,131

Таблиця 5.8

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості води через ППМ з порошку сталі ШХ15 пористістю 20 %

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	166123,315	166255,178	165852,168	166736,119
Температура (текучого середовища)	[C]	23,204	23,205	23,203	293,206
Швидкість	[m/s]	7,077	7,097	6,456	7,763

Таблиця 5.9

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості води через ППМ з порошку сталі ШХ15 пористістю 30 %

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	144198,721	144358,052	143984,339	144766,809
Температура (текучого середовища)	[C]	23,204	23,205	23,203	293,206
Швидкість	[m/s]	6,965	6,984	6,354	7,641

Таблиця 5.10

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості води через ППМ з порошку сталі ШХ15 пористістю 40 %

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
1	2	3	4	5	6
Повний тиск	[Pa]	136525,114	136694,057	136316,773	137077,551

1	2	3	4	5	6
Температура (текучого середовища)	[C]	23,204	23,205	23,203	293,206
Швидкість	[m/s]	6,909	6,928	6,303	7,589

Таблиця 5.11

**Отримані модельні дані тиску проходження, температури
та швидкості води через ППМ з порошку сталі ШХ15
пористістю 50 %**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	132973,332	133146,720	132767,406	133518,515
Температура (текучого середовища)	[C]	23,204	23,205	23,203	293,206
Швидкість	[m/s]	6,876	6,894	6,273	7,543

З даних, що наведені у таблицях 5.7–5.11 бачимо, що при зростанні пористості ППМ значення тиску і швидкості рідини зменшується, а значення температури текучого середовища залишається незмінним.

Рис. 5.15. зображує швидкість руху потоку рідини у середині ППМ по довжині перерізу колби.

Дані графіка переконливо доводять, що швидкість руху рідини збільшується ближче до краю ППМ. Швидкість змінюється на проміжку від 4 до 7 м/с.

На рис. 5.16. представлено графік залежності тиску води на ППМ з середини відносно довжини його перерізу.

Залежність на рис. 5.16. показує тиск потоку рідини по довжині перерізу колби, в якій знаходиться ППМ. Дані графіка вказують, що тиск рідини збільшується ближче до краю ППМ. Тиск змінюється на проміжку від 104,2 кПа до 105,270 кПа.

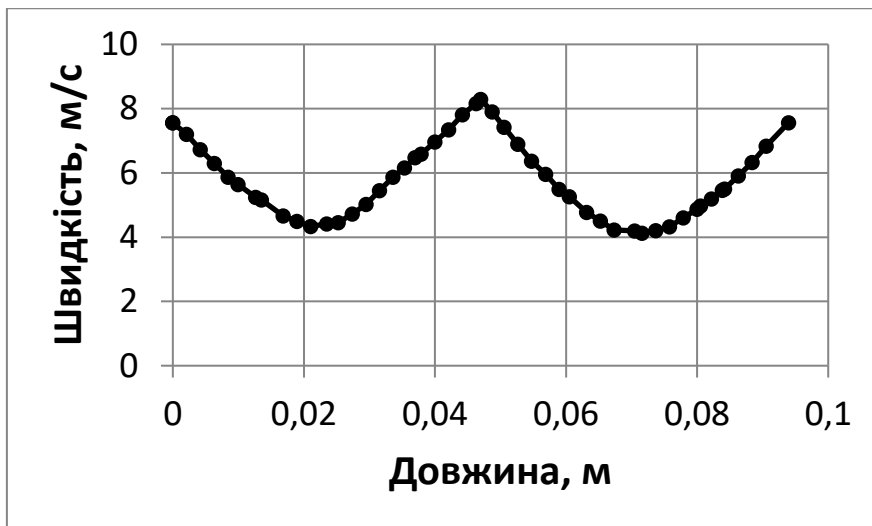


Рис. 5.15. *Графік залежності швидкості руху води у ППМ відносно довжини перерізу ППМ*

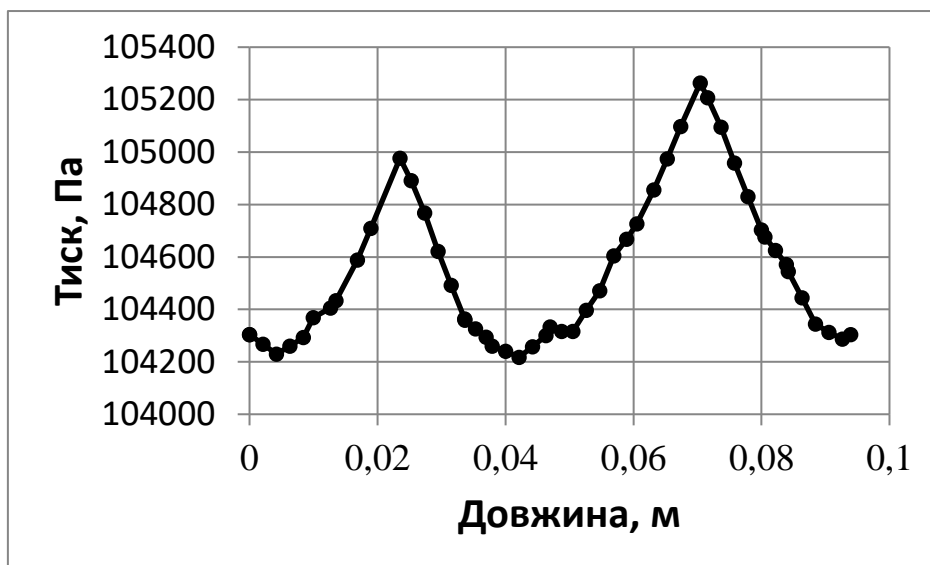


Рис. 5.16. *Графік залежності тиску води на ППМ з середини відносно довжини його перерізу*

Ті ж самі дії проводимо для зовнішнього фільтрування води ППМ (ззовні у середину ППМ).

Проаналізувавши дані з таблиць 5.12–5.16, можемо зробити висновок, що при зростанні пористості ППМ значення параметрів тиску і швидкості рідини зменшується, а значення температури текучого середовища залишається незмінним.

З рис. 5.19 видно, що швидкість руху рідини збільшується ближче до краю ППМ. Швидкість змінюється на проміжку від 166 до 178 м/с.

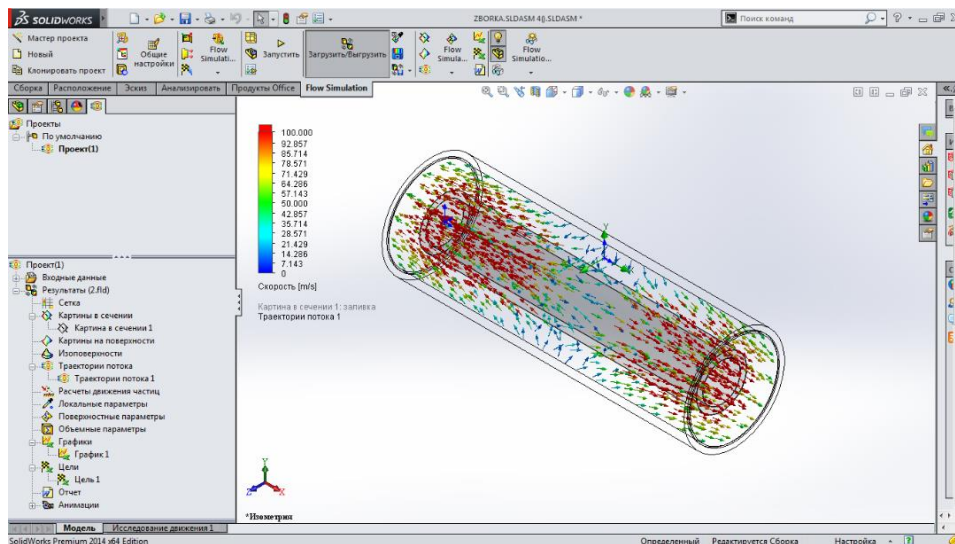


Рис. 5.17. Графічне відображення траєкторії руху потоку води по ППМ (зовнішнє фільтрування)

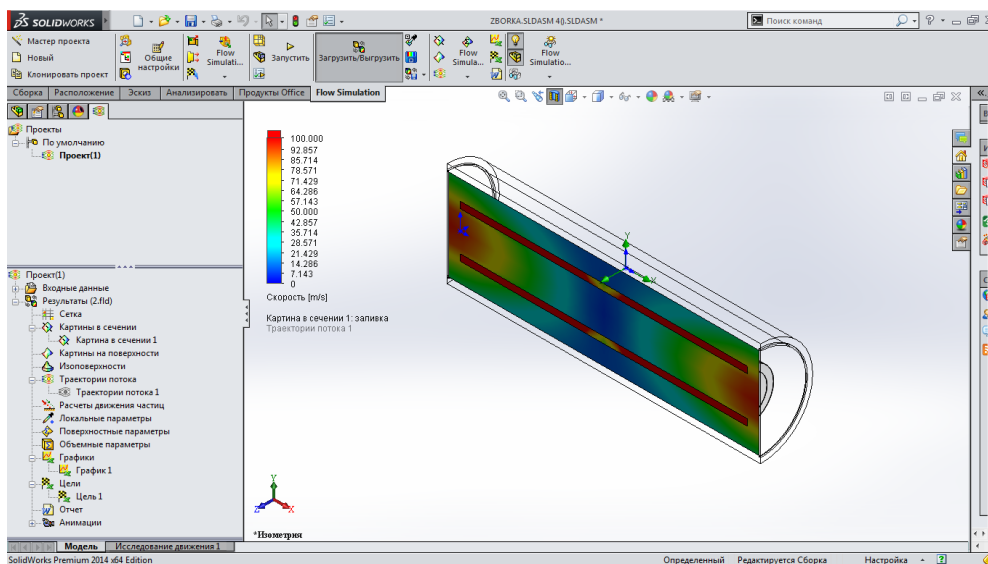


Рис. 5.18. Відображення січення ППМ за параметром швидкості зовнішнього фільтрування

Таблиця 5.12

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості води через колбу у середину ППМ з порошку сталі ШХ15 пористістю 10 %

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
1	2	3	4	5	6
Повний тиск	[Pa]	1909368,21	1818273,26	1794089,69	1919368,23

Закінчення таблиці 5.12

1	2	3	4	5	6
Температура (текучого середовища)	[C]	22,949	22,935	22,874	22,951
Швидкість	[m/s]	109,861	109,584	108,849	109,861

Таблиця 5.13

**Отримані модельні дані тиску проходження, температури
та швидкості води через колбу у середину ППМ
з порошку сталі ШХ15 пористістю 20 %**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне Значення
Повний тиск	[Pa]	1719353,93	1882074,71	1692617,77	1919353,931
Температура (текучого середовища)	[C]	22,949	22,935	22,874	22,951
Швидкість	[m/s]	105,186	104,921	104,214	105,187

Таблиця 5.14

**Отримані модельні дані тиску проходження, температури
та швидкості води через колбу у середину ППМ
з порошку сталі ШХ15 пористістю 30 %**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне Значення
Повний тиск	[Pa]	1669351,9	1642037,896	1577530,382	1669351,09
Температура (текучого середовища)	[C]	22,949	22,935	22,874	22,951
Швидкість	[m/s]	103,629	103,367	102,67	103,629

