

С. В. Бойченко, Н. М. Кучма, В. В. Єфименко,
О. С. Тітова, Л. М. Черняк

ХІММОТОЛОГІЯ

Навчально-методичний
посібник



Київ
Книжкове видавництво
Національного авіаційного університету
2006

УДК 665.7(07)
ББК Л 541р
Х 446

Тиражувати без офіційного дозволу НАУ забороняється

Автори:

**С. В. Бойченко, Н. М. Кучма, В. В. Єфименко,
О. С. Тітова, Л. М. Черняк**

Рецензент

В. Ф. Новікова, канд. хім. наук, доцент
(Національний авіаційний університет)

*Затверджено на засіданні метод.-ред. ради ІМГ
(Витяг з протоколу № 9 від 03.03.2006 року)*

Х446 **Хімотологія:** Навч.-метод. посібник / С. В. Бойченко,
Н. М. Кучма, В. В. Єфименко, О. С. Тітова, Л. М. Черняк. —
К.: Книжкове вид-во НАУ, 2006. — 156 с.
ISBN 966–598–346–6

Містить рекомендації й вимоги до виконання лабораторних робіт, курсового проекту, домашнього завдання, самостійних робіт і список рекомендованої літератури з навчальної дисципліни «Хімотологія».

Призначений для студентів очної та заочної форми навчання, що вивчають технологію використання паливно-мастильних матеріалів, і технічних рідин і присадок.

УДК 665.7(07)
ББК Л541р

© С. В. Бойченко, Н. М. Кучма,
В. В. Єфименко та ін., 2006

ISBN 966–598–346–6 © НАУ, 2006

Дисципліна «Хімотологія» вивчається протягом двох семестрів і складається з п'яти модулів, які містять такі навчальні елементи: лекції, лабораторні роботи, курсовий проект, домашнє завдання та самостійна робота.

Дисципліна «Хімотологія» разом з іншими спеціалізованими курсами виконує як загальновиховну, так і розвиваючу й загальноосвітню функції, сутність яких полягає у формуванні інтегрованих знань і умінь, необхідних для майбутньої творчої діяльності в разі використання паливно-мастильних матеріалів, технічних рідин і присадок у техніці.

Основною метою викладання дисципліни є навчання студентів теорії й практики раціонального використання палив, мастильних матеріалів, технічних рідин і присадок у техніці.

Головним завданням даної дисципліни є отримання на базі практичного та теоретичного матеріалу відповідних професійних навичок раціонального використання палив, мастильних матеріалів, технічних рідин і присадок у техніці.

Завданнями курсу є: вивчення класифікації нафтопродуктів та хімотологічних вимог до їх якості з позиції сучасних конструктивних особливостей двигунів, машин і механізмів; вивчення хімотологічних законів та закономірностей, що описують процеси у двигунах і механізмах під час застосування палив, мастильних матеріалів і технічних рідин; вивчення експлуатаційних властивостей паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин, їх якості у взаємозв'язку з умовами експлуатації техніки;

вивчення основ раціонального та ефективного використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин.

У результаті вивчення дисципліни студент повинен знати:

- асортимент, номенклатуру сучасних палив, масел, мастил і технічних рідин;
- стадії формування якості паливно-мастильних матеріалів та технічних рідин;
- зміст оцінки рівня якості паливно-мастильних матеріалів та технічних рідин;
- систему допуску паливно-мастильних матеріалів та технічних рідин до серійного виробництва;
- експлуатаційні властивості палив, масел, мастил і технічних рідин та закономірності, які описують процеси у двигунах і механізмах за їхнього застосування;
- причини зміни якості паливно-мастильних матеріалів;
- методи їх випробування;
- методичні, технічні та організаційні основи раціонального та ефективного використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин.

У результаті вивчення дисципліни студент повинен уміти:

- ◆ класифікувати палива, мастильні матеріали й технічні рідини;
- ◆ використовувати теоретичні знання хімотології для раціонального використання палив, масел, мастил і технічних рідин під час зберігання, транспортування та безпосереднього використання в техніці;
- ◆ визначати рівень кондиційності паливно-мастильних матеріалів та технічних рідин за їхніми експлуатаційними показниками;
- ◆ аналізувати фізичні та хімічні процеси, що виникають під час використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин;
- ◆ встановлювати оптимальні умови для раціонального використання палив, масел, мастил, технічних рідин;
- ◆ прогнозувати та поновлювати рівень якості палив, масел, мастил, технічних рідин;
- ◆ зберігати та раціонально використовувати паливно-мастильні матеріали та технічні рідини.

Паливно-мастильні матеріали (ПММ) і технічні рідини є основою роботи множини різноманітної техніки: космічних кораблів, літаків, наземного транспорту та ін.

Аналіз фізичних і хімічних процесів, що виникають під час роботи з ПММ та технічними рідинами, встановлення оптимальних умов для раціонального їх використання, прогнозування та поновлення рівня якості ПММ — ось головні завдання фахівців з ПММ.

Знати ПММ означає мати чітке розуміння взаємозв'язку показників, що характеризують якість, фізико-хімічні та енергетичні процеси, що протікають під час їх використання у конкретних умовах експлуатації, а також взаємозв'язку з хімічним (елементним) і груповим складом.

Використання ПММ із перебільшеними показниками якості (рівнем якості) призводить до перевищення затрат у сфері їх виробництва, із заниженими — у машинобудуванні та експлуатації.

Перед виконанням лабораторних робіт студент повинен:

а) ознайомитися із загальними правилами техніки безпеки та протипожежної безпеки під час роботи в лабораторіях із пожежонебезпечними й токсичними речовинами;

б) вивчити теоретичний матеріал, необхідний для виконання лабораторної роботи, та ознайомитися з обладнанням для її проведення;

в) отримати у викладача допуск до виконання лабораторної роботи з метою встановлення готовності студента до виконання експериментальної частини.

Після проведення експерименту слід прибрати робоче місце, оформити протокол лабораторної роботи, в якому повинні бути відображені:

- мета й методика виконання лабораторної роботи;
 - характеристика об'єкта дослідження;
 - результати експериментів у вигляді таблиць або графіків;
 - дані, що пояснюють отримані результати;
 - висновки й рекомендації щодо використання досліджених палива, масла, мастила або технічної рідини.
-
-

Мь дуль 1

Хімотологія палив

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Метою виконання лабораторних робіт є закріплення теоретичних знань з дисципліни «Хімотологія» та набуття професійних навичок з дослідження фізико-хімічних процесів, що характеризують стан паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин під час їх виробництва, зберігання, транспортування, розподілу за призначенням, а також виконання інших технологічних операцій.

Лабораторна робота № 1

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ ПАЛИВНО-ПОВІТРЯНИХ СУМІШЕЙ

Мета роботи: вивчення механізму та особливостей горіння різних паливно-повітряних сумішей, впливу ароматичних вуглеводнів на повноту згорання, а також причин самоспаляху ПММ.

Об'єкти дослідження: бензини, палива для реактивних двигунів, дизельні палива.

Загальні теоретичні відомості

Горіння — це процес окиснення палива киснем повітря, що перебігає з великою швидкістю, супроводжується інтенсивним виділенням тепла та різким зростанням температури реагуючих речовин. Процес горіння, як усякий процес із вільним перебігом, проходить із пониженням рівня вільної енергії.

Суть горіння полягає в зниженні рівня внутрішньої (хімічної) енергії органічної речовини внаслідок реакції між паливом і окисником, що зумовлює більш стійкий розподіл зовнішніх електронів у продуктах реакції. Характерною особливістю горіння є швидкість перебігу хімічної реакції, за якої тепло, що виділяється, не встигає розсіюватися і тим самим, нагріваючи паливно-повітряну суміш, приводить до прискорення горіння.

Процеси, що відбуваються під час горіння, завжди супроводжуються низкою фізичних явищ: випаровуванням палива, перемішуванням його з повітрям, дифузією пари палива й повітря, теплообміном і теплопередачею. Згідно з уявленнями про горіння палива хімічні реакції при цьому перебігають за атомарно-молекулярним і ланцюговим механізмами.

Хімічні реакції за атомарно-молекулярним механізмом виникають у разі зіткнення молекул палива з молекулами окисника. Передусім цій реакції процес випаровування палива та його перемішування з окисником. Не всі молекули, що зіткнулися, вступають між собою в хімічні реакції. Якби зіткнення проходило до виникнення реакцій, то реакції горіння відбувалися б умить, тобто вибухом. Насправді реакції горіння перебігають з обмеженою швидкістю.

В основі теорії хімічних реакцій горіння паливно-повітряних сумішей лежить припущення про те, що реагують лише ті молекули, енергія яких не нижча за так звану енергію активації. Це припущення витікає з того, що ослаблення й руйнування внутрішніх зв'язків між атомами реагуючих молекул мають передувати реакції, без цього неможливе перегрупування атомів, що веде до утворення продуктів реакції. Крім того, необхідні також витрати енергії на зближення молекул, оскільки при їх зближенні необхідно подолати сили взаємного відштовхування, які діють між молекулами реагуючих речовин.

З положення хімічної кінетики випливає, що реакції горіння відбуваються тільки при зіткненні між так званими активними молекулами, тобто молекулами, що володіють у момент зіткнення енергією, достатньою для руйнування їх внутрішньомолекулярних зв'язків. Енергія активації визначає властивість речовин вступати між собою в хімічні реакції. Її можна розглядати як енергетичний бар'єр, який необхідно подолати для того, щоб відбулася хімічна взаємодія молекул.

Для кожного палива існує своя енергія активації; чим вона менша, тим легше починаються й перебігають хімічні реакції, тим більша швидкість горіння.

При горінні палив основним джерелом активації є кінетична енергія молекул. Чим вища температура суміші, тим вища їхня кінети-

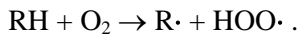
чна енергія і тим більше молекули палива стикаються з окисником. Цим пояснюється зростання швидкості реакції з підвищенням температури.

Для прискорення реакції окиснення (горіння) та повноти згорання паливо подається в камеру згорання під тиском. Швидкість горіння залежить не тільки від енергії активації, температури, тиску, але й від складу суміші. Максимальна швидкість знаходиться в області багатих сумішей.

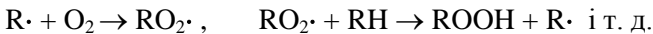
Згідно з теорією ланцюгового механізму горіння, розвинутою академіком М. М. Семеновим, активна молекула після вступу в хімічну реакцію сприяє виникненню нової активної молекули. Для горіння вуглеводів характерні реакції з розгалуженими ланцюгами, коли кожна активна молекула породжує два й більше нові активні центри.

Активними центрами при ланцюгових реакціях можуть служити як кінцеві продукти реакції, так і різні проміжні: нестійкі хімічні сполуки (пероксиди, кислоти та ін.) та окремі частини вихідних молекул — вільні радикали ($-\text{OH}$, $-\text{CH}_1-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); вільні атоми ($-\text{H}$, $-\text{O}$, $-\text{C}$). Ці проміжні сполуки вступають у реакції за значно меншої енергії активації, ніж стійкі молекули.

Згідно з ланцюговою теорією горіння починається з реакції зародження ланцюга



Продуктами цієї реакції є активні радикали, які сприяють розвитку ланцюгових реакцій, тобто відбувається збільшення ланцюга:



Таким чином, первинними продуктами реакції є гідропероксиди, які легко розкладаються, утворюючи ще два радикали:



Закінчуються ланцюгові реакції обривом ланцюга, тобто утворенням кінцевих продуктів реакції:



Горючість та енергетичні властивості палива

Горючість — одна з визначальних властивостей палив для газотурбінних двигунів (ГТД) Від неї залежать дальність польоту літаків, ходу транспортних засобів без дозаправлення паливом, економіч-

ність і ресурс ГТД, обсяг і періодичність їхнього технічного обслуговування. До показників цієї властивості входять (поряд з іншими) теплота згорання, висота некіптявого полум'я (ВНП), люмінометричне число (ЛЧ) й маса нагару на модельній установці. Визначення перших показників експериментальними методами можливо тільки в добре обладнаних лабораторіях, а такого показника, як маса нагару на модельній установці, — тільки в спеціалізованих лабораторіях. Для цього також застосовуються розрахункові методи, що істотно полегшує роботу як розробників, так і споживачів палива, а також значно прискорює й здешевлює випробування палива.

Для розрахунку теплоти згорання з достатньою точністю (розбіжність з експериментальними значеннями не більше ± 130 кДж/кг) можна застосувати універсальну формулу:

$$Q_i = 45042,5 - 4,69 \cdot 10^{-9} \rho^4 - 108,9c_s + \\ + \frac{(3,5 - \sqrt[3]{c_a + 0,5}) 54 \cdot 10^{-52} \rho^{18}}{0,984\sqrt{v_{20}} + 0,02v_{20}^2} + \frac{(1,38 - \sqrt[6]{c_a + 0,5}) 310}{0,5v_{20} + 0,5v_{20}^9},$$

де Q_n — нижча питома теплота згорання палива, кДж/кг (дод. 1); ρ — густина палива при 20°C , кг/м³; c_s, c_a — вміст у паливі відповідно сірки й ароматичних вуглеводнів, % (мас.); v_{20} — кінематична в'язкість при 20°C , м²/с (стокс).

Для розрахунку маси нагару під час випробувань палив на модельній установці авіаційного ГТД відома така формула:

$$H = (4 + c_a) t_{\text{ндо}}^4 \rho^2 \cdot 2 \cdot 10^{-16},$$

де H — маса нагару, г; $t_{\text{сеп}}$ — усереднена температура кипіння, $^\circ\text{C}$ (для реактивних палив $t_{\text{сеп}} = 0,3t_{10} + 0,54t_{50} + 0,16t_{98}$).