Таблиця 5.15

**Отримані модельні дані тиску проходження, температури
та швидкості води через колбу у середину ППМ
з порошку сталі ШХ15 пористістю 40 %**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	1546850,36	1523025,63	1467249,795	1646850,356
Температура (текучого середовища)	[C]	22,949	22,935	22,874	22,951
Швидкість	[m/s]	102,85	102,590	101,899	102,851

Таблиця 5.16

**Отримані модельні дані тиску проходження, температури
та швидкості води через колбу в середину ППМ
з порошку сталі ШХ15 пористістю 50 %**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	1256619,93	1253939,06	1250205,638	1258149,927
Температура (текучого середовища)	[C]	22,949	22,935	22,874	22,951
Швидкість	[m/s]	102,383	102,125	101,435	102,383

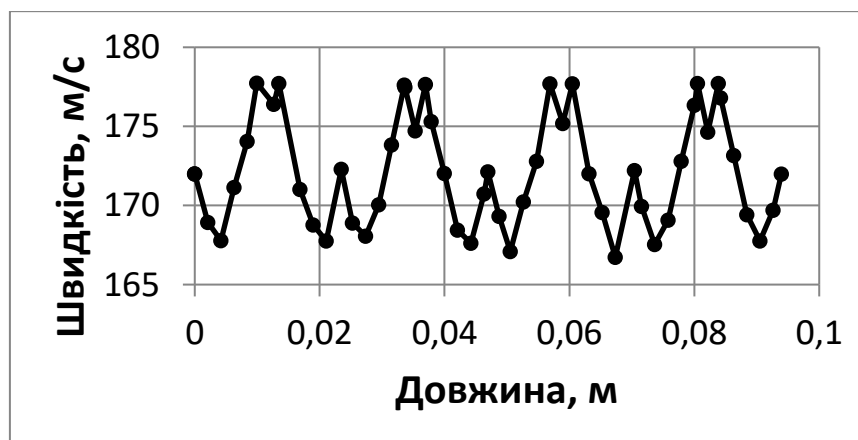


Рис. 5.19. Графік залежності швидкості руху води у ППМ відносно довжини перерізу ППМ (зовнішнє фільтрування)

З рис. 5.20 видно, що тиск рідини збільшується ближче до краю ППМ. Тиск змінюється на проміжку від 125,35 кПа до 125,7 кПа.

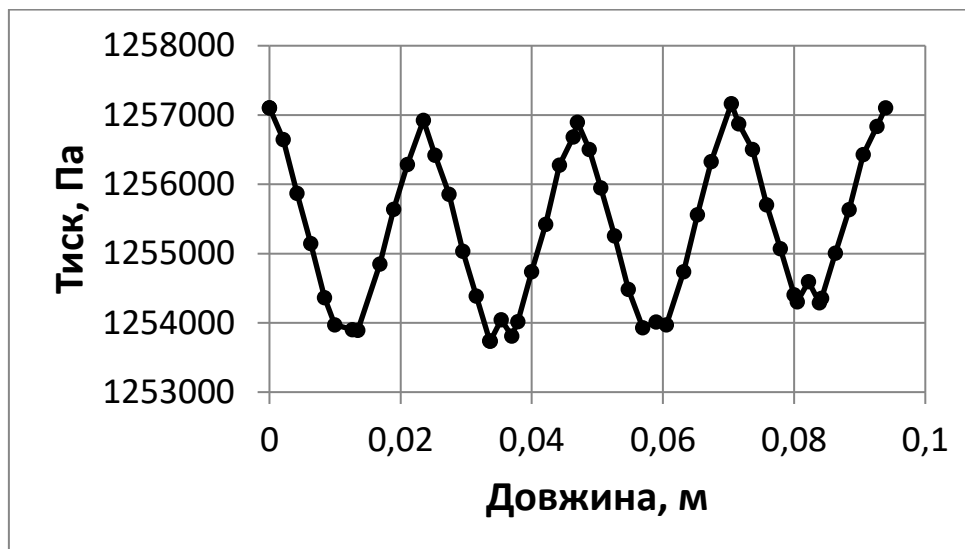


Рис. 5.20. Графік залежності тиску води на ППМ зсередини відносно довжини його перерізу (зовнішнє фільтрування)

5.3.2. Моделювання проходження повітря через ППМ різної пористості. Аналогічні розрахунки для повітря (внутрішнє та зовнішнє фільтрування) наведені нижче.

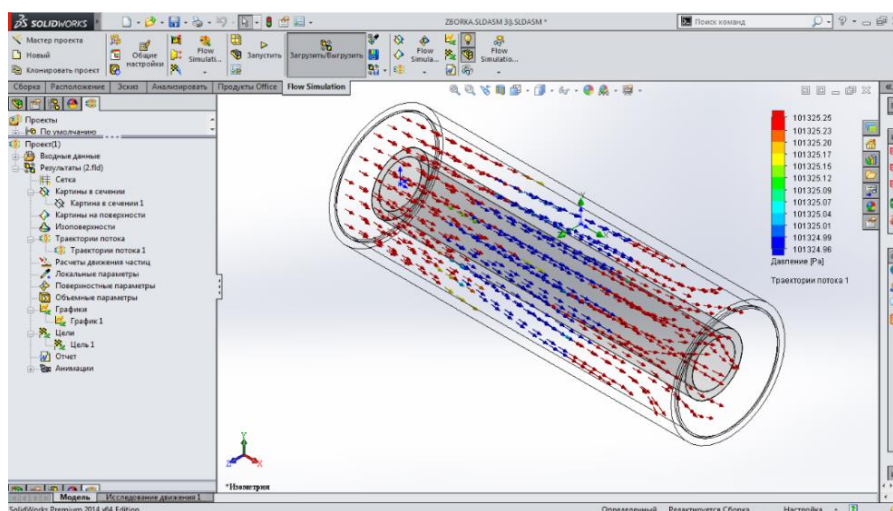


Рис. 5.21. Графічне відображення траєкторії руху швидкості потоку повітря з середини ППМ у колбу (внутрішнє фільтрування)

На рис. 5.21. зображено колбу, всередині якої закріплено ППМ. Визначається траєкторія руху потоку повітря через ППМ поза

швидкістю. Синім кольором позначено ділянки потоку, в яких швидкість мінімальна, а червоним максимальна.

Таблиця 5.17

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15 з пористістю 10 % у колбу

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101548,111	101548,153	101546,386	101549,701
Температура (текучого середовища)	[C]	23,221	23,219	23,213	23,225
Швидкість	[m/s]	7,458	7,607	6,969	8,475

Таблиця 5.18

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15 з пористістю 20 % у колбу

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101403,397	101403,335	101402,506	101404,147
Температура (текучого середовища)	[C]	23,221	23,219	23,213	23,225
Швидкість	[m/s]	7,122	7,265	6,658	8,095

Таблиця 5.19

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15 з пористістю 30 % у колбу

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
1	2	3	4	5	6
Повний тиск	[Pa]	101376,898	101376,816	101376,086	101377,502

Закінчення таблиці 5.19

1	2	3	4	5	6
Температура (текучого середовища)	[C]	23,221	23,219	23,213	23,225
Швидкість	[m/s]	7,011	7,151	6,554	7,969

Таблиця 5.20

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15 з пористістю 40 % у колбу

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101367,646	101367,557	101366,861	101368,201
Температура (текучого середовища)	[C]	23,221	23,219	23,213	23,225
Швидкість	[m/s]	6,954	7,094	6,502	7,906

Таблиця 5.21

Отримані модельні дані тиску проходження, температури та швидкості повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15 з пористістю 50 % у колбу

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101363,367	101363,275	101362,595	101363,901
Температура (текучого середовища)	[C]	23,221	23,219	23,213	23,225
Швидкість	[m/s]	6,921	7,059	6,471	7,868

Проаналізувавши дані з таблиць, можна зробити висновок, що при зростанні параметру пористості ППМ значення параметрів тиску і швидкості рідини зменшується.

З графіка на рис. 5.22 видно, що швидкість руху повітря росте ближче до середини ППМ, а далі спадає. Швидкість змінюється на проміжку від 3,5 до 8 м/с.

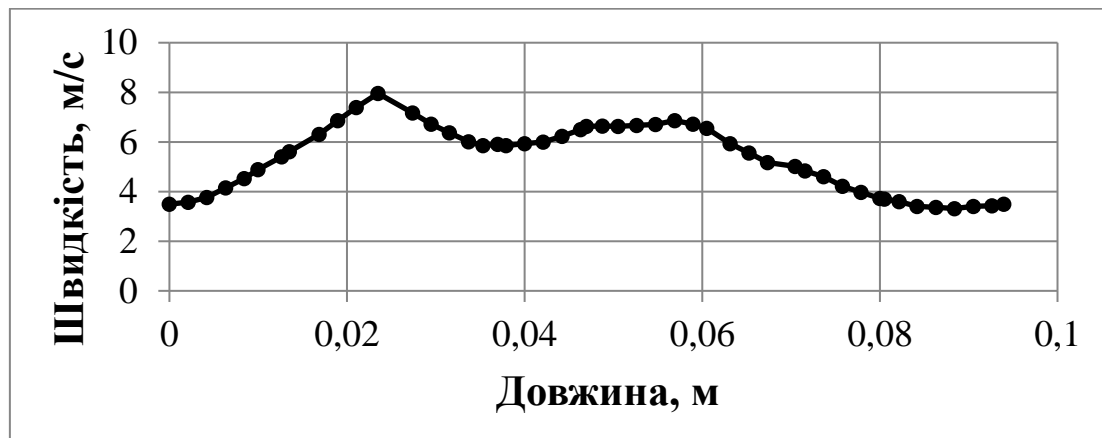


Рис. 5.22. Графік залежності швидкості руху повітря зсередини ППМ відносно довжини перерізу у колбу

Дані графіка рис. 5.23 переконливо доводять, що тиск повітря збільшується ближче до краю ППМ. Тиск змінюється на проміжку від 101,329 кПа до 101,331 кПа.

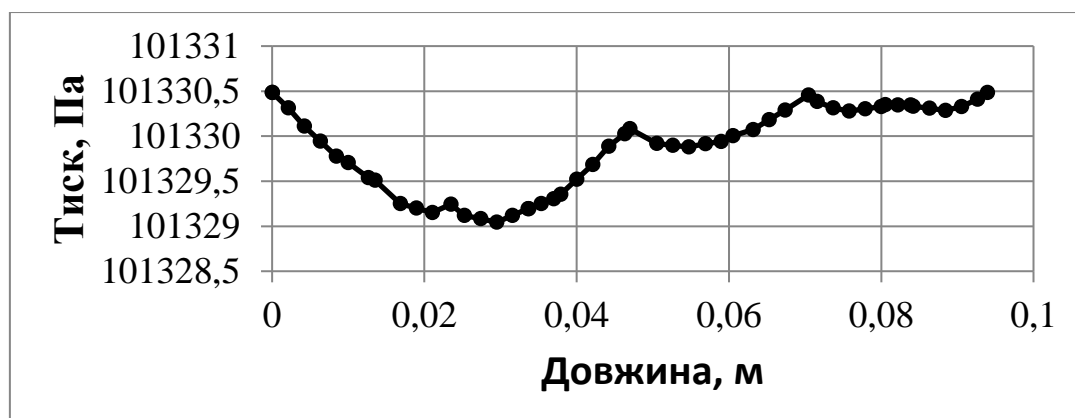


Рис. 5.23. Графік залежності тиску руху повітря зсередини ППМ відносно довжини перерізу у колбу

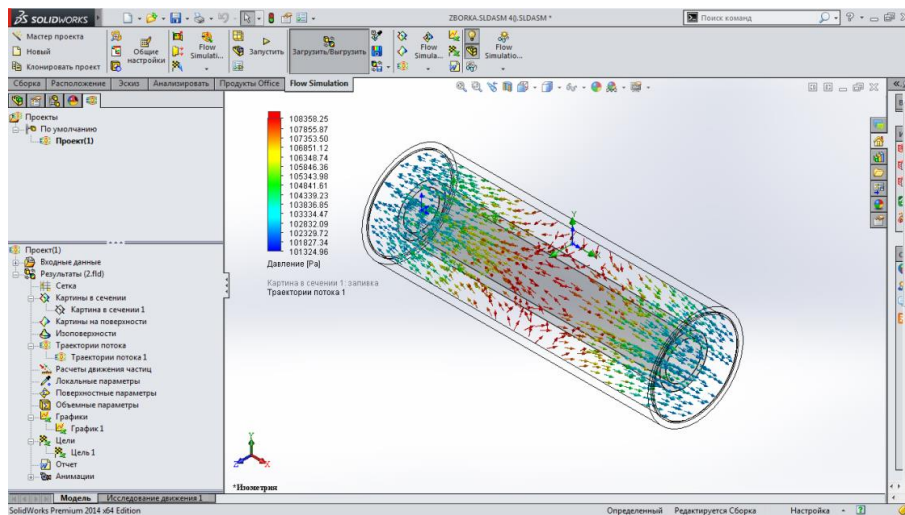


Рис. 5.24. Напрямки потоку повітря, що проходить через ППМ (зовнішнє фільтрування)

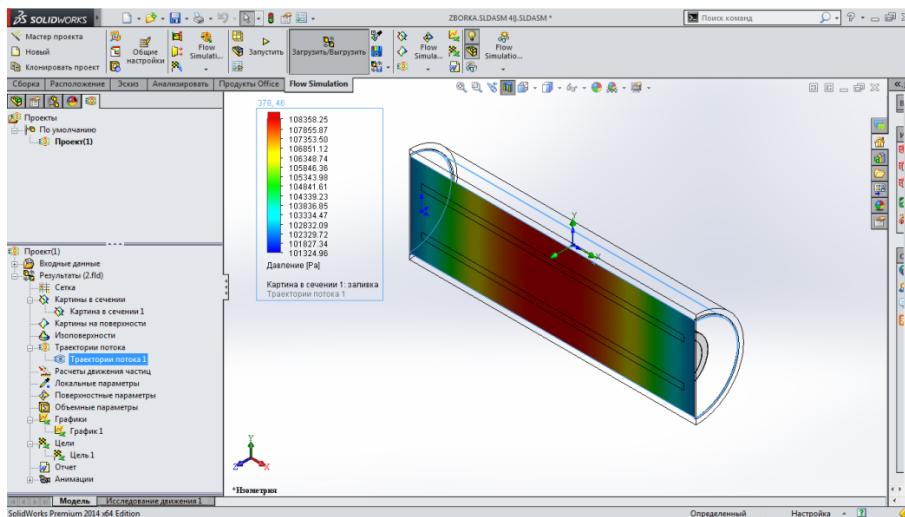


Рис. 5.25. Визначення тиску потоку повітря, що проходить через ППМ (зовнішнє фільтрування)

Синім кольором позначено ділянки потоку повітря, в яких тиск мінімальний, а червоним – максимальний.

Таблиця 5.22

Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості проходження повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15 з пористістю 10 % з колби

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
1	2	3	4	5	6
Повний тиск	[Pa]	160306,923	158701,272	156614,492	160306,923

Закінчення таблиці 5.22

1	2	3	4	5	6
Температура (текучого середовища)	[C]	15,106	15,176	15,106	15,269
Швидкість	[m/s]	109,867	109,116	108,104	109,868

Таблиця 5.23

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15
з пористістю 20 % з колби**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне Значення
Повний тиск	[Pa]	114103,45	113934,946	113722,057	114103,45
Температура (текучого середовища)	[C]	15,078	15,133	15,078	15,202
Швидкість	[m/s]	105,486	104,921	104,207	105,486

Таблиця 5.24

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15
з пористістю 30 % з колби**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне Значення
Повний тиск	[Pa]	109978,383	109894,918	109789,154	109978,384
Температура (текучого середовища)	[C]	15,063	15,11	15,063	15,169
Швидкість	[m/s]	104,077	103,602	103,004	104,077

Таблиця 5.25

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15
з пористістю 40 % з колби**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	108765,316	108705,916	108627,313	108765,316
Температура (текучого середовища)	[C]	15,053	15,095	15,053	15,148
Швидкість	[m/s]	103,391	102,974	102,436	103,391

Таблиця 5.26

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження повітря через ППМ з порошку сталі ШХ15
з пористістю 50 % з колби**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	108240,824	108191,829	108126,121	108240,824
Температура (текучого середовища)	[C]	15,047	15,085	15,047	15,135
Швидкість	[m/s]	102,978	102,598	102,099	102,978

Проаналізувавши дані з таблиць 5.22–5.26, робимо висновок, що при зростанні параметру пористості ППМ значення параметрів тиску, швидкості і температури текучого середовища зменшується.

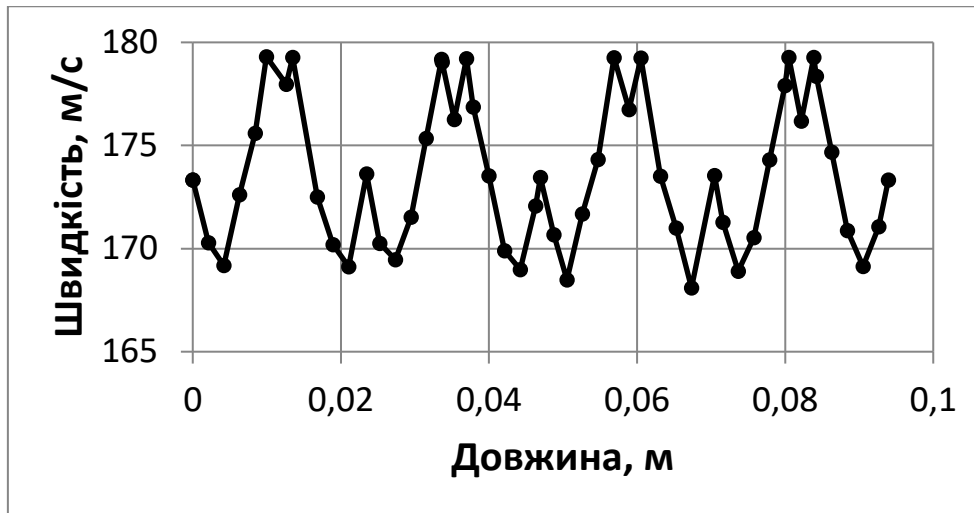


Рис. 5.26. Залежність швидкості руху повітря з колби у ППМ відносно довжини перерізу

Швидкість змінюється у проміжку від 168...180 м/с.

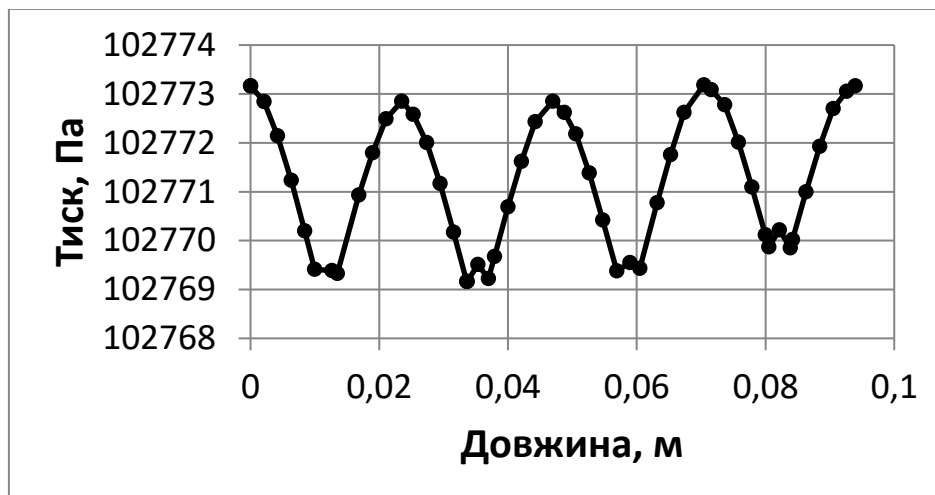


Рис. 5.27. Залежність тиску повітря, що рухається з колби у ППМ відносно довжини перерізу

Тиск змінюється на проміжку від 102,769 кПа до 102,744 кПа.

5.3.3. Моделювання проходження газу через ППМ різної пористості. На рис. 5.28 зображено колбу, всередині якої закріплено ППМ. У колбі рухається газ (неон) зсередини ППМ назовні колби. Синім коліром позначено ділянки потоку, в яких швидкість мінімальна, а червоним – максимальна.

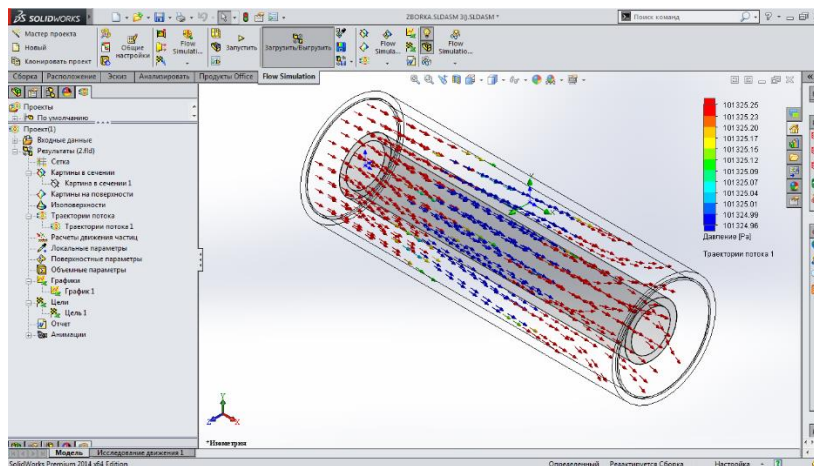


Рис. 5.28. Графічне зображення траєкторії руху газу з ППМ у колбу (внутрішнє фільтрування)

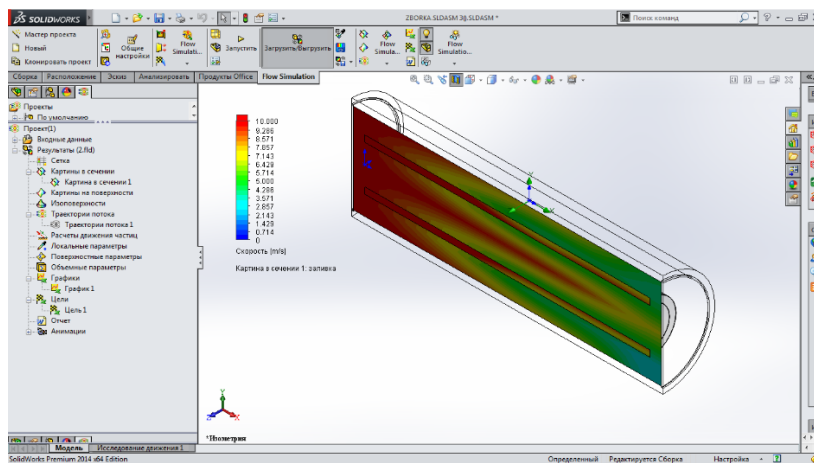


Рис. 5.29. Визначення тиску повітря, що проходить з ППМ у колбу (внутрішнє фільтрування)