Для розрахунку ЛЧ і ВНП слід використовувати формули:

$$\ddot{E}_x = \frac{375,1 \cdot 10^4}{(0,3t_{10} + 0,54t_{50} + 0,16t_{98})^4 \sqrt{(10 + c_a) \rho^3}},$$

$$\hat{A} \hat{I} \hat{I} = \frac{162,1 \cdot 10^4}{(0,3t_{10} + 0,54t_{50} + 0,16t_{98})^4 \sqrt{(10 + c_a) \rho^3}}.$$

Розрахункові та експериментальні дані доцільно заносити в таблицю, структура якої наведена в дод. 4.

Самозаймання. Повнота згорання палива

Самозаймання — це процес запалення горючої суміші без піднесення до неї полум'я. Мінімальну температуру, достатню для самозаймання горючої суміші, називають температурою самозаймання. Вона залежить від природи палива, каталізаторів, тиску. Чим вища молекулярна маса палива та важчий фракційний склад, тим нижча температура самозаймання. Так, цей показник для бензинів вищий за температуру самозаймання реактивних і дизельних палив. Це пояснюється тим, що в них міститься велика кількість високомолекулярних вуглеводнів, які розщеплюючись на гарячій поверхні, утворюють гідропероксида, що є джерелами запалення.

Із зростанням тиску температура самозапалення знижується, що пояснюється збільшенням густини реагуючих речовин. Із зменшенням тиску межі запалення вужчають, що обумовлює погіршення запуску двигуна на висоті.

Період часу між моментом досягнення горючою сумішшю температури самозапалення й появи полум'я називають періодом затримки самозапалення. Він включає в себе час, протягом якого перебігають фізичні процеси утворення горючої суміші (випаровування палива, дифузія кисню), і час, протягом якого хімічні реакції прискорюються до утворення полум'я. Чим більша температура й тиск горючої суміші, тим коротше період затримки самозапалення, що пояснюється зменшенням часу фізичних процесів.

У високотемпературній зоні двигуна за недостатньої концентрації кисню повітря може накопичуватися перенасичена паливом суміш. Продукти неповного згорання утворюють нагар.

Під час руху вуглеводнів до фронту полум'я через теплопередачу відбувається їх поступове прогрівання. При цьому руйнуються зв'язки атомів, спочатку найменш міцні, потім більш міцні. Одні й ті ж самі атоми у різних молекулах мають різну міцність зв'язку. Так, у парафінових вуглеводнів енергія зв'язку C—C знаходиться в межах від 300 до 350 Дж/моль, C—H — від 340 до 400 Дж/моль. У ароматичних вуглеводнів енергія зв'язку C—H вища за 450 Дж/моль, зв'язків —C=C близько 240 Дж/моль, а зв'язків C=C — 460 Дж/моль.

Для руйнування парафінового каркаса молекули вуглеводню досить енергії, що дорівнює 400—500 Дж/моль, для руйнування нафтового кільця необхідно близько 1800 Дж/моль, а для руйнування ароматичного кільця — вже більше 2000 Дж/моль.

Викладене дозволяє уявити процес горіння палива як процес послідовного згорання різних класів вуглеводнів — спочатку парафінових, потім нафтових і в останню чергу — ароматичних.

За значного вмісту в паливі ароматичних, особливо біциклічних вуглеводнів, відбувається місцеве перенасичення суміші атомами вуглецю — парою. Оскільки температура в камері згорання набагато нижча ($\approx 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$) за температуру випаровування вуглецю ($4500\text{ }^{\circ}\text{C}$), відбувається практично миттєва його кристалізація, тобто сублімація пари вуглецю.

Крім того, для спалення вуглецю до кінцевого продукту CO_2 витрачається вдвічі більше кисню, ніж на спалення однієї молекули водню до кінцевого продукту H_2O .

Оскільки ароматичне кільце містить меншу кількість вуглецю, ніж інші вуглеводні, на ароматичні вуглеводні покладається відповідальність за утворення нагару у двигуні, тобто на повноту згорання палива. Вони зумовлюють підвищену схильність до задимлення, тому їхня масова частка в паливі нормується: для палива РТ — не більше 22 % (мас.), для Jet A-1 — не більше 20 %.

Схильність палива до задимлення характеризується такими показниками якості, як ВВП та ЛЧ (число випромінювання).

Для підвищення повноти згорання палива використовують методи, засновані на нормуванні вмісту ароматичних вуглеводнів, фракційного складу палива, збільшенні вмісту окисника у фронті полум'я.

Дослідження впливу складу палива на повноту згорання

Розглянемо візуальний метод оцінки повноти згорання, заснований на вивченні характеру полум'я гнотової лампи.

Пристрій для вимірювання ВВП показано на рис. 1.1.

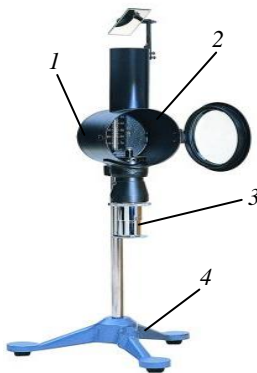


Рис. 1.1. Схема пристрою для визначення ВВП:

1 — корпус лампи; 2 — грілка з гнотом; 3 — втулка грілки; 4 — триніжна підставка

Склад суміші регулюється зміною площі випаровування палива з гнота. Підйманням або опусканням гнота в трубці досягають потрібної суміші палива з повітрям. У разі багатих сумішей і при поганому згоранні спостерігається кіптяве полум'я. Максимальна ВНП є характеристикою згорання палива, що досліджується.

Порядок виконання експерименту

Очистити лампове скло від сажі та встановити мірну лінійку на лінії обрізу корпусу гнота. Встановити регулювальним гвинтом максимальну довжину гнота.

Підпалити гніт і, регулюючи його довжину, добитися максимальної ВНП.

Для кожного палива виконати не менше трьох вимірювань.

Дослідження samozapalennya paliv

Для досягнення умов samozapalennya (zapalennya bez vidkrytoho dzherala vogniu) vikorystovuyut elektrichnu trubchastu pich z viknom (рис. 1.2).

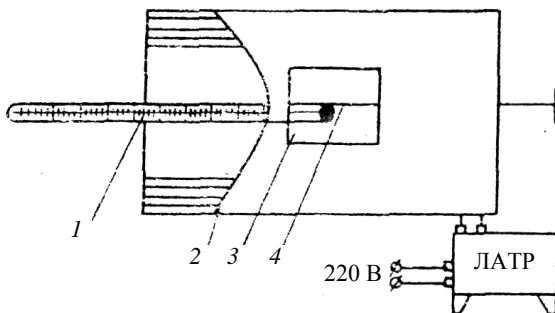


Рис. 1.2. Схема приладу для дослідження samozapalennya paliv:
1 — термометр; 2 — пач; 3 — оглядове вікно; 4 — мікрозонд

Регулювання нагріву пачі здійснюють зміною кількості електричної енергії за допомогою ЛАТРа. Вимірювання температури повітря в реакторі проводять ртутним термометром. Із метою швидкого вилучення продуктів згорання трубчаста пач з обох кінців відкрита. Суміш пари з повітрям у реакторі створюється введенням порції палива за допомогою мікрозонда в центр пачі (до ртутної кульки термометра).

Порядок роботи з приладом

1. Очистити внутрішню порожнину печі від продуктів згорання.
2. Розмістити термометр по центру.
3. Увімкнути живлення печі (швидкість зростання температури не повинна перевищувати восьми — десяти градусів за хвилину).
4. При досягненні температури 250 °С зменшити швидкість прогрівання.

5. Ввести дозу палива в зону ртутної кульки термометра і, поступово збільшуючи температуру, визначити температуру запалення.

За температуру samozapalennya треба вважати значення термометра, за яких виникає видиме полум'я.

Після отримання експериментальних даних необхідно оцінити якість вимірювань (точність експерименту) за значенням коефіцієнта варіації (відносної середньої квадратичної похибки).

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- вплив вуглеводневого складу палива на ВНП;
- які показники якості палива характеризують повноту його згорання;
- які показники характеризують їх пожежовибухонебезпечність;
- механізм самоспалаху палив;
- що таке стехіометричний коефіцієнт і коефіцієнт надлишку повітря.

Лабораторна робота № 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ПАЛИВА

Мета роботи: вивчення чинників, що впливають на стабільність палива; дослідження хімічної стабільності палив для реактивних двигунів залежно від температури, наявності антиокиснювальної добавки, каталізатора.

Об'єкти дослідження: палива для реактивних двигунів марок ТС-1, РТ.

Загальні теоретичні відомості

Під стабільністю розуміють стійкість палив до збереження своїх фізико-хімічних властивостей під час транспортування, зберігання, впливу зовнішніх чинників. Стабільність поділяється на фізичну, хімічну, термоокиснювальну та біологічну. Хімічна стабільність —

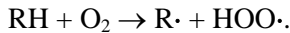
це здатність палива зберігати свій хімічний склад і властивості під час зберігання, транспортування й використання.

Тривале зберігання нафтопродуктів призводить до утворення смол і осадів, що пояснюється окисненням рідини, яка проходить на поверхні, тобто на межі паливо — повітря, а також окиснення палива через розчинений у паливі кисень.

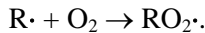
Світлі нафтопродукти при цьому поступово змінюють свій колір через накопичення смолистих речовин, які спочатку розчинені в середовищі нафтопродуктів, а потім випадають з них у вигляді осаду на дно резервуарів. Утворення смолистих речовин і осадів — складний фізико-хімічний процес, що залежить від хімічного складу нафтопродуктів, наявності води і механічних домішок, а також від зовнішніх умов: температури, часу зберігання, співвідношення рідкої й парової фаз, контакту з металами.

Окиснення вуглеводнів відбувається за вільно-радикальним (ланцюговим) механізмом.

Згідно з ланцюговою теорією окиснення починається із зародження ланцюга, при якому вуглеводневі палива взаємодіють з киснем повітря з утворенням вуглеводневого та гідропероксидного радикалів, під дією температури, світла або каталітичної дії металів:



Далі йде розвиток ланцюга, за якого вуглеводневий радикал взаємодіє з киснем, утворюючи пероксидний радикал



Він взаємодіє з вуглеводнями палива, утворюючи пероксид водню та вуглеводневий радикал:



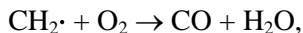
Таким чином, первинними продуктами реакції є гідропероксиди, які легко руйнуються, утворюючи ще два радикали



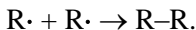
І нарешті, відбувається обривання ланцюга, що призводить до утворення стійких до окиснення сполук — спиртів, кислоти, води, тобто кінцевих продуктів окиснення:



Припустимо, що радикал $R\cdot$ має вигляд $CH_2\cdot$ і взаємодіє з киснем, утворюючи кінцевий продукт



або за взаємодії двох вуглеводневих радикалів утворюються більш високомолекулярні вуглеводневі сполуки



Найбільш інтенсивно процеси утворення смол перебігають у паливах, що містять значну кількість ненасичених вуглеводнів. Вони містяться в значній кількості, в основному, в бензинах і деяких дизельних паливах, які отримуються термічним і каталітичним крекінгами та іншими деструктивними методами. Реактивні палива прямої перегонки насичених вуглеводнів практично не містять.

Утворення смолистих речовин і осадів у паливах визначається також вмістом гетероорганічних сполук. Під час зберігання в підземних резервуарах процеси смолоутворення перебігають менш інтенсивно, ніж при зберіганні в наземних.

Швидке утворення смол у наземних резервуарах пояснюється їх нагріванням сонцем і теплом навколишнього повітря, а також більш інтенсивним «диханням» резервуарів. Із збільшенням кількості повітря, що поступає до поверхні нафтопродуктів, осмолення зростає. Смолоутворення прискорюється і при збільшенні поверхні зіткнення палива з повітрям і від об'єму газової фази. Тому від повноти заповнення резервуарів залежить швидкість смолоутворення. Несприятливо впливає на якість палив зберігання на водяній подушці. За наявності води смолоутворення палив сильно зростає. Якщо палива наливають у резервуари, неочищені від залишків смолистих речовин, то останні значно прискорюють процеси окиснення й утворення нової кількості смол. Підвищення температури значно прискорює процеси смолоутворення.

Швидкість утворення смолистих речовин за інших рівних умов залежить від складу алканів, цикланів, ароматичних вуглеводнів, а також гетероорганічних сполук, що входять до складу палив.

Найменша кількість осадів утворюється при окисненні алканоцикланових вуглеводнів. Парафіни і нафтени утворюють розчинні в паливах сполуки — смоли, спирти, кислоти.

Біциклічні ароматичні вуглеводні утворюють при окисненні нерозчинні осадки і смоли — смолисто-асфальтенові речовини.

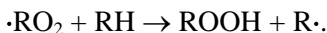
Вміст сірчистих і азотистих сполук при зберіганні залишається незмінним. На відміну від цього кисневі сполуки не тільки переходять у паливо з нафти при переробці, а й утворюються в них при зберіганні. Це пероксиди, спирти, карбонільні і карбоксильні сполуки, оксикислоти, ефіри, які при подальшому окисненні перетворюються в більш складні продукти і смоли. У найбільшій кількості в паливах містяться спирти і складні ефіри, як найбільш стабільні

сполуки. Пероксиди мають велику схильність до структурних перетворень, швидко руйнуються. Карбонільні сполуки, схильні до реакцій ущільнення й подальшого окиснення в кислоти, взаємодіючи зі спиртами, утворюють складні ефіри.

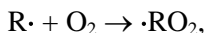
Кислоти окиснюються, утворюючи оксикислоти. Фракції сірчистих нафт містять у 20—30 разів менше кислот і загалом кисневих сполук порівняно з фракціями несірчистих нафт. Кількість кислот збільшується з підвищенням температури кипіння фракцій.

Якщо смоли, що утворилися під час зберігання, періодично видаляти з палива, то окиснення малостабільних компонентів палива продовжується зі значною швидкістю. Це пов'язано з тим, що при первинному знесмолюванні палива вилучаються і речовини, що є інгібіторами. Аналогічне явище спостерігається в разі зберігання гідрочиснених палив (Т-6, РТ). Тому для підвищення стабільності гідрочиснених реактивних палив до них додають антиокисну присадку «іонол» у кількості 0,003 % за об'ємом.