Таблиця 5.27

Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості проходження газу з ППМ у колбу (пористість 10 %)

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101479,791	101480,071	101479,041	101481,044
Температура (текучого середовища)	[C]	23,219	23,218	23,214	23,224
Швидкість	[m/s]	7,571	7,629	7,152	8,493

Таблиця 5.28

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з ППМ у колбу (пористість 20 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101379,551	101379,597	101379,104	101380,039
Температура (текучого середовища)	[C]	23,219	23,218	23,214	23,224
Швидкість	[m/s]	7,229	7,285	6,834	8,111

Таблиця 5.29

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з ППМ у колбу (пористість 30 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101361,112	101361,113	101360,625	101361,495
Температура (текучого середовища)	[C]	23,219	23,218	23,214	23,224
Швидкість	[m/s]	7,115	7,171	6,728	7,982

Таблиця 5.30

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з ППМ у колбу (пористість 40 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101354,665	101354,651	101354,166	101355,023
Температура (текучого середовища)	[C]	23,219	23,218	23,214	23,224
Швидкість	[m/s]	7,058	7,112	6,675	7,918

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з ППМ у колбу (пористість 50 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	101351,684	101351,663	101351,178	101352,031
Температура (текучого середовища)	[C]	23,219	23,218	23,214	23,224
Швидкість	[m/s]	7,024	7,078	6,643	7,881

Проаналізувавши дані з таблиць 5.27–5.31, можна зробити висновок, що при зростанні параметру пористості ППМ значення параметрів тиску і швидкості рідини зменшується, а значення температури не змінюється.

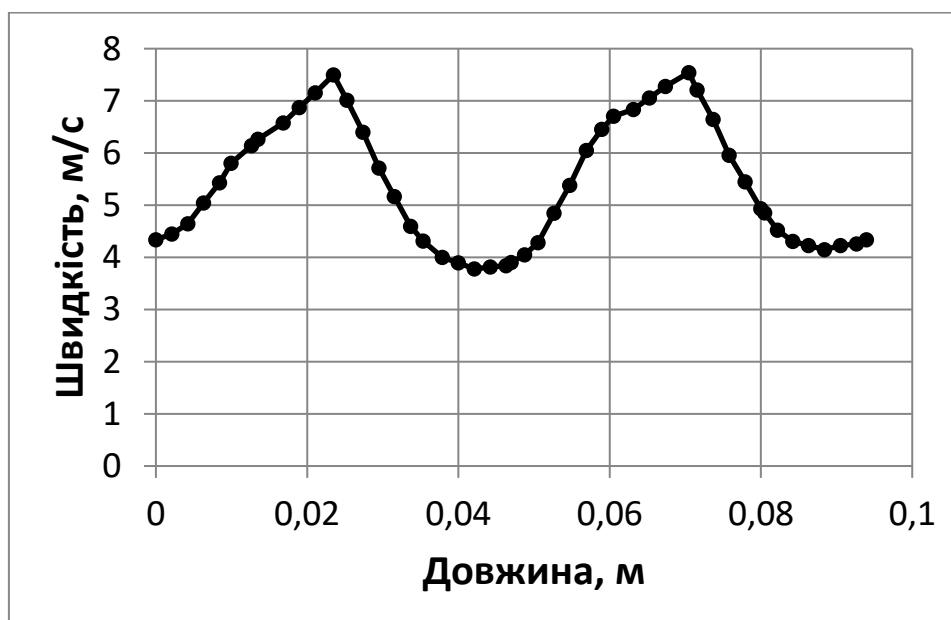


Рис. 5.30. Графік залежності швидкості руху газу з ППМ у колбу

Швидкість змінюється на проміжку від 4 до 8 м/с.

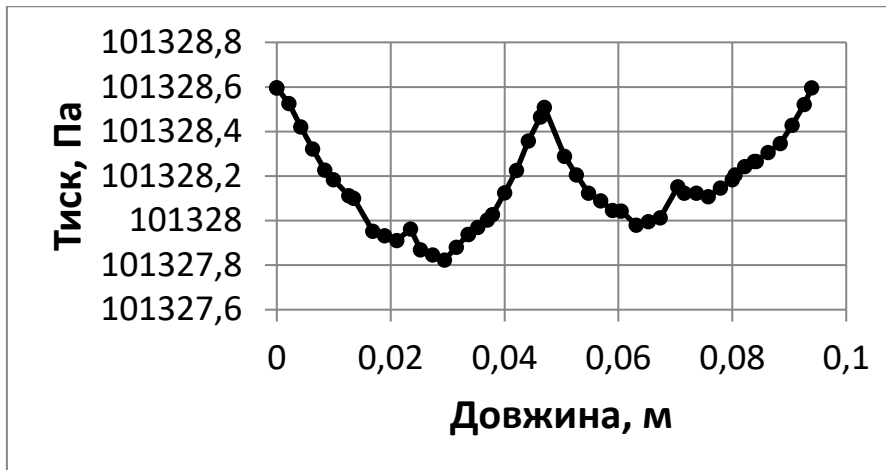


Рис. 5.31. Графік залежності тиску потоку газу, що проходить з ППМ у колбу

Тиск змінюється на проміжку від 101,327 кПа до 101,328 кПа.

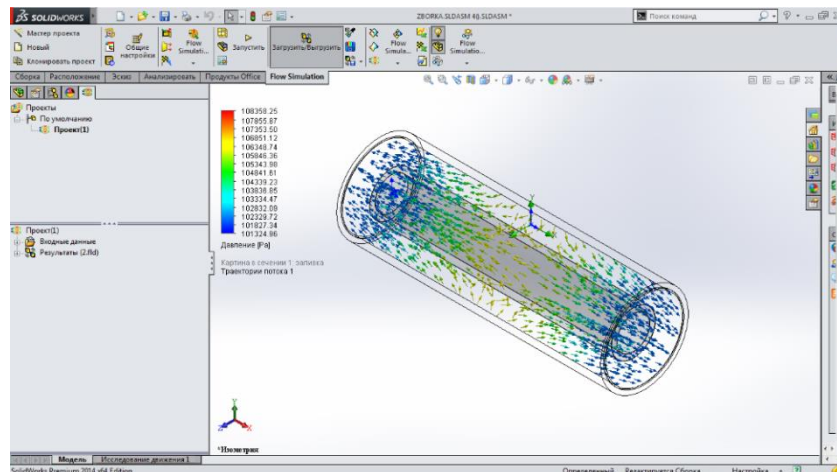


Рис. 5.32. Графічне зображення траекторії руху газу з ППМ у колбу (зовнішнє фільтрування)

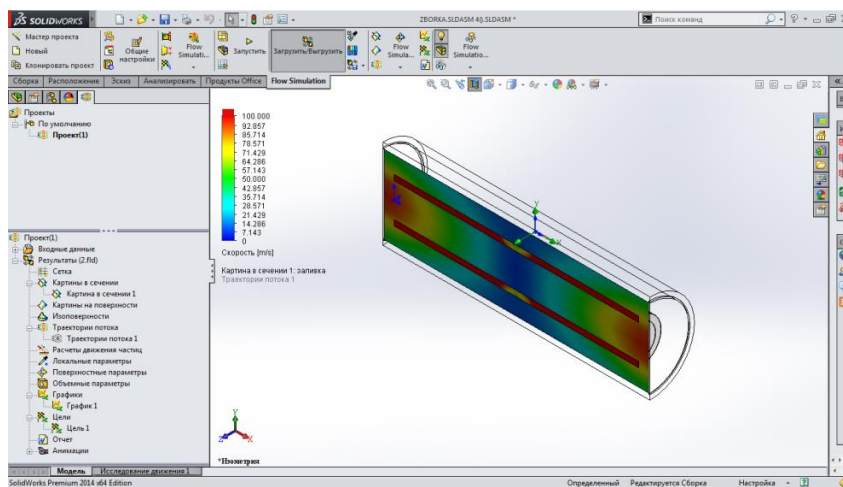


Рис. 5.33. Визначення тиску повітря, що проходить з ППМ у колбу (зовнішнє фільтрування)

Таблиця 5.32

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з колби у ППМ (пористість 10 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	11709368,2	11618273,6	11394089,69	11709368,23
Температура (текучого середовища)	[C]	19,95	19,935	19,874	19,954
Швидкість	[m/s]	109,86	109,584	108,848	109,86

Таблиця 5.33

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з колби у ППМ (пористість 20 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	9019353,93	8982074,72	8892617,774	9019353,931
Температура (текучого середовища)	[C]	19,95	19,935	19,874	19,954
Швидкість	[m/s]	105,186	104,928	104,215	105,187

Таблиця 5.34

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з колби у ППМ (пористість 30 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	6669351,28	6642037,32	6577530,38	6669351,28
Температура (текучого середовища)	[C]	19,95	19,935	19,874	19,954
Швидкість	[m/s]	103,629	103,368	102,671	103,629

Таблиця 5.35

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з колби у ППМ (пористість 40 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	5846850,36	5823025,06	5767249,795	5846850,356
Температура (текучого середовища)	[C]	19,95	19,935	19,874	19,954
Швидкість	[m/s]	102,85	102,591	101,899	102,85

Таблиця 5.36

**Отримані модельні дані тиску, температури та швидкості
проходження газу з колби у ППМ (пористість 50 %)**

Назва цілі	Одиниці виміру	Значення	Середнє значення	Мінімальне значення	Максимальне значення
Повний тиск	[Pa]	5466149,93	5443939,11	5392205,638	5466149,927
Температура (текучого середовища)	[C]	19,95	19,935	19,874	19,954
Швидкість	[m/s]	102,383	102,125	101,435	102,383

Проаналізувавши дані з таблиць 5.32–5.36 можна зробити висновок, що при зростанні параметра пористості ППМ значення параметрів тиску і швидкості газу зменшується, а значення температури не змінюється.

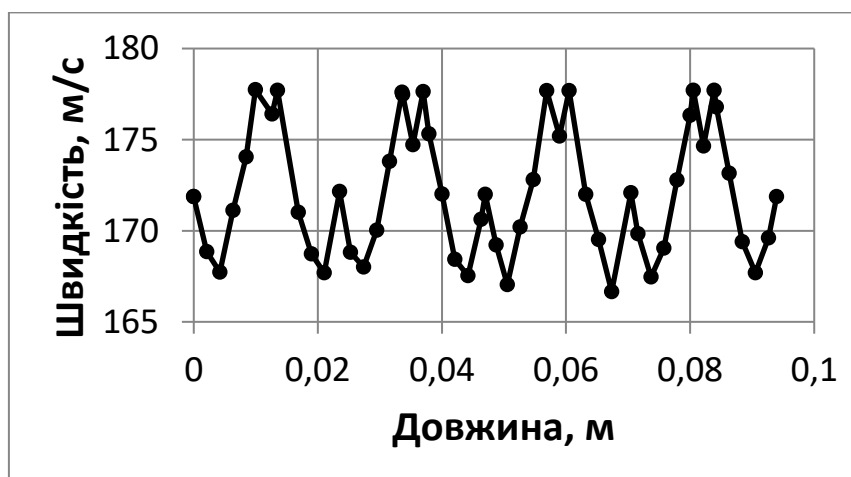


Рис. 5.34. Графік залежності швидкості руху газу з колби у ППМ

Швидкість змінюється на проміжку від 166 до 178 м/с.