Як випливає з механізму окиснення, пероксидний радикал взаємодіє з вуглеводнями палива, утворюючи гідроперекис і новий радикал:

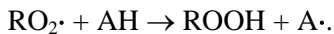


Цей вільний радикал, взаємодіючи з киснем, знову утворює пероксидний радикал

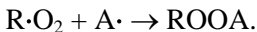


який знову взаємодіє з вуглеводнями палива з утворенням гідроперексиду й пероксидного радикала.

Дія антиокиснювальної присадки базується на інгібуванні, тобто взаємодії пероксидного радикала з присадкою з утворенням гідроксидного й активного радикала присадки:



Далі відбувається обривання ланцюга окиснення. При цьому йде взаємодія між пероксидним радикалом і радикалом присадки з утворенням гідроперексиду



Під дією активного радикала присадки $\text{A}\cdot$ відбувається обривання ланцюга або затримання ланцюгового процесу окиснення. Під впливом цього виникає так званий *індукційний період*. Процес окиснення в даному разі перебігає з малою швидкістю. Причому окиснюються не вуглеводні палива, а спрацьовується сама присадка. Чим більше її вміст, тим більший індукційний період палива.

Смолисті речовини погіршують термоокиснювальну стабільність палив. Якщо у їх бензині понад певну кількість, то це значно погіршує якість палива й знижує надійність роботи двигунів. Відкладаються смоли у впускних трубопроводах і на клапанах. Це призводить до зменшення потужності та економічності двигунів, а іноді, й до їхньої аварійної зупинки. Із збільшенням кількості смолистих речовин підвищується рівень нагароутворення в камерах згорання двигунів, особливо з безпосереднім вприскуванням.

Нагар, відкладаючись на стінках камер згорання, порушує аеродинаміку потоку та погіршує ефективність згорання палива, викликає місцевий перегрів, викривлення й розтріскування жарових труб. При відкладенні нагару на форсунках змінюється форма розпилення струменя, знижується ефективність горіння палива. Частки нагару, що відриваються від форсунок і стінок камер, попадають із газами до турбіни та викликають ерозію її лопаток, що призводить до децентровки турбіни і може викликати аварійну ситуацію.

Утворення смолистих речовин і осадів під час зберігання — результат окиснення нафтопродуктів. Запобігти цьому процесу можна шляхом зберігання дегазованих нафтопродуктів в інертному середовищі, наприклад, в азоті. Однак, таке зберігання нафтопродуктів не практикується. Оскільки зберігають нафтопродукти в теперішній час у середовищі повітря, то утворення смол і осадів можна скоротити шляхом зменшення відношення парової й рідкої фаз, площі контакту нафтопродукту з повітрям, кількості перекачувань. Процеси утворення осадів перебігають менш інтенсивно під час зберігання в умовах знижених температур (наприклад, у заглиблених резервуарах), у відсутності вологи і механічних домішок. Найкращі умови для збереження якості нафтопродуктів створюються в разі зберігання в підземних, повністю заповнених резервуарах, на дні яких відсутня вода й забруднення.

Загальмувати утворення смол і осадів можна застосуванням добавок і підбором оптимального хімічного складу нафтопродуктів. Останні не повинні містити ненасичених вуглеводнів, гетероорганічних домішок. Антиокиснювальні добавки додають до складу палива в невеликих кількостях: від тисячних до десятих часток відсотка.

Методичні основи роботи

Під час дослідження стабільності палив використовують стенд, що складається з приладу ЛСАРТ 1 і фотоелектричного колориметра 4 (рис. 1.3).

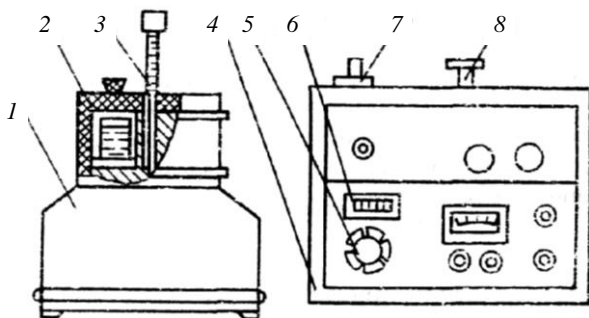


Рис. 1.3. Стенд для дослідження стабільності палив:
 1 — прилад ЛСАРТ; 2 — місце установки склянок з паливом; 3 — контактний термометр; 4 — фотоелектричний колориметр; 5 — ручка відлікової витрати;
 6 — шкала світлопропускання й оптичної густини; 7 — місце встановлення світлофільтра; 8 — кришка кюветного відділення

Прилад ЛСАРТ 1 (рис. 1.3) — це металева баня з електричним нагрівачем. Конструктивно він складається з трьох основних вузлів: корпусу, металевої бані та елементів електричної схеми. Корпус приладу виконаний з листового заліза. Баня являє собою циліндр з алюмінієвого сплаву, що має чотири гнізда для встановлення склянок з пробями палива і два гнізда для термометрів. У нижній виточці бані встановлений електричний нагрівач. Гнізда для склянок закриваються металевими пробками, що мають зверху теплову ізоляцію з азбоцементу. Прилад забезпечений реле, яке підтримує температуру з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$.

Стабільність палива оцінюють за зміною його оптичної густини. Після окиснення в приладі ЛСАРТ за підвищеної температури в паливі утворюється різна кількість смол залежно від наявності антиокисної добавки, каталізатора (міді) і контактування з киснем повітря. Оптична густина палива залежить від вмісту в ньому продуктів окиснення (смол).

Фотоелектричним колориметром 4 (рис. 1.3) вимірюється оптична густина (або світлопропускання) палива, що випробовується, відносно зразкового, оптична густина якого приймається за нуль (світлопропускання — за 100 %).

На шляху монохроматичного світлового потоку по чергово встановлюється кювета зі зразковим розчином і кювета з розчином, що випробовується. Відношення світлового потоку, що пройшов через паливо, яке випробовується, до світлового потоку, який пройшов через зразкове паливо, визначається за шкалою пропускання відлікового реохорда.

Порядок виконання експерименту

Паливо, що випробовується, за необхідності фільтрують через паперовий фільтр марки «червона стрічка». За наявності слідів води паливо збовтують протягом 10—15 хв із свіжопрокаленим сірчано-кислим натрієм і фільтрують. Вимірювальним циліндром відміряють у чотири алюмінієві склянки по 50 мл палива, що випробовується. В одну зі склянок з паливом уміщують 0,005 % (за масою) антиокисника «іонола», у другій — зачищену мідну пластинку. Після цього всі склянки ставлять у гнізда приладу ЛСАРТ і витримують протягом 2 год при температурах 100 °С на першому занятті й 140 °С — на другому. В одну зі склянок із паливом, що випробовується, періодично подають повітря спеціальним пристроєм.

Через 2 год склянки з паливом охолоджують в ексикаторі та за допомогою фотоелектричного колориметра визначають оптичну густину проб палива порівняно з еталонними.

Порядок роботи на фотоелектричному колориметрі

1. Перед початком роботи прогріти фотоелектричний колориметр протягом 30 хв і коректором нуля встановити стрілку мікроамперметра на нульову позначку.

2. Закрити шторкою отвір у фотоблоці, через який світловий потік надходить на фотоелемент, для чого вісь стержня шторка має бути втоплена.

3. Ретельно промити й висушити кювети, після чого заповнити їх зразковим і дослідним паливом.

4. Встановити у кюветне відділення кювети, що досліджуються, зі зразковим паливом так, щоб в одному положенні каретки промінь проходив через зразкове паливо, а в іншому — через досліджуване.

5. Встановити у відсік каретки, розташований ближче до задньої стінки приладу, кювету з паливом, що досліджуються. Ручкою ТЕМНОВОЙ ТОК встановити стрілку мікроамперметра в нульове положення.

6. Встановити каретку в положення, за якого світловий потік проходить через зразкове паливо — вісь стержня КЮВЕТА втопити до упору.

7. Встановити шторку-перемикач в положення ОТКРЫТО, для чого ручку шторки висунути «на себе».

8. Встановити стрілку мікроамперметра в нульове положення ручкою ГРУБО і більш точно ручкою ПЛАВНО.

9. Встановити кювету з паливом, що досліджується, на шляху світлового потоку, для чого вісь стержня висунути «на себе» до упору.

10. Обертанням ручки 5 встановити стрілку мікроамперметра в нульове положення. Значення коефіцієнта пропускання або оптичної густини зразка палива, що досліджується, відрахувати за шкалою.

11. Виміри проводити не менше трьох разів і обчислювати середнє арифметичне значення.

За результатами вимірювань побудувати графік залежності зміни оптичної густини від температури та діаграми оптичної густини залежно від умов окиснення.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- механізм виникнення смолистих сполук;
- методи визначення вмісту смол у паливах і маслах, що характеризують їх хімічну стабільність;
- механізм дії та асортимент антиокисних присадок.

Лабораторна робота № 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ АВТОМОБІЛЬНИХ І АВІАЦІЙНИХ БЕНЗИНІВ

Мета роботи: вивчення чинників, що впливають на фізичну стабільність; дослідження фізичної стабільності автомобільних і авіаційних бензинів.

Об'єкти дослідження: автомобільні бензини марок А-76, А-95, авіаційний бензин марки Б-70.

Загальні теоретичні відомості

Надійна й ефективна робота паливних систем та інших технічних засобів може бути забезпечена тільки за умови збереження якості палив у межах, установлених відповідними нормативно-технічними документами.

Наприклад, умови надійності функціонування паливної та масляної систем можна записати у вигляді:

$$(нестійка робота) 1 \geq E = (K / K_{ст}) \geq 1 (стійка робота),$$

де E — показник ефективності й надійності роботи техніки; K — показник відповідного параметра якості (критерій стабільності) ро-

бочих рідин; при $K = K_{\text{ст}}$ робота паливної системи стає критичною, а при $K/K_{\text{ст}} < 1$ — нестійкою.

Здатність палива зберігати свої початкові властивості під час зберігання, транспортування й безпосередньому використанні називається стабільністю. Розрізняють стабільність фізичну, хімічну та біологічну (рис. 1.4).

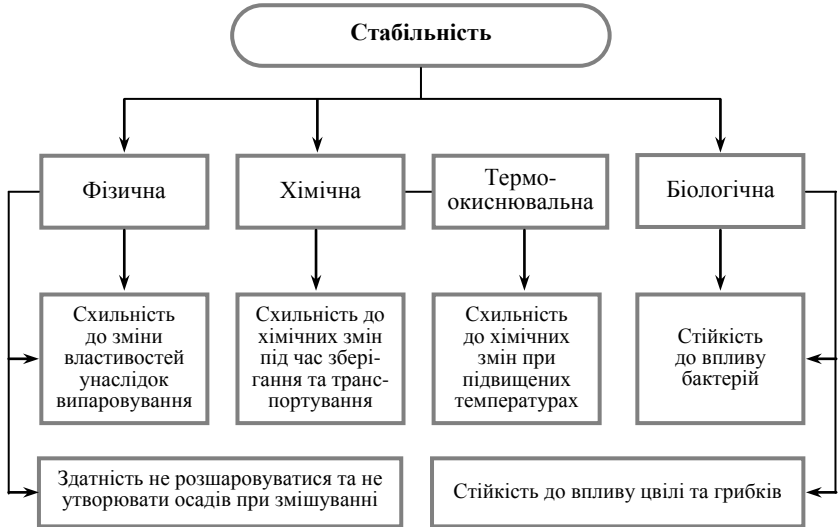


Рис. 1.4. Стабільність палив

Відомо, що велика кількість палив втрачається внаслідок випаровування при транспортуванні, перекачуваннях та зберіганні.

У зв'язку з цим питання визначення втрат палива має велике значення. У той же час з'ясувати це шляхом їх вимірювання або за зміною маси (об'єму) палива в більшості випадків неможливо.

Методичні основи роботи

Визначення фізичної стабільності (динамічної випаровуваності, втрат) здійснюється за допомогою методу, який розроблений П. І. Бударовим. Втрати за цим методом умовно приймається як зменшення маси нафтопродукту після продування його десятикратним об'ємом повітря за температури 20 °С. Для виконання випробувань використовують прилад, який зображено на рис. 1.5.

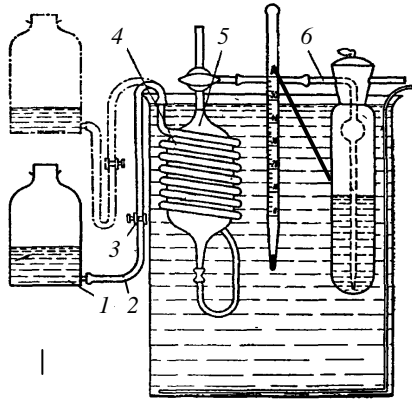


Рис. 1.5. Прилад для визначення втрат палива від випаровування:

1 — напірна склянка; 2 — трубка; 3 — затискач;
4 — змійовик; 5 — капілярний мірник; 6 — пробірка

Порядок виконання роботи передбачає здійснення таких послідовних операцій.

1. Перевірити об'єм мірника. Для цього надіти на капіляр мірника, попередньо промитого хромовою сумішшю, спиртом та дистильованою водою, резинову трубку із затискачем та налити в мірник дистильовану воду з температурою $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ до верхньої позначки.

Зняти з капіляра гумову трубку та спустити воду з мірника до нижньої мітки у вимірювальну колбу, попередньо зважену з похибкою не більше $0,0002\text{ г}$. Колбу з водою зважити з похибкою не більше $0,0002\text{ г}$; маса води при температурі 20°C має бути $(99,82 \pm 0,5)\text{ г}$.

2. Налити дистильовану воду у напірну склянку, піднімаючи її, заповнити з'єднувальну трубку, змійовик та мірник водою. Склянку встановлюють на підставках у двох положеннях: верхньому та нижньому. При нижньому положенні: вода в мірнику повинна знаходитись на рівні нижньої позначки, при верхньому — на рівні верхньої.