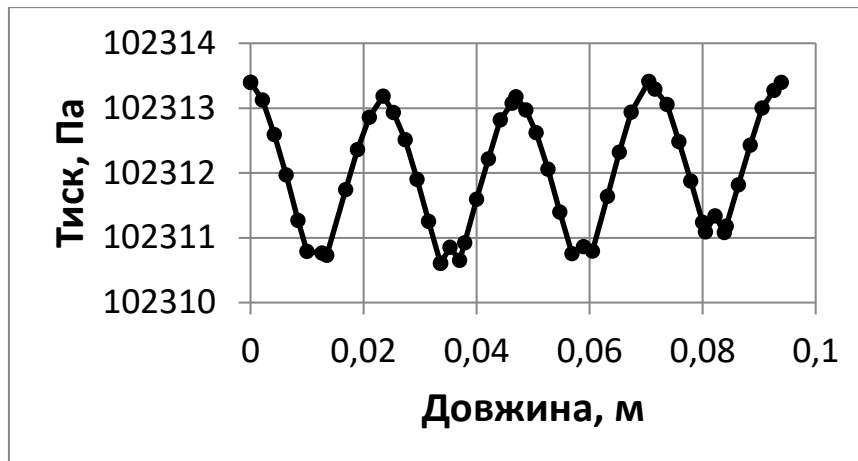


Рис. 5.35. Графік залежності тиску потоку газу, що проходить з колби у ППМ

Тиск змінюється на проміжку від 102310,5 Па до 102313 Па.

5.3.4. Моделювання комплексного визначення проникливості ППМ. Середовище води зображується рухомими стрілками, які в різних ділянках ППМ зображаються різними кольорами, відповідно до максимальних і мінімальних значень, які вони отримують у процесі руху.

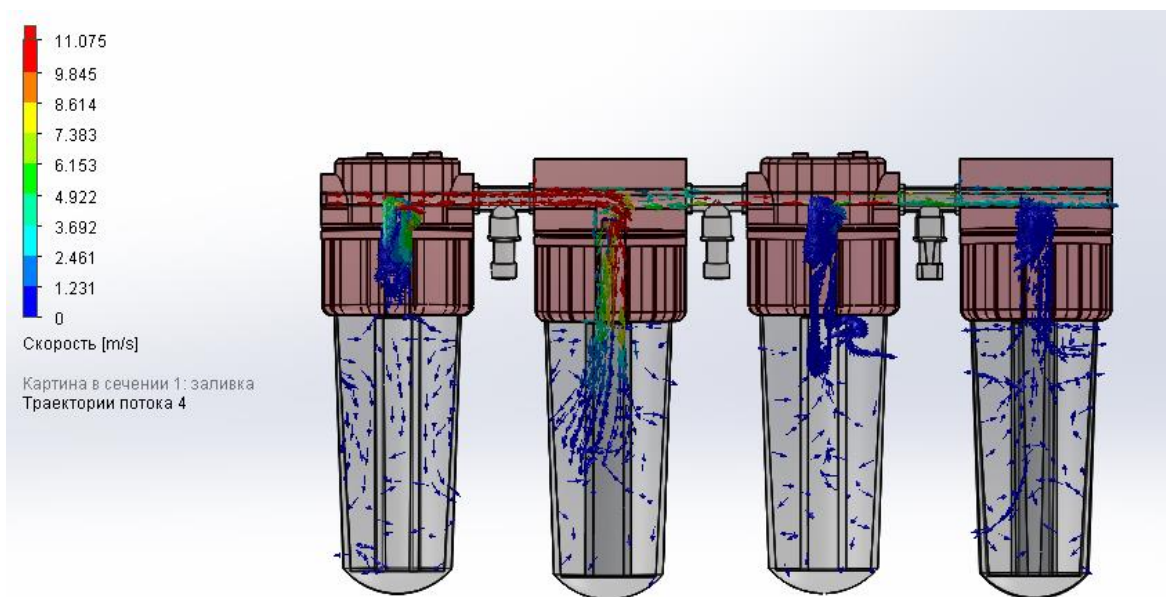


Рис. 5.36. Напрямки руху потоку води в системі із чотирьох ППМ при визначенні швидкості

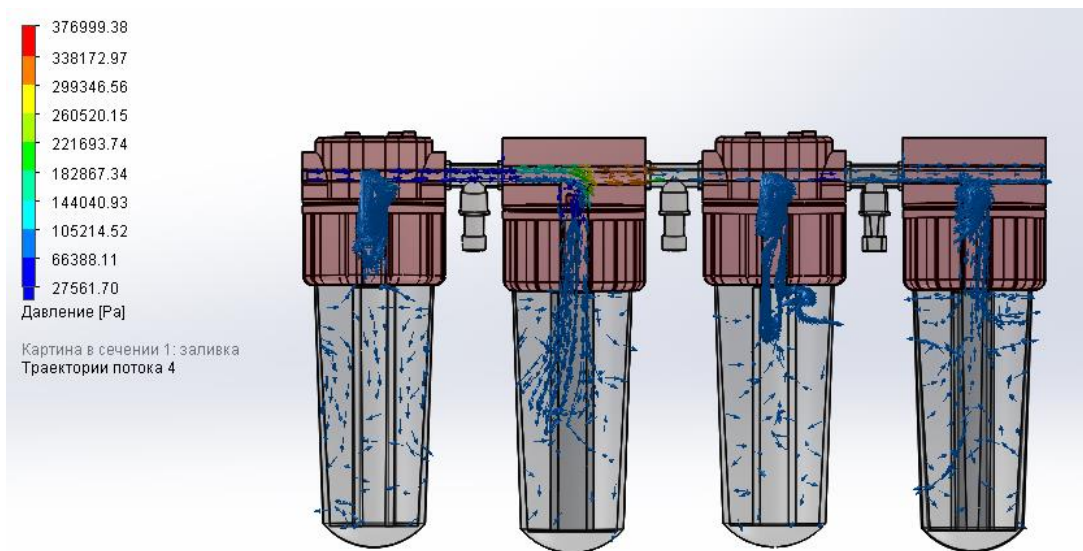


Рис. 5.37. Напрямки руху потоку води в системі із чотирьох ППМ при визначенні перепаду тисків

Графічні залежності швидкості руху потоку води та перепаду тисків представлено на рис. 5.38.

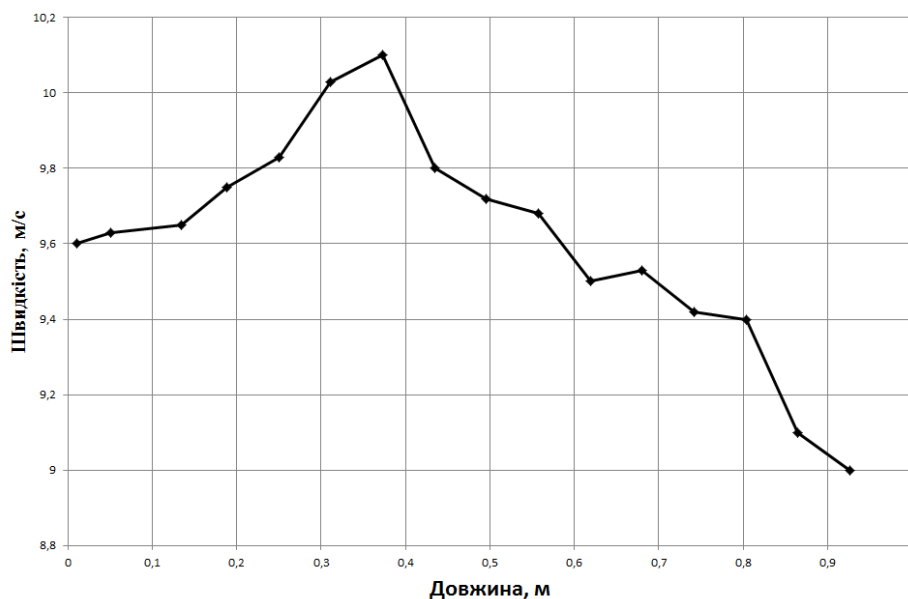


Рис. 5.38. Графік залежності швидкості руху води в системі із чотирьох ППМ відносно перерізу ППМ

Графік зображує швидкість руху потоку рідини по довжині перерізу системи фільтрів із ППМ. З графіка видно, що швидкість руху рідини збільшується ближче до краю ППМ. Швидкість змінюється на проміжку від 1 до 10,2 м/с.

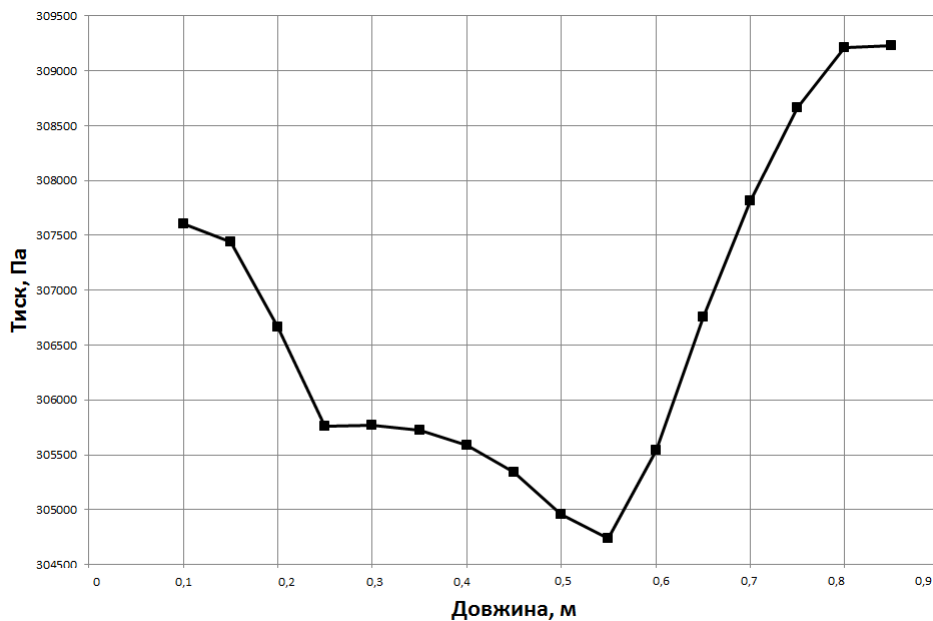


Рис. 5.39. *Графік залежності перепаду тисків у системі із чотирьох ППМ відносно перерізу ППМ*

Графік зображує перепад тисків потоку рідини по довжині перерізу системи фільтрів із ППМ. З графіка випливає, що тиск рідини збільшується ближче до краю ППМ.