4. Провести перевірку приладу на герметичність, для цього на вільне відгалуження приладу надіти гумову трубку із затискачем. Пробірку, мірник, змійовик трубки й крани повністю занурити у воду. Температуру води підтримувати на рівні $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Для створення надмірного тиску в системі підняти напірну склянку до рівня верхньої позначки. Якщо при цьому із сполучень не виходять бульбашки повітря й відсутнє підвищення рівня води в мірнику — прилад вважається герметичним.

5. Триходовий кран мірника з'єднати з атмосферою та встановити напірну склянку в нижнє положення.

6. Чисту й суху пробірку зважити з похибкою не більше 0,0002 г, двічі ополоснути випробуванням паливом (при температурі $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$) і залити в неї піпеткою (двічі ополоснутою) 10 мл палива.

Внутрішню поверхню горла пробірки витерти лляною ганчіркою або фільтрувальним папером, пробірку закрити пробкою і зважити з похибкою не більше 0,0002 г.

7. Пробірку з'єднати з мірником і помістити в склянку, де витримати при температурі $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ протягом 5 хв.

8. Пробку пробірки повернути так, щоб отвір із припаяною трубкою збігався з отвором горла пробірки, що приєднане до мірника. Краном з'єднати пробірку з мірником.

9. Напірну склянку встановити у верхнє положення та почати продування палива повітрям, що витискується з мірника в пробірку. Продування має бути інтенсивним, але без розбризкування палива. Тривалість продування 3—5 хв. Швидкість регулюють затискачем, установленим на гумовій трубці в напірній склянці. Температура ванни при продуванні підтримується на рівні $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

10. Після того, як рівень води у мірнику досягне верхньої позначки, пробірку поворотом крана відключають від мірника.

Пробірку виймають із склянки, витирають лляною ганчіркою або фільтрувальним папером і зважують.

Показник втрат від випаровування G (показник фізичної стабільності) визначають за формулою

$$G = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100,$$

де m_1 , m_2 — маса проби палива відповідно до та після випаровування, г.

Дослід проводять два рази. За показник втрат від випаровування приймають середнє арифметичне з результатів двох рівнобіжних визначень. Розбіжності між ними не повинні перевищувати $\pm 1\%$ від середнього арифметичного значення порівнюваних дослідів.

За об'єкт дослідження доцільно вибирати палива різного фракційного складу, а результати записувати в таку таблицю:

Найменування палива	Показник втрат		Похибка
	дослід № 1	дослід № 2	
Проба № 1			
Проба № 2			

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- поняття фізичної стабільності палив;
- вплив вуглеводного складу бензинів на їх фізичну стабільність;
- показники якості палив, що впливають на їх фізичну стабільність;
- порядок виконання лабораторної роботи.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ ПАЛИВ ДЛЯ РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ

Мета роботи: вивчити методи виявлення біозабруднення палив для реактивних двигунів.

Об'єкти дослідження: палива для реактивних двигунів.

Загальні теоретичні відомості

Моторні палива можуть бути забруднені мікробіологічними організмами при зберіганні, транспортуванні й безпосередньому використанні. Особливо нестійкі до них палива, що використовуються як джерела енергії для повітряно-реактивних двигунів.

Забрудненість палив мікроорганізмами залежить, передусім, від технологічного рівня культури використання перших. Постійне використання забрудненого палива може призвести до серйозних наслідків. Розростаючись, біомаса забиває фільтри, паливопроводи, відбувається розрідження палива й змашувальних матеріалів, корозія металу, може стати причиною аварій. Отже, дуже важливо завчасно виявити біозабруднення, а також попередити його розповсюдження.

Усі методи оцінки біологічного ураження палив можна поділити на довготривалі та експрес-методи (рис. 1.6).

У даний момент немає загальноприйнятого способу визначення забрудненості палив мікроорганізмами, тому їх підрахунок у паливах проводять тими самими методами, що і на середовищах із сумішшю рідких вуглеводнів. Як правило, тут потрібно враховувати кількість біомаси, що утворилася, або клітин мікроорганізмів, але це важко здійснити через наявність двох фаз у середовищі (мікроорганізми розподіляються не тільки у водній, а й частково у вуглеводневій фазі). Тому для підрахунку кількості клітин (біомаси) підходять не всі з вище перелічених методів, а ті методи, які можуть бути використані, як правило, вимагають проведення додаткових операцій, пов'язаних з відділенням клітин від вуглеводнів.

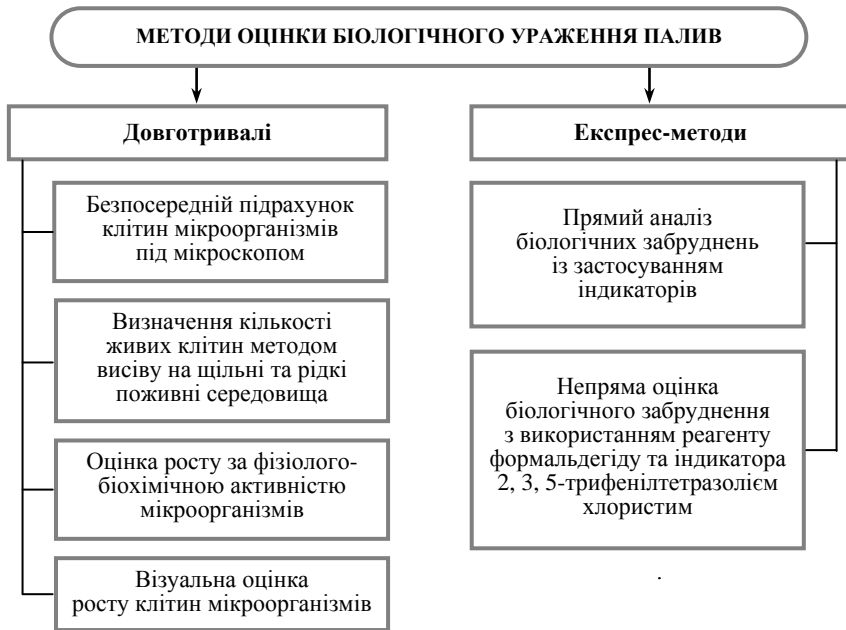


Рис. 1.6. Узагальнена класифікація методів оцінки біологічного ураження нафтопродуктів

Метод безпосереднього підрахунку кількості клітин під мікроскопом для визначення чисельності мікроорганізмів у середовищах з рідкими вуглеводнями або нафтопродуктами використовується дуже рідко, насамперед через наявність емульсії і нерівномірного розподілу кліток у культуральному середовищі. Крім того, серед мікроорганізмів, що уражають нафтові палива, багато дрібних форм (представники *Mycobacterium*, *Pseudomonas* та ін.), що підрахувати в рахункових камерах неможливо.

Метод обліку мікроорганізмів на фіксованих пофарбованих мазках також малоприматний для культур, що ростуть на середовищах з вуглеводнями, оскільки емульсія не розподіляється рівномірно по предметному склу й приготувати препарат чітко визначеної площі не завжди можливо. Однак, якщо водний шар досить великий і паливо не перемішується, цей метод може бути використаний для визначення кількості бактерій у водному шарі.

Метод фільтрації через мембранні фільтри з наступним фарбуванням кліток на фільтрі та підрахунком їх кількості під мікроскопом виявився досить зручним для обліку мікроорганізмів, які міс-

тяться в нафті. Цей метод може бути використаний для визначення чисельності мікроорганізмів і у водно-паливних середовищах (у цьому випадку доцільно фільтрувати обидві фази), однак він не може бути застосований при високих густинах суспензій.

Методи безпосереднього підрахунку мікроорганізмів під мікроскопом дають можливість найбільш точно визначити кількість мікроорганізмів у субстраті, але не дозволяють розмежувати живі та мертві мікроорганізми. А в системах з паливами важливо знати чисельність життєздатних мікроорганізмів. Тому при дослідженні палив і «водних подушок» часто використовують метод підрахунку шляхом висіву на густі середовища, що дозволяє не тільки визначити кількість живих клітин у субстраті, а й оцінити їх різноманітність (по морфології колоній). У більшості випадків для цього доводиться застосовувати різні за складом поживні середовища, що дає можливість виявити більш широкий спектр мікроорганізмів, що належать до різних фізіологічних груп.

Висів на різні середовища був використаний, наприклад, при дослідженні мікрофлори водних подушок з резервуарів з реактивним і дизельним паливами, що зберігалися в умовах субтропічного клімату. Стерильно відібрані проби водного шару після ряду розведень висівали на м'ясо-пептонний агар (МПА), суловий агар (СА) і на мінеральне середовище із сахарозою (середовище Чапека). Застосування цих середовищ дозволило установити, що серед виділених бактерій найбільшу частину становлять представники родів *Mycobacterium* і *Pseudomonas*, із грибів — *Cladosporiom* і *Apergillius*. Однак, відомо, що не всі мікроорганізми, які можна виявити на звичайних середовищах із систем з паливом, розвиваються саме за рахунок палива. Значна частина мікроорганізмів, виявлених у водних подушках, росте, використовуючи продукти життєдіяльності вуглеводнеокинюючих бактерій і грибів. Тому для визначення первинної мікрофлори, що розвивається за рахунок палива, необхідно перевіряти виділені мікроорганізми на здатність до росту в середовищах з паливами. З цієї метою пропонується, наприклад, робити висіви на агар з моторним паливом або на агар з фільтрувальним папером, що просочений паливом. В останньому випадку фільтри рекомендується поміщати на дно чашечок Петрі. Іноді застосовують просочені паливом пластинки силікагелю.

Метод визначення чисельності мікроорганізмів висівом на густі середовища надає важливу інформацію про різноманітність і зміну кількості життєздатних форм у досліджуваному субстраті. Однак, істотним недоліком методу є розподіл мікробних клітин як у водній фазі, так і в паливі, що не дозволяє приготувати точні суміші й про-

вести кількісний посів. Мікрофлору кожної фази доводиться враховувати окремо, тому даний метод придатний в основному для дослідницьких цілей, але незручний для масових випробувань. Проте іноді він використовується для перевірки дії біоцидів у системах з паливами.

Для підрахунку кількості життєздатних мікроорганізмів у різних емульсіях, у тому числі в сумішах нафтопродуктів з водою, рекомендують застосовувати експрес-метод з використанням скелець занурення. Метод зручний тим, що немає необхідності досліджувати різні фази в сумішах або домагатися однорідності матеріалу, що як було зазначено, у системах з паливами не завжди можливо. Крім того, він вирізняється швидкістю, достатньою легкістю виконання й дає змогу визначити кількість життєздатних форм в емульсії в межах від $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$ клітин в 1 мл. В основі цього методу — класичний метод скелець обростання, що застосовується для дослідження ґрунтових мікроорганізмів. При використанні методу занурення скелець стерильні предметні скельця покривають тонким шаром агаризованного поживного середовища, занурюють на визначений час у досліджувану емульсію, а потім переносять у чашки Петрі і витримують у термостаті протягом доби. Кількість мікроорганізмів визначають підрахунком кількості колоній на агарі із наступним перерахуванням на визначений об'єм за допомогою спеціальних кривих. Використання неоднакових середовищ дозволяє виявляти різні мікроорганізми.

Існує думка, що про присутність у паливі мікроорганізмів можна судити за кількістю в його складі мікробного білка. При використанні цього методу рекомендується відокремлювати біомасу від палива (наприклад, пропускаючи через мембранний фільтр), а потім суспендувати її в дистильованій воді, де і проводити визначення білка кліток. Метод може бути використаний для оцінки росту мікроорганізмів за рахунок палива.

Контроль за ростом мікроорганізмів у водно-паливних системах можна здійснювати не тільки шляхом обліку кількості кліток або їхньої біомаси, але й спостерігати за тими змінами, які вони викликають у середовищі. Такий підхід до оцінки біоураження нафтопродуктів можна вважати досить доцільним у зв'язку з тим, що зміни в субстраті не завжди корелюють з кількістю мікробної маси, що утворилася. Нерідко при активному рості мікроорганізмів ті чи інші показники якості субстрату змінюються мало, у той час як низький вміст мікроорганізмів у ряді випадків може завдати непоправної шкоди нафтопродукту.

Функції мікроорганізмів можна поділити на групи: за споживанням компонентів середовища, за виділенням продуктів життєдіяльності,

за зміною фізико-хімічних властивостей субстрату (у випадку палив — це в'язкість, змашувальні властивості, емульгування, кислотність тощо). Такий контроль припускає необхідність проведення спеціальних досліджень щодо виявлення мікрофлори, що вражає паливо, і вивчення її фізіолого-біохімічних ознак.

Окиснення вуглеводнів мікроорганізмами відбувається за участю кисню повітря. Тому одним з методів оцінки враження палив може бути підрахунок споживання кисню із середовища. Швидкість мікробіологічного окиснювання нафти в перколяторній колонці, заповненій гравієм, автори праці розраховували за споживанням кисню за допомогою автоматичного респіратора, що працює в безперервному режимі.

Крім того, ріст мікроорганізмів за рахунок вуглеводнів можна оцінити за споживанням із середовища азоту.

Відомо, що багато мікроорганізмів виділяють в середовище відновники, які легко виявити відповідними індикаторами. За ступенем зміни кольору індикатора можна судити про вміст бактерій у субстраті. Так, для швидкого контролю за кількістю бактерій в маслах і паливах можна використати ТТХ, який у присутності відновника перетворюється на нерозчинний червоний пігмент формазан. У середовище з ТТХ додається певна кількість нафтопродукту, яка протягом 10—12 год інкубується при 30 °С, і через порівняння інтенсивності забарвлення дослідних проб з контрольними визначається концентрація бактерій.

Методи визначення вмісту бактерій у субстраті за допомогою ТТХ належать до експрес-методів: результати реєструються вже через кілька годин після змішування реагентів. Однак, варто мати на увазі, що деякі мікроорганізми зовсім не виділяють відновників або виділяють їх у дуже незначних кількостях. Крім того, на відновлення індикаторів можуть впливати компоненти досліджуваного субстрату, внаслідок чого швидкість відновлення індикатора не завжди відповідає дійсній кількості бактерій у середовищі. Тому оцінка росту бактерій цим способом є напівякісною.