5.4. Визначення границі міцності ППМ методами моделювання

Аналіз структури різноманітних матеріалів за допомогою комп'ютерних технологій проводили наукові колективи під керівництвом К. В. Гуляєва, В. І. Зензерова, А. П. Карнаухова, В. Н. Павлиша. Особливість цих робіт полягає в тому, що за допомогою тих чи інших математичних моделей, програмних комплексів, а також розроблених алгоритмів розглядається структура уже сформованих матеріалів. Традиційні технологічні процеси порошкової металургії характеризуються регламентованою послідовністю операцій: отримання шихти, заповнення прес-форм, формування заготовки, спікання, фінішна механічна обробка тощо.

Кожний із цих етапів суттєво впливає на якість кінцевого продукту, і тому серед нових технологій важливим є використання комп'ютерного моделювання, яке базується на методі скінчених елементів, а також за допомогою якого можна прогнозувати якісні показники кінцевого продукту.

Моделювання проводили у програмному комплексі ABAQUS, який має такі модулі: **Part, Property, Assembly, Step, Interaction, Load, Mesh, Job, Visualization, Sketch**. Для імітації структурно неоднорідного середовища нами використано модуль **Visualization**. У якості зразка використовували круглу пластину, виготовлену з еластичного матеріалу (рис. 5.39) в циліндричній системі координат товщиною h і радіусом R .

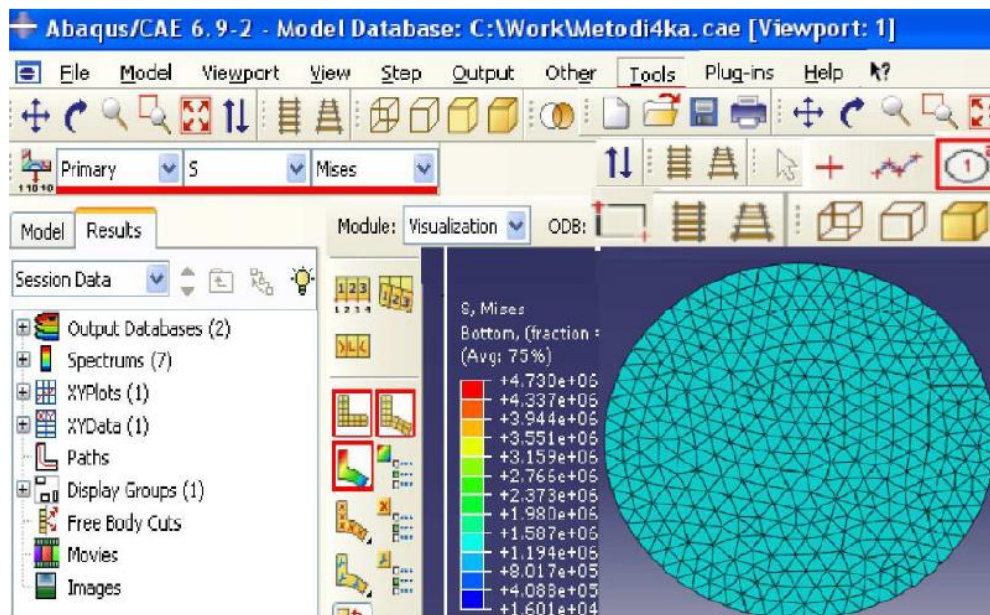


Рис. 5.40. Пластина циліндричної системи координат x, y, z , яку складено за даними [11; 13]

Структурні елементи представлені у вигляді п'єзоелектричних накладок однакової товщини δ та радіусом $\leq R$. Зовнішні та внутрішні поверхні межують із пасивним шаром, який покритий із нескінченно тонкими суцільними електродами. На пластинку діє осесиметричний рівномірно розподілений уздовж радіуса поверхневий тиск $P = \cos(\omega t)$, який змінюється в часі t з коловою частотою ω , близькою до власної частоти. Окрім того, виконуються функції електричних потенціалів $\psi\left(\frac{h}{2} + \delta\right) - \psi\left(-\frac{h}{2} - \delta\right) = R_{\theta}(2V^{\tau\omega})$ із частотою механічного навантаження, де також відбувається процес збурення. Моделювання поведінки пластини ґрунтується на гіпотезах Кірхгофа–Лява, і зводиться до розв'язування звичайних диференціальних рівнянь.

За допомогою модуля **Visualization** програмного комплексу ABAQUS та наведеного вище матеріалу, проаналізували коливання пластини, результати представлені на (рис. 5.41–5.43).

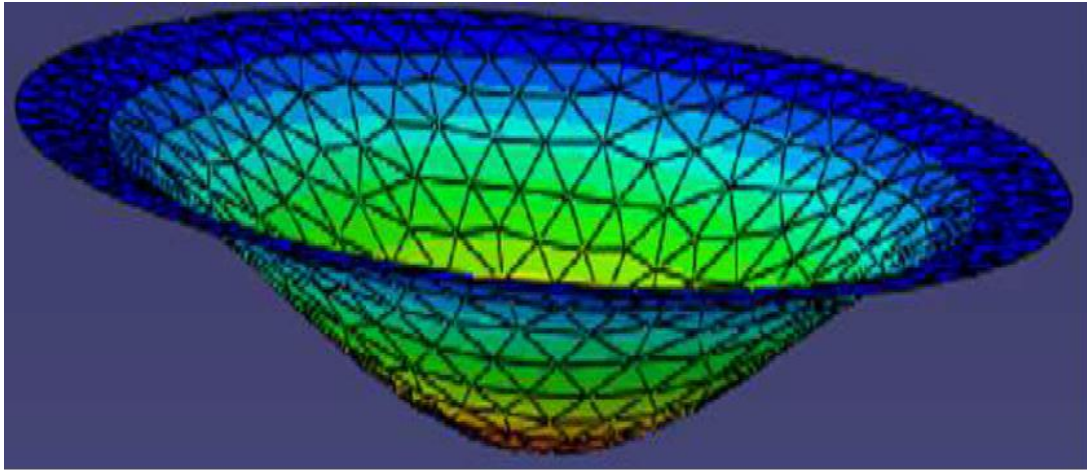


Рис. 5.41. *Колівання пластини у момент часу $t= 2^0\text{C}$, яку складено за даними [11; 13]*

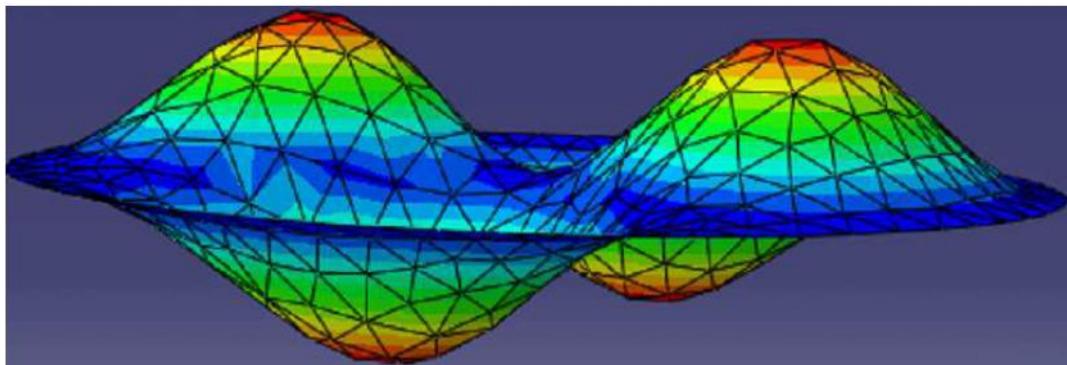


Рис. 5.42. *Колівання пластини у момент часу $t= 5^0\text{C}$, яку складено за даними [11; 13]*

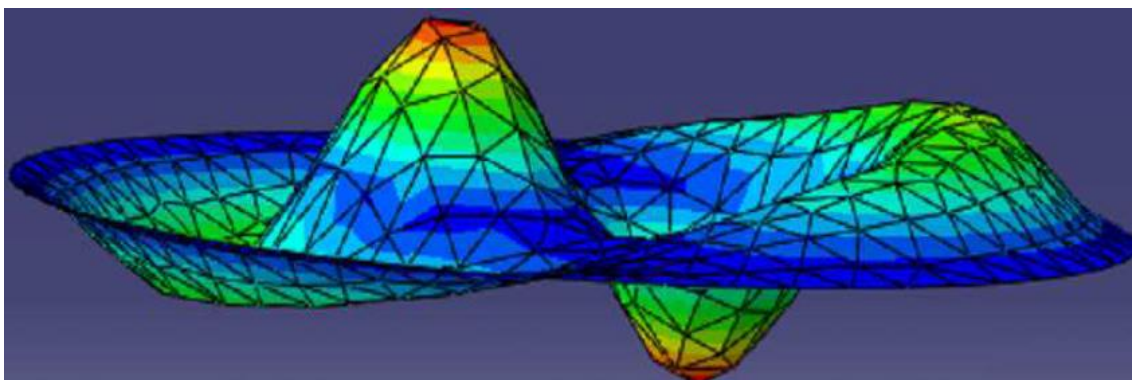


Рис. 5.43. *Колівання пластини у момент часу $t= 10^0\text{C}$, яку складено за даними [11; 13]*

Розглянемо пористий проникний матеріал зовнішнім діаметром 40мм, внутрішнім діаметром 30мм і довжиною 220мм, виготовлений з матеріалу – порошок сталі ШХ15 (рис. 5.44) і навантажену силою $P=10\text{кПа}$, яка прикладена до тіла ззовні та зсередини.

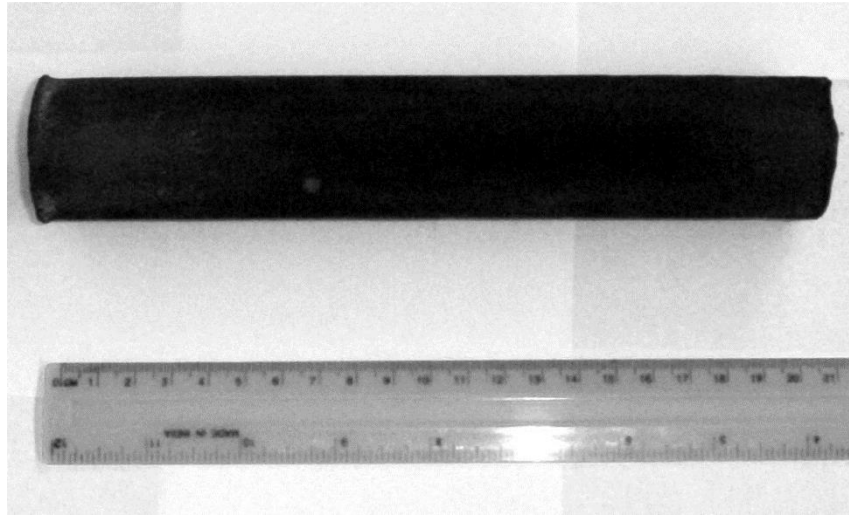


Рис. 5.44. Загальний вигляд ППМ виготовленого з порошку ШХ15

Для початку роботи необхідно завантажити заздалегіть створену деталь із пористого проникного матеріалу. Дана деталь була накреслена з допомогою програмного комплексу *Solidworks* (рис. 5.45).

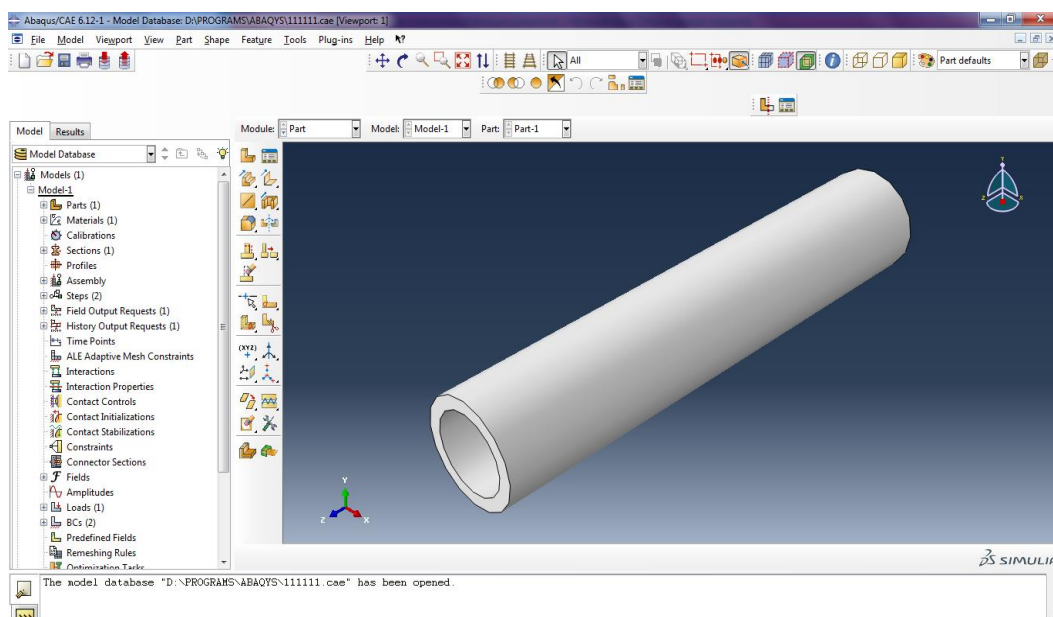


Рис. 5.45. Тривимірна модель деталі ППМ, яка виготовлена з порошку сталі ШХ15

У модулі **Encastre** вводимо нульові лінійні і кутові переміщення в торці ППМ, і виводимо візуальне відображення прикладання тиску ззовні (рис. 5.46).

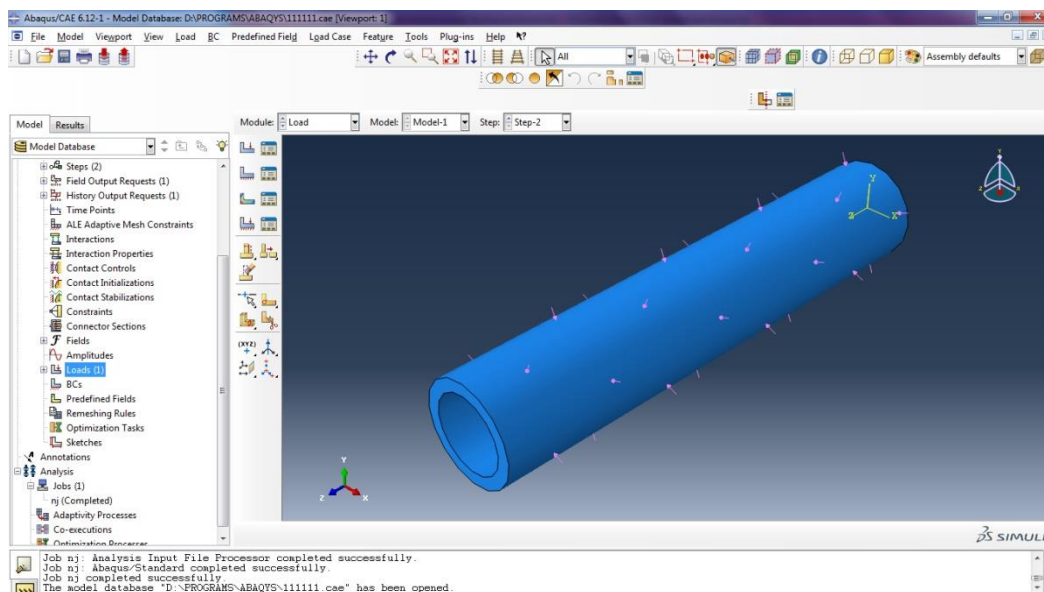


Рис. 5.46. Графічне відображення прикладених до тіла навантажень

Як критерій міцності у програмному комплексі ABAQUS у цьому разі вибираємо кількість питомої потенціальної енергії формозміни, накопиченої zdeформованим об'єктом. Небезпечний стан (текучість) у загальному випадку напруженого стану виникає тоді, коли питома потенціальна енергія формозміни досягне свого критичного значення. Еквівалентне напруження за теорією четвертою теорією Губера-Мізеса буде рівним:

$$\sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \leq [\sigma] \quad (5.8)$$

За допомогою **Plot Contour** програмного комплексу ABAQUS та введених всіх необхідних даних, автоматично проводяться розрахунки та одержуємо результати прикладання тиску ззовні (рис. 5.46).

У даному випадку ми отримуємо графічне відображення розподілення навантаження на ППМ за критерієм максимального напруження за Губером-Мізесом. Деталь відображується в деформованому вигляді. Зеленим кольором показано допустимі навантаження на ППМ за

критерієм максимального напруження за Мізесом, а червоним відображено перевищення гранично допустимих навантажень.

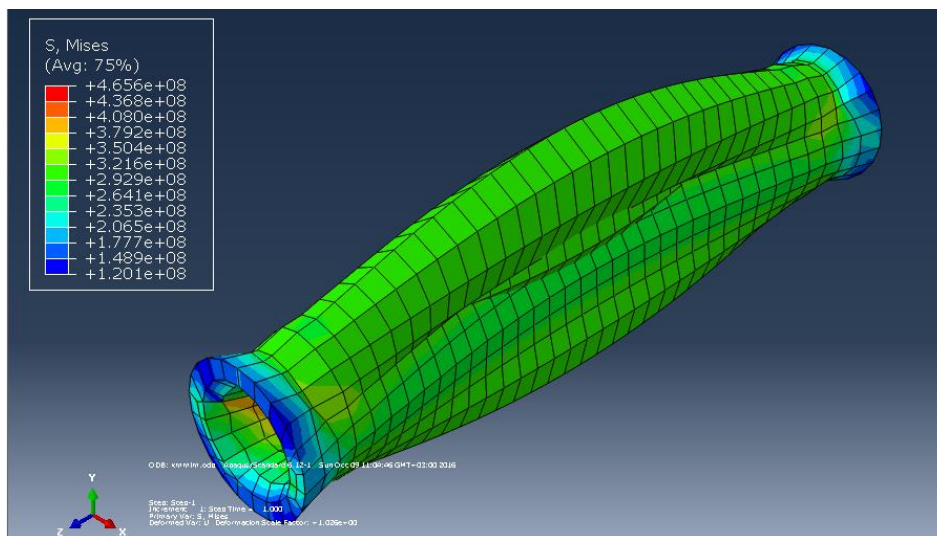


Рис. 5.47. Розподілення навантаження на ППМ по критерію максимального напруження за Губером-Мізесом ззовні

Змінимо критерій на **Pressure** (критерій руйнування в ABAQUS) і відображуємо розподілення по тиску (рис. 5.48).

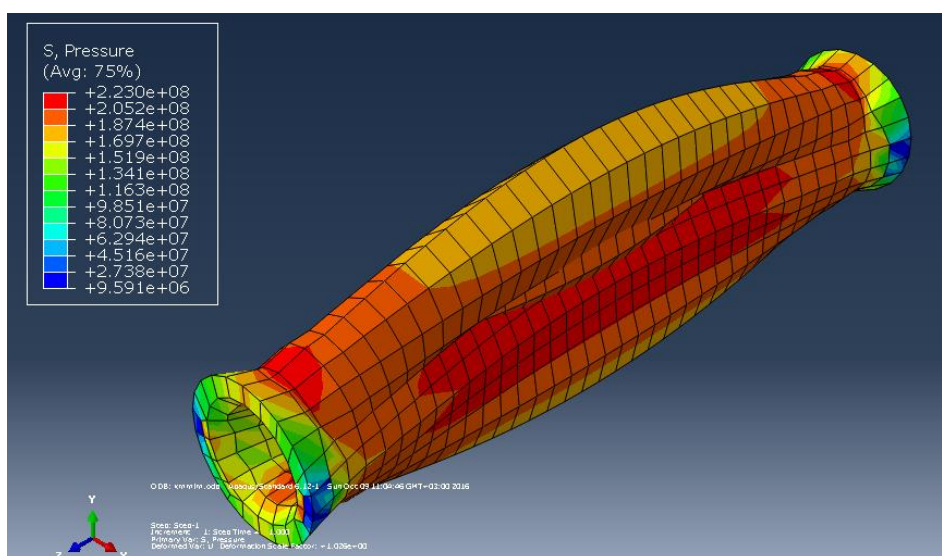


Рис. 5.48. Розподілення деформацій по ППМ під дією заданого тиску

У даному випадку ми отримуємо графічне відображення розподілення навантаження на ППМ за критерієм **Pressure**. Деталь відображується в деформованому вигляді. Зеленим кольором показано допустимі

навантаження на ППМ, а червоним відображено перевищення гранично допустимих навантажень.

Результати моделювання представлено у вигляді графічної залежності, яка представлена на рис. 5.49.

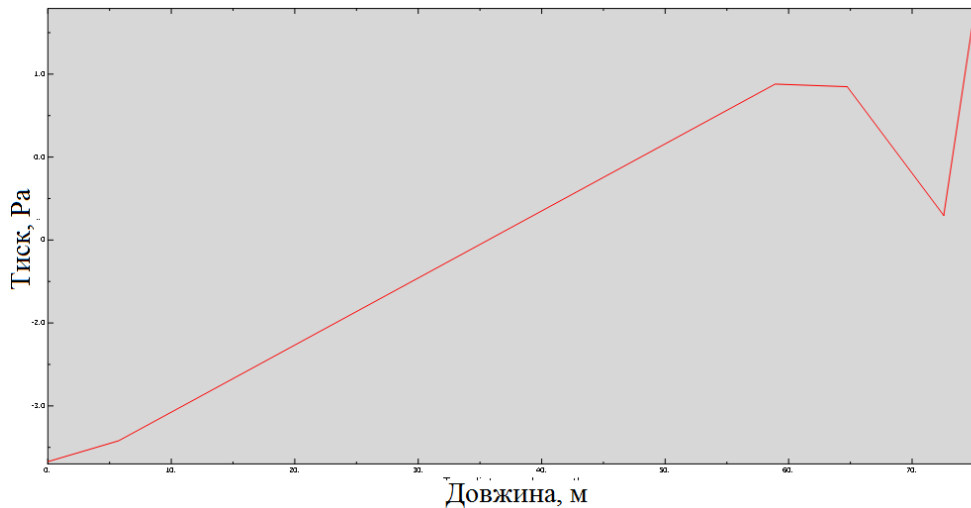


Рис. 5.49. Графік залежності тиску, що діє на ППМ від довжини перерізу

Аналогічні розрахунки проведемо для ППМ, до якого навантаження прикладене зсередини. Результати моделювання у вигляді графічної залежності наведено на рис. 5.50.