Десульфатуючі бактерії в процесі життєдіяльності виділяють сірководень, який, вступаючи в реакцію з важкими металами, утворює чорний осад сульфідів. Запропоновано спосіб оцінки кількості десульфатуючих бактерій у складі масел і палив за інтенсивністю почорніння відповідного середовища. При дотриманні визначених умов результати можуть бути зареєстровані через 12—16 год.

Японськими вченими було розроблено спосіб виявлення мікроорганізмів, сутність якого полягає в тому, що речовину, в якій можуть бути присутні мікроорганізми, пакують в цілому непроникну

упаковку. Вона має складатися з прошарку матеріалу, який є бар'єром для мікроорганізмів, але з можливістю надходження повітря, а також матеріалу, непроникного для повітря. Потім упаковку звільняють від означеного прошарку матеріалу, залишаючи її непроникною для мікроорганізмів, але з доступом повітря. Далі упаковку витримують в умовах, які сприяють розмноженню мікроорганізмів, і встановлюють наявність чи відсутність розмноження.

Для оцінки біопшкодження палива може бути використана методика, регламентована ГОСТ 9.023. Сутність методу полягає у витримуванні проби палива в контактi з поживним середовищем за температури (29 ± 2) °С. Критерієм оцінки служить візуальна оцінка стану поживного середовища та межі поділу *середовище—паливо* (при їх співвідношенні 1 : 1). Прозорість і відсутність пігментації середовища, відсутність плівки на межі поділу *середовище—паливо* після 21 доби випробування свідчить про те, що паливо не має біозабруднень. Під час підготовки до аналізу посуд і реактиви старанно стерилізують. У разі виконання аналізу для оцінки дії побічних факторів готують і ставлять контрольну пробу.

Порядок відбору проб

Аналіз літературних даних і проведення досліджень показує, що визначення біозабруднення палив у резервуарах, баках і системах може бути виконано тільки за результатами аналізу спеціально відібраних ПММ і залежить від виду та стану об'єкта дослідження.

Для відбору проб відкладень (осадів, згустків та ін. забруднень) з твердих поверхонь (стінок баків, днищ резервуарів, фільтрів і так далі) можна використовувати такі інструменти, як совки, ложки, скальпелі, дротяні крючки. Для взяття проб рідин (відстій, відстійна вода, паливо) можна використовувати пробовідбірники, які знаходяться в службах ПММ. Особливу увагу необхідно звернути на чистоту інструментів і приладів. Інструменти й прилади повинні бути сухими та чистими, перед відбиранням проб вони промиваються етиловим спиртом і просушуються. Найкращим способом підготовки приладів і інструментів є його стерилізація в сушильній шафі протягом 2—3 год за температури 160 °С.

Проби поміщають в чистий і сухий посуд, який також стерилізують за тих же умов. Згустки, осади й тому подібне краще відбирати з відстоєм і паливом.

Для оцінки забрудненості палив мікроорганізмами проби палив необхідно відбирати з відстійних зон баків і резервуарів, а також змив з паливних фільтрів літаків.

На кожній відібраній для дослідження пробі повинні бути наклеєні етикетки з указанням в супроводжуючій документації таких даних:

- марка палива, завод-виробник, копія паспорту, наявність ПВК-рідини, місце заправки або місце зберігання;
- тип повітряного судна, його агрегату чи баку;
- дата відбору проби;
- характеристика відмови або несправності в роботі, або відхилення в показниках якості палива (наявність механічних домішків, помутніння, зміна кольору, кислотності, вмісту фактичних смол та ін.).

Підготовка до аналізу

а) Посуд, вимитий і висушений, закривають ватними пробками, загортають в папір і стерилізують у сушильній шафі при 160 °С протягом 2 год.

б) Проба палива для аналізу повинна бути відібрана з таких місць і частин системи, де концентрація мікроорганізмів може бути найбільшою. Це змив з бортових фільтрів тонкої очистки, змив з фільтроелементів пунктів фільтрації палив, відстій з баків і ємностей і так далі. За відсутності у відстої води, відстій доцільно відфільтрувати й використовувати для аналізу змивань з фільтру. Осади з фільтру змивають дослідним паливом, кількість якого обмежують. Як фільтри бажано використовувати мембранні, нітроцелюлозні, фільтри паперові чи елементи фільтруючих перегородок фільтрів літаків з нікільового дроту саржевого плетіння. Кількість відстою, взятого для фільтрування, повинно бути по можливості якнайбільше (~400 см³).

Найкращою пробою для аналізу є водна фаза (може бути використана водна витяжка змивання з фільтру). Водна фаза після відбору проби негайно ізолюється від атмосфери.

в) Для аналізу готують п'ять пробірок з корковими пробками. В одну з колб розміщують 15 мл поживного середовища РС і 1 см³ стерильного розчину індикатора, в іншу поміщають 15 см³ вуглеводневого поживного середовища. Вміст пробірок ретельно перемішують струшуванням.

г) Підготовка контрольних проб. З колб без відстоювання у дві стерильні пробірки відливають по 3 см³ кожного з розчинів, закривають стерильними пробками. Пробірки розміщають в термостат за температури (33 ± 1) °С.

д) Підготовка проб до випробування. У випадку, якщо проба для аналізу — вода, її в кількості 1,5 см³ доливають в колбу з робочим середовищем; якщо проба для аналізу є вуглеводневою рідиною, її в

кількості $1,5 \text{ см}^3$ доливають у колбу з УС. Після ретельного перемішування вміст колб розливають у рівних кількостях у три стерильні пробірки, закривають пробками й розташовують у термостаті з контрольними пробами. Пробірки в термостаті ізолюють від дії сонячного проміння. При необхідності можна проводити одночасно аналіз і палива та водного відстою, відповідно збільшуючи кількість пробірок у два рази.

Оцінка результату аналізу проводиться візуальним оглядом вмісту пробірок з інтервалом не менше 12 год протягом трьох діб. Поява рожевого кольору в пробірках, які містять пробу, свідчить про вміст у паливах небезпечних концентрацій мікроорганізмів, при цьому колір контрольних проб повинен залишитися без змін.

Порядок виконання експерименту

Аналіз осаду (відкладень). Осади або відкладення для аналізу на біозабруднення або грубої очистки паливних систем літаків (змив з фільтрів), з відстійної зони баків і резервуарів, зі стінок резервуарів чи баків. Відкладення повинні бути змішані як з паливом, так і водою. При проведенні реакції на білок необхідно пробу дослідного відкладення віджати між аркушами фільтрувального паперу.

Реакція з нінгидрином виконується на предметному склі. Поверхня скла перед випробуванням ретельно промивається з використанням миючих засобів, просушується й протирається етиловим спиртом. Після просушування від етилового спирту проба відкладення або осаду в кількості 10 мг поміщається на поверхню скла ближче до одного з його кінців. Уся робота з підготовки скла повинна виконуватися за допомогою пінцету. Щоб запобігти забрудненню й отриманню необ'єктивної інформації торкатися робочої поверхні підготовлених скельць руками не можна. До проби забруднення на склі піпеткою додають 1—2 краплі приготованого розчину нінгидрину. Забруднення ретельно перемішується з розчином нінгидрину кінчиком ножа і накривається іншим скельцем — для виключення контакту біофаки з атмосферою. Скельця з пробую забруднення й розчином нінгидрину нагріваються в полум'ї спиртівки. Під час нагрівання нижня поверхня обережно розміщується у верхній частині полум'я. Допустиме нагрівання — до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Нагрівання виконують до появи фіолетового кольору (якщо є мікроорганізми в суміші), але не більше 30 с. За високої концентрації біозабруднення фіолетовий колір виникає без підігрівання проби.

Аналіз відстійної води або витяжки з палива. Для проведення аналізу відстійної води або водної витяжки на виявлення водороз-

чинного білка й вільних амінокислот їх концентрують через випаровування водного відстою досуха на предметному склі у верхній частині полум'я спиртівки, додаючи по 2—3 краплі відстою. Для випаровування використовують 1—2 см³ відстою. На осад, який не випарувався на склі, подають 1—2 краплі розчину нінгідрину, накривають іншим скельцем і виконують нагріванням за схемою, що описана вище.

Аналіз палива. Досліди показують, що мікроорганізми в паливах і продукти їхньої життєдіяльності концентруються на межі поділу фаз і у водній фазі. В об'ємі палива міститься їх незначна частина і це, як правило, бактерії. Якщо не має можливості отримати проби у вигляді осаду, відкладення, водного відстою, для аналізу беруть паливо з наступним концентруванням біофази. Для цього використовують фільтрування палива через шар піску товщиною 1 см, який розташований у скляній трубці $d = 4—5$ мм. Для фільтрації відбирають фракцію піску менше 150 мкм, просіваючи пісок через сітку N15. Оброблений пісок підлягає термообробці за температури 500 °С протягом 1—2 год. Для концентрування біофази використовують до 400 см³ палива. Цей об'єм палива проходить через вказаний шар піску впродовж 10—15 хв. Після фільтрування пісок з трубочки розміщують на склі, просушують від палива впродовж години на відкритому повітрі, потім змочують його при перемішуванні розчином нінгідрину (1—2 краплі) покривають іншим склом і проводять аналіз як у випадку з осадом після випаровування води.

Замість піску може бути використана глина, яка підготовлена аналогічним способом. При цьому збільшується час фільтрування палив.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- причину виникнення мікробіологічного забруднення ПММ;
- вплив мікробіологічного забруднення палив на його властивості;
- класифікація методів виявлення біологічного забруднення ПММ.

Мь дуть 2

Хімотологія технічних рідин

Лабораторна робота № 1

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВОДИ НА ФІЛЬТРУВАННЯ ПАЛИВА

Мета роботи: вивчення процесів вологообміну в паливі та його впливу на фільтрування палива за низьких температур, а також ефективності антиводокристалізуючих присадок.

Об'єкти дослідження: антиводокристалізуючі присадки марок «И», «ТГФ», «И-М», «ТГФ-М», палива РТ, ТС-1

Загальні теоретичні відомості

Причиною розчинності води у вуглеводневих рідинах є їхня гігроскопічність, тобто здатність поглинати атмосферну вологу. Оскільки вуглеводні та вода не мають хімічного споріднення між собою, розчинність її у ПММ обмежена.

Гігроскопічність виявляється у двох формах: оборотній та необоротній. Необоротною є рідина у тому випадку, коли волога, що поглинається нею при зміні зовнішніх умов (температури, тиску, вологості повітря), не виділяється у вигляді самостійної рідкої фази, тобто відсутня межа поділу фаз. Такою гігроскопічністю характеризується, наприклад, етиловий спирт, який у міру поглинання вологи розчиняється до більш низької концентрації.

Якщо рідина при зміні зовнішніх чинників виділяє раніше розчинену воду у вигляді самостійної рідкої фази, є межа поділу, то гігроскопічність такої рідини називається оборотною. Подібною властивістю характеризуються палива, масла, мастила.

Вода в паливі може існувати в трьох станах:

- розчиненому — гігроскопічна вода;
- емульсійному — дрібнодисперсна емульсія, частинки якої розчинені в насиченому вологою паливі;
- відстійна (вільна вода), тобто між водою та паливом існує межа поділу фаз.

Паливо може містити в собі лише певну кількість води в розчиненому стані. Вона дифундує, тобто проникає у міжмолекулярний простір, під дією зовнішніх сил, зумовлених власним парціальним тиском над паливом. Оскільки парціальний тиск (вологість повітря) постійно змінюється, то і насичення водою ПММ у початковий період протікає інтенсивно, але рівновага між паливом і газовим середовищем встановлюється тільки через деякий час.

Таким чином, механізм розчинення води в паливі зумовлений дифузією і заповненням водою міжмолекулярного простору вуглеводнів з наступним установаженням міжмолекулярних зв'язків між молекулами води й молекулами окремих сполук палива.

Отже, розчинність води в паливах залежить від їхнього хімічного складу й зовнішніх умов (тиску, температури, вологості, механічних впливів на палива — перемішування, вібрації і т. д.).

Розчинність води в ароматичних і ненасичених вуглеводнях вища, ніж у парафінових. Нафтові вуглеводні займають проміжне положення між ароматичними й парафіновими (рис. 2.1). З підвищенням молекулярної маси розчинність води зменшується, що пояснюється збільшенням густини вуглеводнів, унаслідок чого зменшується міжмолекулярний простір, що заповнюється молекулами води.

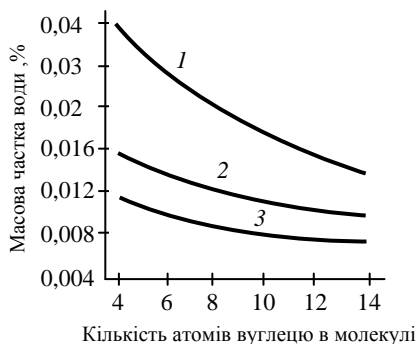
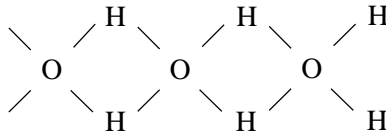


Рис. 2.1. Залежність хімічного складу палива від розчинності в ньому води:
1 — ароматичні вуглеводні; 2 — нафтові вуглеводні;
3 — парафінові вуглеводні

У працях Г. Ф. Большакова та М. М. Кусакова експериментально доведено, що при введенні води до складу алканів і цикланів спостерігається утворення асоціатів.

У разі додавання ароматичних вуглеводнів до алканів або циклоалканів у присутності води з'являються більш великі асоціати, ніж у

чистих алканах і цикланах. Таким чином, молекули води в алканах і цикланах асоціюються (взаємодіють) між собою за рахунок сил водневого зв'язку. Кожна молекула води може брати участь в утворенні двох водневих зв'язків, тобто атом кисню стає пов'язаним із чотирма атомами водню.



Найпростіше пояснення утворення водневого зв'язку засноване на полярній природі зв'язку O—H. У молекулі води електронна хмара зміщена в бік ядра атома кисню з підвищеною електронегативністю і віддалена від ядра атома водню. Унаслідок цього атом водню стає майже позбавлений електрона. Мінімальні розміри протона дають змогу йому підходити близько до інших частинок. Тому між протоном і двома зовнішніми неподіленими парами електронів кисню виникає електростатичне притягання.

Визначальну роль у взаємодії між водою та ароматичними вуглеводнями відіграє π -електронний зв'язок. Аналогічний ефект спостерігається в ненасичених вуглеводнях, і не випадково вони розчиняють більшу частину води. Підвищена розчинність останньої в ароматичних і ненасичених вуглеводнях зумовлена появою під впливом полярних молекул води орієнтаційно-індукційних сил.

У присутності гетероорганічних сполук розчинність води зростає. Це пов'язано, передусім, з підвищеною взаємодією між молекулами води та полярними поєднаннями гетероатомів. До цих полярних груп належать:



Кількісно розчинність води у вуглеводневих паливах описується законом Генрі, відповідно до якого концентрація води в розчині за даної температури пропорційна парціальному тиску водяної пари у повітрі:

$$c = H p_v,$$

де H — коефіцієнт розчинності (константа Генрі); p_v — парціальний тиск водяної пари.

У реальних умовах, завдяки оборотній гігроскопічності палив і фазовим переходам води, спостерігається відхилення від закону Генрі.

Вологість повітря постійно змінюється, тому і змінюється вміст розчиненої води в паливі. Збільшення вологості повітря призводить до виділення води в емульсійний стан. Вона рівномірно розподілена

в нафтопродуктах у вигляді крапель. При подальшому збільшенні вологості вода переходить у вільний стан, тобто відстійну воду, коли мікрокраплі укрупнюються.

Найбільший вплив на фазові переходи води має температура. У разі її збільшення волога з надпаливного простору переходить у паливо, розчиняючись у ньому, оскільки збільшується міжмолекулярний простір між вуглеводнями палива. При зниженні температури відбувається зворотний процес — виділення води з палива (випаровування), тобто зворотна дифузія — це витіснення молекул води з міжмолекулярного простору. Зрозуміло, що з палива випаровується незв'язана з молекулами вуглеводнів вода. Якщо паливо охолоджується швидко, то розчинена вода за час охолодження не встигає перейти з палива в повітря, конденсується, утворюючи мікроемulsії та водний відстій.

Розмір крапель води, що утворюються, визначається температурою конденсації: чим нижча температура (глибина охолодження), тим більше укрупнюються молекули води за рахунок водневих зв'язків.

При подальшому зниженні температури краплі конденсованої вологи будуть перетворюватися в кристали льоду за формою, що нагадує іній. Через малу густину такі кристали залишаються в паливі у вільному стані. У цьому випадку багато кристалів формується на внутрішній поверхні паливних баків, стінки яких охолоджуються більше, ніж саме паливо. Іній, що нагромаджується на внутрішній поверхні баків, обсипається в паливо. У реальних умовах польоту одночасно знижується температура й тиск, особливо при наборі висоти. Однак, якщо тиск у надпаливному просторі швидко падає, то температура зменшується повільніше, оскільки процес пов'язаний з теплообміном. Зниження температури та тиску призводить до пересичення палива розчищеною водою. Остання не може в повному обсязі виділитися в надпаливний простір через велику висоту наливу, а також тому, що об'єм надпаливного простору малий і повітря швидко стає насиченим і перенасиченим. У закритій місткості з малим об'ємом надпаливного простору охолодження призводить до значного перенасичення палива й подальшої конденсації вологи. Перенасичення палива водою — це стан палива, коли концентрація води в ньому більша, ніж її може бути в стані рівноваги (стані насичення) за даних умов.

Таким чином, при наборі висоти частина краплин кристалізується, а частина, що має більшу кінетичну енергію, перебуває в рідкому переохолодженому стані. Такий стан є нестабільним, і при зіткненні переохолодженої краплі з твердою поверхнею (фільтром, механічними домішками) залишок вільної енергії розсіюється, і частка вмить перетворюється в кристал.

На розчинність води в паливі впливає також барометричний тиск і відносна вологість. Зниження цих параметрів призводить до зменшення вмісту води в паливі.

При негативних температурах розчинена вода переходить у вільну і замерзає, утворюючи кристали льоду, що забивають паливні фільтри та жиклери паливорегулюючої апаратури, через що вони перестають працювати.

Наявність конденсату на охолоджених поверхнях паливного простору порушує правильність показів паливомірів, робота яких заснована на електроємнісному принципі. Вода та інші можуть нагромаджуватися між електродами датчика і спричинити їх замикання, що призводить до завищених показників кількості палива. Відстійна вода зумовлює прямі пошкодження покриттів і швів паливних баків, корозію металевих поверхонь, що у свою чергу призводить до забруднення палива.

Найбільш небезпечною водою є при експлуатації масляних систем, оскільки робоча поверхня масла має температуру, як правило, більшу за 100 °С. За такої температури вода закипає, що призводить до спінення масла та викиду його через дренажну систему в атмосферу.

У паливних і масляних системах на межі поділу фаз розвиваються грибки й мікроорганізми, які приводять до забивання паливних фільтрів.

Враховуючи негативний вплив вологи на надійність роботи паливної системи літака, її масова частка в паливі нормується та не повинна перевищувати 0,003 %, тобто 30 г на 1 т палива в момент заправки. Ця норма під час польоту може збільшуватися за рахунок конденсації розчиненої води.

Існують такі методи боротьби з водою:

- відстоювання палива після заповнення ємкості. Норматив на відстоювання для реактивного палива — чотири години на один метр наливу;
- зневоднення палива у фільтрах-сепараторах;
- виморожування води з палив, що зберігаються в підземних резервуарах, перекачкою їх у наземні при зниженій температурі навколишнього середовища;
- вилучення води з ПММ продуванням нейтральними газами (азот, гелій) або сухим повітрям;
- випаровування води з масел при температурі 105 °С протягом доби.

Застосовують також фізико-хімічні методи боротьби з водою — введення до складу палива противодокристалізаційних присадок. Принцип їх дії заснований на розчиненні води та утворенні з нею низькозамерзаючих сумішей за рахунок водневих зв'язків між молекулами присадки й води.

Використовують чотири види антиводокристалізуючих присадок: етилцелозоль (моноетиловий ефір етиленгліколю) — її ще називають рідиною «И», тетрагідрофурфуриловий спирт (рідина ТГФ) та їх суміші з метанолом у співвідношенні 1 : 1. До зарубіжних присадок належить метилцелозоль, а також метилцелозоль із гліцерином, який має бактерицидні властивості.

Присадки додають безпосередньо перед заправкою в аеропортах або при видачі палива в паливозаправники при температурі вильоту до 5 °С, тривалості польоту більше п'яти годин і під час польотів у Заполяр'ї з об'ємною часткою присадки в межах 0,1—0,3 %, залежно від типу літака й характеру рейсу.

Методичні основи роботи

В основу методу дослідження впливу води, що міститься в паливі, на його фільтрування покладене вимірювання подачі фільтра при прокачуванні через нього при сталому тиску охолоджених до однакової температури зразків палива РТ або ТС-1 з різним вмістом розчиненої води, а також зразка палива з водою та антиводокристалізуючою присадкою. подача фільтра при цьому має знижуватися пропорційно кількості конденсованої та кристалізованої води, а при прокачуванні палива з присадкою вона має залишатися на рівні початкової характеристики.

Лабораторний стенд (рис. 2.2), призначений для досліджень, являє собою паливну систему з примусовим прокачуванням палива крізь холодильник і фільтр

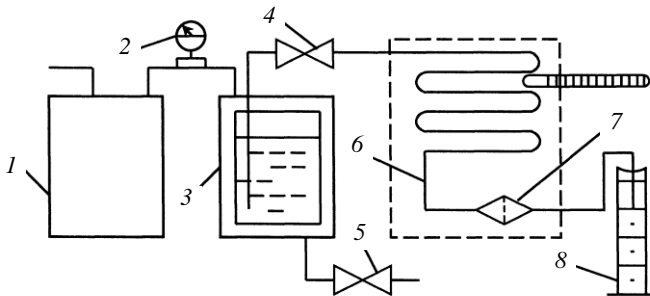


Рис. 2.2. Принципова схема стенда для дослідження впливу розчиненої в паливі води на його фільтрування:

- 1 — ресивер; 2 — манометр; 3 — паливна ємкість; 4 — паливний кран;
- 5 — кран з'єднання паливної ємкості з атмосферою; 6 — холодна ванна зі змійовиком і спиртовим термометром; 7 — фільтр; 8 — мірний циліндр

Стенд складається з ємкостей для палива, холодильника, циліндра. Довжина холодильника (змійовика) і діаметр прохідного перети-

ну фільтра підібрані так, щоб при температурі холодильника приблизно мінус 30 °С температура палива на вході у фільтр була нижчою за мінус 20 °С.

Як фільтр використовується сітка саржевого плетіння з розміром чарунки 12—16 мкм. Змійовик розміщений у морозильній камері автоматичного морозильного стола. Прокачування палива крізь змійовик і фільтр здійснюється стисненим повітрям ($p = 0,25$ МПа).

Підготовка зразків палива для дослідження

Для дослідження необхідно відміряти 500 мл палива РТ або ТС-1, заздалегідь профільтрувавши його через фільтр.

Для досягнення поставленої в роботі мети необхідно підготувати три зразки палива: товарне, обводнене до максимального вмісту розчиненої води та обводнене з еквімолярним вмістом антиводокристалізуючої присадки.

Для кожного зразка треба розрахувати вміст розчиненої води та кількість сконденсованої води при охолодженні до мінус 20 °С. Вміст визначається як різниця між значеннями вмісту води при температурі насичення й температурі охолодження.

Масовий вміст розчиненої води в процентах обчислюється за формулою:

$$C_T = 4,17 p \varphi H l \frac{17,154}{235 + T},$$

де p — тиск в атмосферах; φ — відносна вологість (визначається відношенням вологості повітря до тиску насиченої пари; якщо вологість подана у відсотках, береться відношення даної вологості до 100%-ї вологості); H — константа, що дорівнює 0,3; $l = 2,718$; T — температура, для якої розраховується вміст води в градусах Цельсія із своїм знаком.

При розрахунках вмісту води в товарному паливі вологість повітря визначають лабораторним психрометром. При розрахунках вмісту води в обводненому паливі вологість повітря потрібно взяти рівною 95 %.

Еквімолярну кількість антиводокристалізуючої присадки визначають за умови, що кожній молекулі води, що конденсується в паливі, відповідає молекула присадки. Потрібну кількість присадки розраховують за формулою:

$$G_i = \frac{G_a \mu_i}{\mu_a},$$

де G_b — маса води, що конденсується; μ_p , μ_v — молярна маса присадки і води, що визначається за хімічними формулами.

Паливо обводнюють, нагріваючи до 30—35 °С, а потім пропускають через нього насичену водяну пару. Схема установки, що використовується для обводнення палива, показана на рис. 2.3.

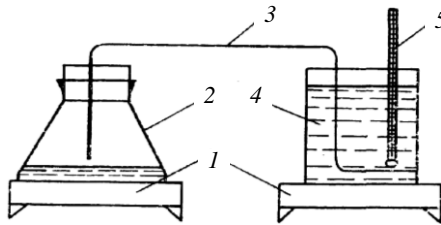


Рис. 2.3. Схема стенда для насичення палива водою:
1 — електроплитка; 2 — колба з водою;
3 — паровідвідна трубка; 4 — паливо; 5 — термометр

Кінець насичення палива водою визначається за моментом виникнення в ньому (на дні склянки) крапель води.

Підготовка стенда до виконання експерименту

Перед експериментом необхідно виконати такі операції:

- підготувати морозильний стіл, для чого увімкнути електроживлення та прокачування води для охолодження. Без вмикання подачі охолоджуючої води функціонування столу забороняється. Коли температура води в холодній ванні досягне мінус 30 °С, стіл вимкнути;
- встановити новий (для кожного дослідів) фільтр у корпус фільтра 7 (див. рис. 2.2), відкрити кран 5 і розкрити паливну ємкість 3; вийняти склянку, протерти всі внутрішні поверхні; залити паливо й встановити склянку на місце. Подальше наливання палива проводити через пробку в кришці ємкості 3 без її демонтажу та заздалегідь стравити повітря краном 5;
- закрити крани 4 і 5, увімкнути компресор і створити тиск 2,5 атм за манометром 2;
- перевірити температуру у ванні 6 спиртовим термометром, вона повинна бути нижчою за мінус 20 °С;
- встановити мірний циліндр 8 у зручне для вимірювання положення.

Порядок виконання експерименту

Відкрити кран 4 і виміряти витрату палива крізь фільтр. Під час проведення експерименту необхідно стежити, щоб тиск повітря і температура в морозильній камері (за спиртовим термометром) залишалися постійними. Перший експеримент необхідно провести без

оохолодження палива — з метою отримання початкової характеристики фільтра.

У процесі експерименту необхідно ретельно стежити за герметичністю системи. При появі течі палива експеримент припинити та повторити його знову, усунувши причину негерметичності.

Після отримання експериментальних даних необхідно оцінити якість вимірювань (точність експерименту) за значенням коефіцієнта варіації (відносної середньої квадратичної похибки):

$$\vartheta = \frac{s}{x_{\text{середнє}}} \cdot 100,$$

де s — стандартне (середнє квадратичне) відхилення

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \right]};$$

$x_{\text{середнє}}$ — середнє арифметичне значення x_i .

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- механізм конденсації води в паливі;
- лабораторні методи визначення води в паливах, маслах і мастилах;
- марки антиводокристалізуючих присадок і умови, за яких вони використовуються;
- механізм дії антиводокристалізуючих присадок;
- методи одержання антиводокристалізуючих присадок і їх хімічні формули;
- методи видалення води.

Лабораторна робота № 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИЗНОСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПАЛИВ ДЛЯ РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ

Мета роботи: вивчення чинників, що впливають на тертя та зношування деталей агрегатів паливних систем повітряних суден; дослідження залежності протизносних властивостей реактивних палив від хімічного, групового складу, а також від температури.