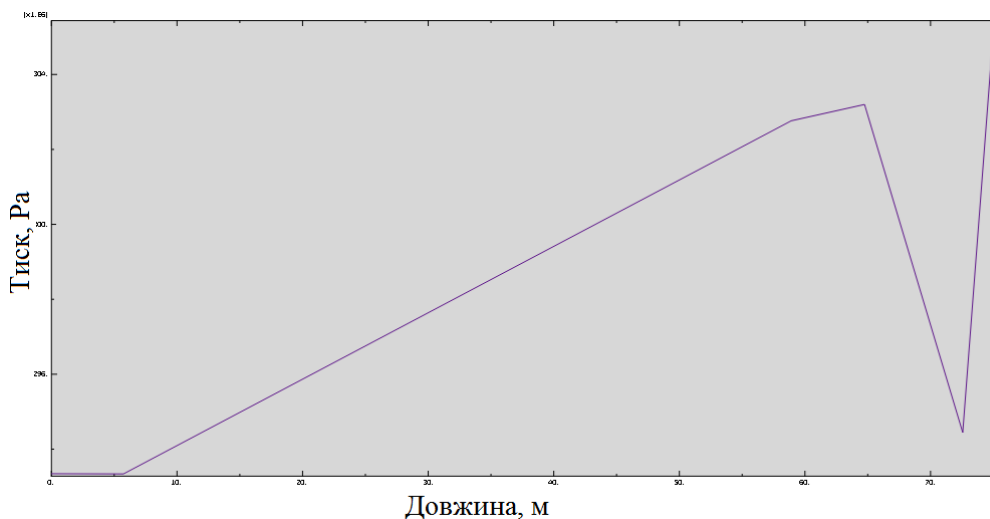


Рис. 5.50. Графік залежності тиску, що діє на ППМ зсередини

Як видно з рис. 5.48, 5.49 чим далі від зони закріплення ППМ діє навантажувальне середовище (вода, повітря, газ), тим більший тиск

створюється у ППМ. У нашому випадку тиск зсередини при проходженні води менше діє на ППМ, ніж тиск, прикладений ззовні.

Організація програмного середовища моделювання ABAQUS надає можливість досліджувати та прогнозувати закономірності формування структури та властивості матеріалів з урахуванням розмірів структурних елементів, встановлення кореляційних зв'язків між складовими, будовою; а також використовується для аналізу напруженодеформованого стану під дією механічних та термічних навантажень, базою для яких слугує метод скінчених елементів.

Література до розділу 5

1. Allison John, Backman Dan, Christodoulou Leo. Integrated computational materials engineering: A new paradigm for the global materials profession. *JOM*. 2012. 58 (11). P. 25–27. doi:10.1007/s11837-006-0223-5
2. Andersson M., Holmquist B., Lindquist J., Nilsson O. Wahlund Analysis of film coating thickness and surface area of pharmaceutical pellets using fluorescence microscopy and image analysis. *J. Pharm. Biomed.* 2000. № 22. P. 325–339.
3. Aydin M., Balik G., Miguel A., Reis A. H. Some features of flow and particle transport in porous structures. *J. Mechanical Engineering*. 2005. № 51. P. 495–500.
4. Bagagiolo F., Visintin A. Z. Hysteresis in filtration through porous media. *Anal. Anwendungen*. 2000. № 19(4). P. 977–998.
5. Bağcı O., Dukhan N., Ozdemir M. Flow regimes in packed beds of spheres from Pre-Darcy to turbulent. *Transp. Porous Media*. 2014. № 104(3). P. 501–520.
6. Barr D. W. Turbulent flow through porous media. *Ground Water*. 2013. № 9(5). P. 646–650.
7. Basso Andrea, Peter Graf Hans, Gibbon Dave, Cosatto Eric. Virtual Light: Digitally-Generated Lighting For Video Conferencing Applications. *Shan Liu ICIP 2001*. 2011. V. 14. P. 1085–1088.
8. Bear J. Dynamics of Fluids in Porous Media. *Elsevier Science*. 1972. № 12(13). P. 45–57.

9. Achenbach J. D. Wave Propagation in Elastic Solids: monograph. Amsterdam, 1990. 239 p.
10. Абу-Дхаим Наель Мухаммед. Разработка процесса получения композиционных проницаемых материалов из металлических и полимерных порошков для эффективного влагомаслоотделения: дисс. канд. техн.: 05.16.06. Минск, 1999. 95 с.
11. Андриевский Р. А. Пористые материалы в машиностроении: монография. Москва, 1976. 184 с.
12. Антонов В. Н., Львович Н. Я., Чопоров О. Н. и др. Высокоэффективные технологии как неотъемлемая часть развития современного общества: авт. кол. монография. Одеса, 2015. 220 с.
13. Аренсбургер Д. С., Пугин В. С., Гатушкин А. А. Металлокерамические фильтры из титана. *Порошковая металлургия*. 1969. № 10. С. 93–99.
14. Аренсбургер Д. С., Пугин В. С., Гатушкин А. А. Металлокерамические фильтры из титана. *Порошковая металлургия*. 1969. № 10. С. 93–99.
15. Афанасьев Л. М. и др. Прессование на гидродинамических установках с помощью метательных взрывчатых веществ. *Прогрессивные способы изготовления металлокерамических изделий*. Минск, 1971. 96 с.
16. Кадушников Р. М., Бекетов А. Р. Геометрическое моделирование структуры полидисперсных материалов. *Порошковая металлургия*. 1989. № 10. С. 69–74.
17. Калініна Н. Ю. Ідентифікація мікроструктури металів і сплавів за допомогою інваріантних ознак їх RGB-зображень. *Системні технології*. 2011. Вип. 2 (73). С. 78–85.
18. Каменин И. Г. Имитационное моделирование случайной неоднородной структуры порошков. *Порошковая металлургия*. 1997. С. 302.
19. Повстяной А. Ю., Рудь В. Д., Шиберко В. В. Теоретические и практические предпосылки применения компьютерного

- моделювання для рішення задач формування порошкових матеріалів. *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 11-й Международной научно-технической конференции (8–30 мая 2014 г.)*. Минск, 2014. С. 136–137.
20. Повстяной О. Ю. Застосування CALS-технології для комплексного виготовлення корпусів водолічильників з використанням програмного комплексу DELCAM. *Прогресивні технології в машинобудуванні: збірник наукових праць II-Всеукраїнської науково-технічної конференції (10–15 лютого 2014 р.)*. Львів, 2014. С. 51–52.
 21. Повстяной О. Ю. Комп'ютерно-інформаційні технології прогнозування та моделювання властивостей матеріалів конструкційного призначення. *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*. 2018. № 8. С. 9–18.
 22. Повстяной О. Ю. Моделювання процесів створення пористих порошкових матеріалів на основі відходів промислового виробництва з використанням комп'ютерно-інформаційних технологій. *Технічні вісті. Науковий часопис*. 2018. 1(47), 2(48). С. 50–53. ISSN1992-8149 (Print).
 23. Повстяной О. Ю. Прогнозування закономірностей формування структури та властивостей пористих порошкових матеріалів. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем: матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції (10–12 травня 2018 р.)*. Чернігів, 2018. С. 18–20.
 24. Bruno G., Efremov A. M., Levandovskyi A. N. Connecting the macro- and microstrain responses in technical porous ceramics: Modeling and experimental validations. *Journal of Materials Science*. 2010. № 46(1). P. 161–173.
 25. Chen J., Hopmans J. W., Grismer M. E. Parameter estimation of two-fluid capillary pressure–saturation and permeability functions. *Adv. Water Resour.* 1999. № 22(5). P. 479–493.

26. Chen W., Baghdasaryan L., Buranathiti T., Cao J. Model validation via uncertainty propagation and data transformations. *AIAA Journal*. 2004. V. 42. P. 1406–1415.
27. Cheng Y. P., Teo C. J., Khoo B. C. Microchannel flows with superhydrophobic surfaces: Effects of Reynolds number and pattern width to channel height ratio. *Phys Fluids*. 2009. T. 21. P. 122–1244.
28. Cunningham J. C., Sinka I. C., Zavaliangos A. J. Analysis of tablet compaction. I. Characterization of mechanical behavior of powder and powder/tooling friction. *Pharm Sci*. 2004. № 93. P. 2022–2039.

ВИСНОВКИ

З кожним роком використовувати на автомобілях традиційне паливо стає все дорожче. Тому необхідно застосовувати альтернативні палива з відновлюваної сировини. Найбільш доцільним на даний час паливом для двигунів внутрішнього згорання фахівці вважають – біопаливо.

У міру розвитку теорії та практики екологічності та чистоти палив був сформульований комплексний підхід до вирішення завдань поліпшення параметрів і характеристик двигунів внутрішнього згорання.

Для оцінки доцільності застосування біопалива, як палива для двигунів внутрішнього згорання, проведено розрахункове дослідження впливу на техніко-економічні та екологічні показники двигуна переведення його на роботу на біопаливо.

Вивчення літературних даних і порівняння якості моторних палив України і міжнародних норм дозволило прийти до наступних результатів. Екологічні норми до якості палива прийняті на більшій території Європи з 1988 року. Євро норми мають на увазі екологічний стандарт, який регулює кількість шкідливих компонентів у вихлопних газах.

Саме тому у монографії визначено наукові підходи до вибору матеріалів і речовин, які необхідні для отримання моторних палив із підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями. Це дозволить підвищити екологічну безпеку докільця при згорянні розроблених моторних палив з біокомпонентами з використанням нових пористих проникних матеріалів з регульованою пористістю для фільтрування моторних палив та мастил.

Наукове видання

**Ткачук Валентина Віталіївна,
Повстяной Олександр Юрійович**

**Механізми підвищення екологічності
моторних палив**

Монографія

Друкується в авторській редакції
Верстка *Ілони Савицької*

Формат 60×84 ¹/₁₆. Обсяг 12,78 ум. друк. арк., 12,11 обл.-вид. арк.
Наклад 300 пр. Зам. 143. Виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).
Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України
ДК № 4607 від 30.08.2013 р.

Ткачук В. В.

Т 48 Механізми підвищення екологічності моторних палив [Текст] : монографія / Валентина Віталіївна Ткачук, Олександр Юрійович Повстяной. – Луцьк : Луцький НТУ, 2022. – 220 с.

ISBN 978-617-672-258-8

В монографії надано характеристику асортименту біокомпонентів, що використовуються під час виробництва палив. Окреслено роль основних факторів формування якості моторних палив. Значну увагу приділено обґрунтуванню способів одержання моторних палив із покращеними експлуатаційними властивостями. Визначено перспективні напрями удосконалення якості моторних палив. Проведено комплексні дослідження впливу сировинних матеріалів, видів добавок, їх співвідношення на октанове (цетанове) число, фракційний склад, вміст сірки, ароматичних вуглеводнів палив. Визначено підходи до вибору матеріалів і речовин, необхідних для отримання моторних палив із підвищеними експлуатаційними та екологічними властивостями. Встановлено фізичні основи проходження моторних палив та мастил через пористий матеріал. Доведено, що вони керують рухом в'язких рідин в звичайних вільних каналах, і виражаються рівнянням класичної гідродинаміки Стокс-Нав'є. Для забезпечення мінімальних втрат перепаду тисків у фільтрованому середовищі проникливість ППМ повинна бути максимально можливою за заданої тонкості фільтрування мастил та палив.

Монографія призначена для здобувачів вищої освіти, для науковців, інженерно-технічних та інших працівників нафтогазової галузі та галузей, де використовують товарні нафтопродукти.