Об'єкти дослідження: палива для ГТД марок ТС-1, РТ.

Загальні теоретичні відомості

У паливній системі роль мастильного матеріалу виконує саме паливо. Тому від його протизносних властивостей залежить спрацювання пар тертя паливно-регулюючої апаратури, особливо плунжерних насосів високого тиску. Різні палива, а також одна і та ж сама марка палива, отримана з різних родовищ нафти, буде мати різні протизносні властивості.

Протизносні властивості — це властивості палива зменшувати силу тертя й зношування деталей пари тертя, які працюють у середовищі палива, порівняно з їхньою роботою в повітряному середовищі або середовищі еталонного палива за заданих умов — температури, навантаження, швидкості переміщення.

Працездатність вузла тертя характеризується інтенсивністю спрацювання деталей, що труться, і силами тертя, що виникають при роботі. Інтенсивність спрацювання визначає ресурс роботи вузла тертя й агрегату загалом, а від сил тертя залежать витрати потужності на подолання цих сил і діючих напружень у деталях механізму приводу агрегату. Названі параметри роботи вузла тертя можуть змінюватися в широких межах залежно від того, який вид тертя переважає при його роботі і який при цьому вид спрацювання є основним (провідним). У свою чергу виникнення того або іншого виду тертя й виду спрацювання деталей є наслідком дії багатьох чинників, основними з яких є:

1) режим роботи вузла тертя, що характеризується поєднанням навантаження, швидкістю переміщення деталей, що труться, і температурою мастила

2) властивості матеріалів, що труться, і особливості конструкції вузла тертя й системи змащування;

3) властивості змащувального середовища.

Якщо передбачити, що з конструктивних міркувань перший та другий чинники задані, то зносостійкість пари, що треться, залежить від третьої групи чинників, тобто від властивостей середовища.

У загальному випадку розрізняють три види тертя: рідинне, граничне й сухе.

Під час роботи вузлів тертя в рідких змащувальних середовищах можлива поява рідинного або граничного видів тертя. Механізм дії змащувального середовища при цьому буде різний. За рідинного тертя деталі, що труться, розділені досить товстим шаром змащувальної рідини, і тертя відбувається не між твердими поверхнями, а між шарами рідини, що розділяють ці поверхні.

Сила тертя в рідинах визначається не властивостями твердих поверхонь, а якістю змащувальної речовини, що міститься у вузлах тертя, і передусім, її в'язкістю. Закон рідинного тертя, встановлений М. П. Петровим, описується такою формулою:

$$F = \frac{\eta VS}{h},$$

де F — сила тертя; η — динамічна в'язкість рідини; V — швидкість переміщення деталей, що труться; S — площа поверхні тертя; h — товщина шару мастила, що розділяє поверхні.

Якщо під час роботи рідинний вид тертя не порушується, то спрацювання поверхонь деталей практично відсутнє, а коефіцієнт тертя знаходиться в межах 0,001—0,01. Тому за рідинного тертя ресурс роботи деталей, що труться, максимальний, а втрати потужності на подолання сил тертя мінімальні. Однак, численні причини не дозволяють створити у вузлах рідинне тертя. Конкретні умови роботи в ряді випадків виявляються такими, що воно то виникає, то порушується, або взагалі не створюється. Порушення рідинного тертя не призводить безпосередньо до сухого тертя. Між цими видами знаходиться так зване *граничне тертя*.

У разі останнього захисні функції виконують тонкі плівки на поверхні металів, що являють собою або продукти хімічної взаємодії металів із компонентами змащувальної речовини, або шари молекул, утворені за рахунок фізичної адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) на поверхнях металів, що володіють вільною енергією. В'язкість рідкого змащувального матеріалу при граничному терті не є властивістю, що визначає ефективність дії. У цьому випадку все залежить від наявності у відповідному середовищі природних або штучно добавлених речовин, що вводяться у вигляді присадок, здатних вступати у фізичну взаємодію з металами (адсорбуватися) або взаємодіяти з ними хімічно з утворенням на поверхнях нових сполук, які являють собою оксиди, сульфідні металів або інші сполуки більш складного характеру. Досить ефективними добавками до рідких змащувальних середовищ за граничного тертя, є такі речовини, як органічні (нафтеніві) кислоти. Комплекс фізико-хімічних властивостей рідких змащувальних середовищ, сприяючих зниженню сил тертя й інтенсивності спрацювання при граничному терті прийнято називати протизносними, або змащувальними властивостями. При правильному підборі матеріалів для вузла тертя, оптимальному режимі роботи механізму й застосуванні мастила з необхідним рівнем змащувальних властивостей забезпечуються досить великі ресурси

роботи вузлів, що труться, і при граничному виді тертя. Значення коефіцієнтів тертя при цьому знаходяться в межах від 0,01—0,15, тобто втрати потужності на подолання сил тертя відносно невеликі. Тому граничний вид тертя цілком придатний для реальних умов роботи при правильному поєднанні всіх наведених вище чинників.

Сухе тертя виникає за повної відсутності мастила, тобто проходить метал по металу, що характеризується великим зношуванням і силою тертя.

Сила сухого тертя описується законом Амонтона—Кулона:

$$F_{\text{тер}} = fP + A,$$

де f — коефіцієнт тертя; P — навантаження у вузлі тертя; A — безрозмірний коефіцієнт пропорціональності, який вказує на ступінь зчеплення поверхонь тертя.

За характером процесів, що перебігають у поверхневих шарах металів, що труться, розрізняють три основні види зношування: фізичні, хімічні та механічні, які відрізняються інтенсивністю спрацювання й значенням коефіцієнтів тертя.

Фізичне спрацювання визначається утворенням і руйнуванням плівок ПАР. Поверхневий шар металу володіє великою активністю, оскільки в атомів, розташованих на поверхні, є вільні зв'язки, не компенсовані сусідніми атомами. Завдяки цьому на поверхні металу адсорбуються ПАР. Поверхнево-активними групами в спиртів є гідроксил $-\text{OH}$, у кислот — карбоксильна група $-\text{COOH}$. При цьому тертя відбувається по поверхні ПАР.

Хімічне спрацювання визначається утворенням на поверхні металів оксидів, а також хімічних сполук компонентів палив із металами з подальшим їх руйнуванням. Особлива роль тут належить розчиненому кисню. Утворення оксидів — це утворення нової фази. Між металом і оксидом з'являється межа поділу. Причому чим більше кисню, тим більша товщина цих оксидів, тим менша їх міцність, тобто під впливом навантажень вони легше руйнуються, що призводить до збільшення зношування деталей. При руйнуванні та подальшому вилученні оксиду знову утворюються окисна плівка й поверхня тертя поступово руйнується. Цим пояснюється збільшення спрацювання деталей із збільшенням концентрації кисню.

Таким чином, інтенсивність окиснення металів прискорює руйнування поверхні тертя й може спричинити заклинення пар, що труться.

Однак, наявність окисних плівок при терті має й позитивне значення. Воно призводить до зменшення схоплювання металів, оскільки тертя відбувається по поверхні оксидів. Тому встановлено, що

оптимальна об'ємна концентрація кисню у вузлах тертя повинна становити 0,4 %.

Механічне спрацювання характеризується великими силами тертя та інтенсивним спрацюванням пар, які труться, що призводить до схоплювання, яке настає при руйнуванні всіх видів захисних плівок, і проявляється у виникненні металевих зв'язків і їх подальшому розриві, унаслідок чого на поверхнях з'являються вириви й налипання металів. Мінімальна інтенсивність спрацювання спостерігається при механохімічному виді спрацювання, який зумовлений процесами утворення й руйнування на металевих поверхнях продуктів хімічної взаємодії металів із компонентами змащувального середовища. Інші види зношування небажані, оскільки їм характерні велика інтенсивність перебігу процесу спрацювання та великі сили тертя під час роботи механізмів.

Схоплювання може бути викликано недопустимо великими значеннями діючих навантажень, швидкостей ковзання або великою температурою змащувального середовища.

Інтенсивне спрацювання є характерним і для абразивного виду зношування, зумовленого наявністю абразивного матеріалу в зоні тертя. Абразивне спрацювання спостерігається в разі недостатнього очищення мастила. При огляді деталей, що труться, характерними ознаками в такому випадку є ділянки зі слідами місцевої пластичної деформації, мікроподряпин і мікророзрізання абразивними частинками.

Утомне викришування — спрацювання, характерне для деталей, схильних до дії циклічно діючих навантажень (підшипники кочення, зубчасті передачі та ін.). Оскільки процес викришування носить утомний характер, він виявляється не відразу, а у міру накопичення

певної кількості циклів навантаження. Поява поодиноких і групових раковин при цьому призводить до виходу вузлів тертя з ладу.

Серед чинників, що визначають режим роботи вузла тертя, головними є навантаження на пару тертя, швидкість взаємного переміщення деталей і температура змащувального середовища.

Із збільшенням навантаження інтенсифікується нагрів деталей, що труться, і прискорюється процес пластичної деформації, що сприяє руйнуванню поверхневого захисного шару. При зростанні навантаження досягаються такі його значення, за яких розвивається процес схоплювання деталей, що труться.

При збільшенні швидкості переміщення деталей, що труться, скорочуються відрізки часу між повторними актами контактування ділянок деталей, що труться. У такому випадку відновлення (реге-

нерація) захисних плівок, що зруйнуються при терті, буде не повним через нестачу часу, і розвивається процес схоплювання. Він може посилюватися із зростанням температури поверхонь, що труться, а це призводить до зниження в'язкості змащувального середовища в зоні тертя і навіть до руйнування адсорбційного шару ПАР, тобто його десорбції.

Вплив температури змащувального середовища на процеси тертя й спрацювання виявляється в декількох аспектах. По-перше, від температури залежить в'язкість рідкого змащувального середовища. Її зниження при зростанні температури може призводити до порушення рідинного виду тертя на окремих ділянках або на всій поверхні тертя. По-друге, від температури залежить існування адсорбційного шару ПАР на поверхнях металів, що труться. І, нарешті, температура є вирішальним чинником, що обумовлює інтенсивність хімічної взаємодії середовища з металами. Так, у разі підвищення температури палива інтенсивне окиснення металів, що труться розчиненим у них киснем, може призводити до утворення шарів оксидів значної товщини, які легко руйнуються при терті. Це призводить до зростання інтенсивності зносу деталей. В інших випадках можливо, що хімічно активна присадка зможе спрацювати лише при досягненні деякої температури, перевищення якої навпаки буде сприяти зниженню її ефективності.

Для оцінки впливу змащувального середовища на тертя й спрацювання деталей використовують ряд критеріїв. Одним із них є спрацювання деталей вузла тертя в певних умовах випробування на лабораторних машинах тертя. Часто користуються також таким критерієм, як критичне навантаження, при досягненні якого спостерігається перехід від механохімічного спрацювання до схоплювання. Чим вище значення цього навантаження, тим кращі змащувальні властивості середовища. У деяких випадках критеріями оцінки змащувальних властивостей середовища є граничні значення швидкості ковзання й температури, при перевищенні яких також досягається перехід від спрацювання до схоплювання. Вплив змащувального середовища на значення сили тертя визначається шляхом безпосереднього вимірювання її різними методами й розрахунком коефіцієнтів тертя.

Методичні основи роботи

Критерієм оцінки протизносних властивостей палив у лабораторній роботі служить значення зносу кульок за 30 хв випробування при осьовому навантаженні на вузол тертя 100 Н і швидкості ковзання 1,18 м/с. Випробувальними паливами можуть бути зразки то-

варних палив марок ТС-І, РТ і ці ж палива з добавкою протизносних присадок. Лабораторна робота розрахована на два чотиригодинних заняття. На першому занятті проводять по одному досліді на двох зразках реактивних палив при кімнатній температурі. На другому — вивчають вплив температури палива на його протизносні властивості. Дослідження проводять при трьох різних температурах. Зразок палива й значення температур указує викладач.

Лабораторним приладом для оцінки протизносних властивостей реактивних палив є машина тертя, що дозволяє провести випробування за різних навантажень і швидкостей ковзання, а також вивчати вплив температури палива на тертя й спрацювання деталей вузла випробування. Пару тертя в приладі становлять плоский диск і три нерухомих у процесі експерименту кулі. Матеріал деталей, що труться, — сталь ШХ15 твердістю НRC 62—64. Для кожного експерименту використовується заново підготовлений диск. Підготовка полягає в його перешліфуванні до повного видалення слідів попереднього випробування. Принципова схема приладу показана на рис. 2.4.

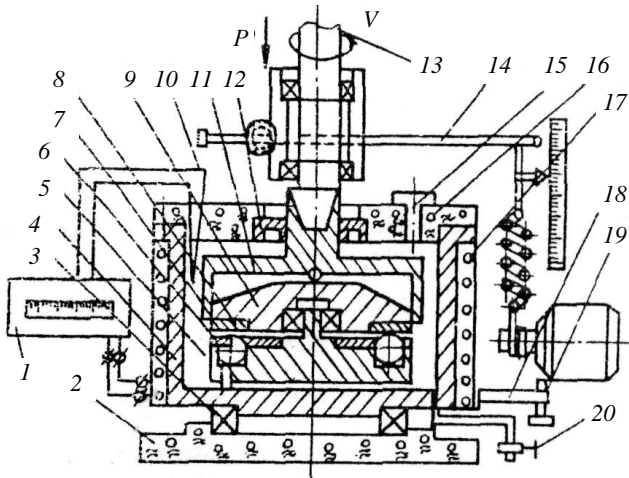


Рис. 2.4. Принципова схема лабораторного приладу для оцінки протизносних властивостей реактивних палив:

1 — електронний потенціометр для вимірювання й підтримки заданої температури палива; 2 — підставка; 3 — підшипник; 4 — паливна камера; 5 — сепаратор із випробувальними кулями; 6 — притискуюча шайба; 7 — кулі випробуваного вузла тертя; 8 — плоский диск випробуваного вузла тертя; 9 — утримувач диска; 10 — термопара; 11 — перехідник; 12 — гумова манжета; 13 — привід із ременною передачею; 14 — система створення навантаження на випробувану пару тертя; 15 — отвір із пробкою для заповнення камери паливом; 16 — кришка камери; 17 — на-

гривальний пристрій; 18 — важіль, що закріплюється на камері; 19 — кінцевий вимикач; 20 — дросельний кран для зливу палива

Кулі 7 фіксуються від прокручування в сепараторі 5 за допомогою притискаючої шайби 6. Для кожного випробування вибирають свіжі незаймані ділянки поверхонь куль. Критерієм оцінки може бути значення спрацювання за певний проміжок часу при вибраних навантаженнях, швидкості ковзання й температури. Іншим критерієм є граничне значення осьового навантаження при його плавному збільшенні після запуску приладу аж до моменту виникнення схоплювання деталей, що труться. Значення критичного навантаження визначають за різко зростаючою силою тертя в момент розвитку схоплювання. Під дією великих сил тертя відбувається повертання камери 4 на упорному підшипнику 3, і балка 18, долаючи опір пружного елемента, натисненням на кінцевий вимикач 19 системи автоматики вимикає живлення електродвигунів приводу приладу й системи навантаження.

Порядок виконання експерименту

1. За допомогою викрутки ослабити гвинти кріплення притискаючої шайби 6 до сепаратора 5. Провернути кулі в гніздах так, щоб у зону тертя потрапили свіжі незаймані поверхні. Затягнути гвинти кріплення притискаючої шайби.

2. Установити в утримувач 9 плоский диск-зразок 8, промитий після шліфування.

3. Усі деталі вузла тертя й паливну камеру промити випробуваним паливом за допомогою волосяної щітки.

4. Встановити сепаратор 5 в камеру 4 так, щоб отвір у сепараторі й штифт у днищі збігалися (це виключає повертання сепаратора).

5. Утримувач 9 направити на вісь сепаратора, пропустивши її через сферичний підшипник, умонтований в утримувач.

6. Притримуючи всю рухому частину приладу за рукоятку, ослабити фіксацію й опустити її так, щоб вертикальний проріз у перехіднику 11 збігався з горизонтально розташованим штифтом в утримувачі 9 (у цьому випадку буде забезпечена передача крутного моменту). Обертанням рукоятки добитися горизонтального положення важеля системи навантаження та в цьому положенні зафіксувати рухому частину приладу.

7. Опустити й закріпити кришку 16.

8. Пересвідчившись, що кран 20 закритий, заповнити камеру паливом, зняти заздалегідь пробку 15. Після заповнення камери встановити пробку на місце.

9. Шляхом перекидання ремнів встановити необхідну кількість обертів, відповідне швидкості ковзання пари, що третяся 1,18 м/с.

10. Нагріти паливо до необхідної для проведення експерименту температури й підтримувати її постійною протягом досліду за допомогою потенціометра 1.

11. Для створення осевого навантаження на пару тертя 100 Н закріпити на важелі системи навантаження вантаж масою 1 кг (співвідношення плеч у системі навантаження 10 : 1).

12. Увімкнути привід приладу й зафіксувати час початку експерименту.

13. Після закінчення 30 хв вимкнути привід і обов'язково відключити потенціометр 1 (щоб уникнути перегріву камери після підняття пересувної по вертикалі частини приладу й кришки).

14. Відкрити кран 20 зливу палива й забезпечити дренаж, для чого викрутити пробку 15.

15. Від'єднати кришку 16 від камери.

16. Зняти вантаж із важеля системи навантаження.

17. Попускаючи фіксацію, за допомогою рукоятки підняти у верхнє положення рухому частину приладу та зафіксувати.

18. Витягнути з камери сепаратор з кулями й утримувач із диском-зразком.

19. Виміряти за допомогою мікроскопа МИМ-7 діаметри плям зношування трьох куль, прийнявши за результат вимірювання середнє арифметичне значення трьох діаметрів.

20. Побудувати графік залежності діаметра плями зношування від навантаження та зробити висновки.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

➤ причину виникнення сили тертя та механізм змашувальної дії рідких середовищ;

➤ хімічний вид зношування, а також процеси, які відбуваються на поверхнях деталей, що труться;

➤ механізм дії, асортимент протизносних присадок.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ У СКЛАДІ БЕНЗИНІВ

Мета роботи: вивчення вуглеводневого складу бензинів; навчитися визначати вміст ароматичних вуглеводнів у бензинах.

Об'єкти дослідження: бензини автомобільні марок А-76, А-95, А-98.

Загальні теоретичні відомості

У даний час у зв'язку із забороною застосування свинцевих антидетонаторів виробництво товарних бензинів із необхідним октановим числом здійснюється шляхом підвищення вмісту в них високооктанових ароматичних вуглеводнів (а також додаванням деяких спиртів і ефірів), які одержують при проведенні вторинної нафтопереробки. Таким способом одержують продукти з великим (до 80 % за масою) вмістом ароматичних вуглеводнів. Однак, можливості використання даних продуктів обмежені тим, що підвищення вмісту в бензині ароматичних вуглеводнів веде до погіршення експлуатаційних характеристик двигуна. Найбільшою мірою цей негативний вплив позначається на збільшенні схильності бензинів до утворення нагару, яка посилюється зі збільшенням молекулярної маси ароматичних вуглеводнів (рис. 2.5).

Приріст маси нагару
на одиницю октанового числа

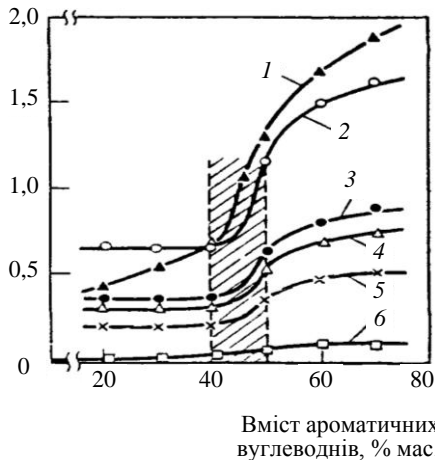


Рис. 2.5. Залежність утворення нагару від вмісту ароматичних вуглеводнів у бензині для сумішей бензину прямої перегонки та різних добавок:
1 — бензин реформінга; 2 — *n*-ксилол; 3 — бутилбензол;
4 — толуол; 5 — етилбензол; 6 — бензол

Нагар має дуже низьку теплопровідність, тому охолодження камер згорання погіршується, і створюються умови, що полегшують виникнення детонації, жарового запалювання, і порушується працездатність свічок запалювання. Крім того, самі ароматичні вуглеводні й продукти їх неповного згорання є високотоксичними речовинами, особливо це стосується бензолу. За багаторазових впливів низьких концентрацій бензолу спостерігаються зміни в крові й кровотворних органах, ураження центральної та периферійної нервової системи, шлунково-кишкового тракту.

На сьогодні визначено оптимальний вміст ароматичних вуглеводнів в автомобільних бензинах у межах 40—45 % за масою. У складі авіаційних бензинів вміст ароматичних вуглеводнів строго регламентується. У бензинах марок Б-100/130, Б-91/115 допустимий вміст ароматичних вуглеводнів не повинен перевищувати 35 % за масою, у бензині марки Б-70 — 12—20 %.

У зв'язку з цим виникла необхідність визначення вмісту ароматичних вуглеводнів як у товарних бензинах, так і в базових компонентах. Методи адсорбції, спектроскопії й масспектрометрії дають змогу, в основному, визначити суму ароматичних сполук. Для визначення індивідуальних вуглеводнів цими методами аналізований продукт має бути попередньо розділений ректифікацією на вузькі фракції. Використання хроматографії дозволяє визначити вміст бензолу та суми ароматичних вуглеводнів, не вдаючись до попереднього поділу бензинів нафтового походження.

Хроматографічний аналіз — один із найбільш чутливих методів, що був уперше запропонований російським ученим М. С. Цветом на початку ХХ ст. на сьогодні перетворився в наймогутніший інструмент досліджень. Основною перевагою даного методу, порівняно з іншими фізико-хімічними методами аналізу, є нетривалий час його проведення, що досить важливо при проведенні контролю якості сировини в умовах виробництва.

Існує велика кількість різновидів хроматографії, проте кожен з них можна визначити як фізико-хімічний метод поділу речовин, заснований на розподілі компонентів між двома фазами, що не змішуються. Одна з них є нерухомою, а інша — рухомою. Зазвичай, методи хроматографії, що використовують хроматографічні колонки (насадочні й капілярні), класифікують за агрегатним станом цих

фаз: газова, газорідинна, рідинна, рідинно-рідинна та інші, а також за типом детектора: детектор за теплопровідності, полум'яно-іонізаційний детектор, мас-спектрометричний детектор та ін.

Найбільше поширення одержала газорідинна (розподільна) хроматографія, в якій рухливою фазою є газ, а нерухомою фазою — рідина, нанесена на поверхню інертного носія чи безпосередньо на стінки колонки. Аналіз речовин у даному випадку проводиться за такою схемою.

Перед початком аналізу хроматографічну колонку, що містить нерухома фазу, безупинно продувають газом, що не сорбується (інертний газ), і в цей газ-носіє на вході в колонку вводять невелику порцію проби, яку аналізують.

Унаслідок специфічних розходжень у розчинності компонентів суміші, що аналізується, при її русі через шар нерухомої фази, відбувається групування компонентів у зони, відділені одна від одної інертним газом-носієм. Формування зон компонентів, що виявляються, відбувається на всій довжині хроматографічної колонки, утворюючи до моменту виходу з неї більш-менш сформовану ділянку, що складається з одного компонента (в ідеальному випадку) із максимальною концентрацією компонента в середині зони.

Якщо на виході з хроматографічної колонки детектор реєструє зміну в часі будь-якої фізичної властивості газового потоку (теплопровідність, електропровідність тощо), то отриманий запис зміни електричного сигналу — хроматограма, запишеться у вигляді більш-менш гострих піків, що піднімаються над нульовою лінією (рівень сигналу детектора, коли з колонки виходить чистий газ-носіє). Час виходу (утримання) компонентів, відлічений від моменту введення проби до моменту реєстрації вершини піка, дозволяє ідентифікувати компоненти суміші, а зіставлення площ піків — проводити з високою точністю проводити кількісні виміри.

Якість поділу компонентів залежить від багатьох факторів, основними з яких можна назвати селективність нерухомої фази стосовно компонентів суміші (фази розрізняються за полярністю), довжину колонки (чим довша, тим краще поділ, однак і триваліше час аналізу), температурний режим проведення аналізу (температури випарника, колонки, детектора), а також об'ємну швидкість руху рухливої фази. Зазвичай аналіз сумішей вуглеводнів проводять із програмуванням температури, тобто температура термоста-та колонки змінюється (збільшується) у часі, чим досягається кращий поділ для сумішей, що складаються з речовин, які сильно різняться щодо температури кипіння компонентів, що входять до їх складу.

Використання фаз різної полярності дозволяє регулювати поділ компонентів за їхніми фізичними властивостями — компоненти виходять із колонки або в порядку збільшення їхніх температур кипіння, або залежно від їхньої полярності.

Застосування сучасної обчислювальної техніки в поєднанні з хроматографом дозволяє протягом невеликого проміжку часу одержати уявлення про хімічний склад проби, що аналізується, і зробити відповідні кількісні розрахунки.

Методичні основи роботи

Для визначення вмісту бензолу та суми ароматичних вуглеводнів використовується газорідинний хроматограф «Кристал-2000 М» з насадочною колонкою (нержавіюча сталь) діаметром 3 мм і довжиною 3 м, усередині якої знаходиться інертний носій хромосорб PAW з нанесеною на нього високополярною селективною нерухомою фазою (нітрилсилікон), що забезпечує вихід бензолу після насичених і олефінових вуглеводнів і визначення бензолу та сумарного вмісту ароматичних вуглеводнів (рис. 2.6).

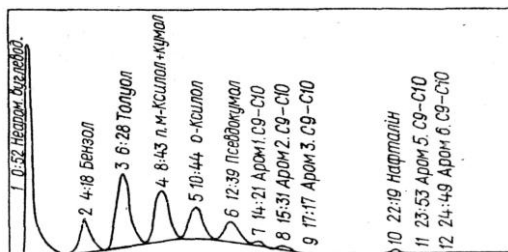


Рис. 2.6. Приклад типової хроматограми

Введення проби (0,5 мкл) здійснюється за допомогою мікрошприця проколюванням мембрани (термостійкої гумової прокладки) випарника, який є металевою камерою, яка обігрівается, з каналом для введення й випарування проби (скляна трубка заповнена скловолокном). До випарника підводиться газ-носій (азот), що переносить пробу, яка випаровується, у колонку. Колонку у скрученому вигляді поміщають у термостат, що забезпечує підтримку заданої температури та її зміну за визначеною програмою.

Компоненти суміші розподіляються в колонці й надходять до полум'яно-іонізаційного детектора (ПІД), який являє собою камеру, що виготовлена з нержавіючої сталі, в якій вмонтований пальник і

коллекторний електрод. Пальник служить другим електродом, до якого підведений водневий трубопровід і штуцер підключення колонки. Коллекторний електрод з'єднаний дротом із підсилювачем. У корпус детектора вмонтована спіраль для підпалення водню. Крім водню в камеру детектора подається повітря для забезпечення горіння. Для запобігання конденсації парів води, що утворюються при горінні, камера обігривається за допомогою нагрівального елемента.

Хроматограф має блок електронного керування з дисплеєм, що дозволяє задавати режими його роботи (температуру випарника, термостата, детектора), контролювати витрати газів, тривалість аналізу й блок підготовки газів, який забезпечує задані витрати газів та їхнє попереднє осушування й стабілізацію потоку. Подача газу (азота) здійснюється від балона, генератора водню та компресора.

Хроматограф підключений до комп'ютера, за допомогою якого здійснюється задання робочих параметрів хроматографа (програма «Хроматек Аналітик»). На екрані монітора відображається хід аналізу — запис хроматограми в реальному часі та її наступна обробка одним з обраних методів.

Отримана хроматограма відбиває якісну картину експерименту, тобто за нею можна судити про наявність чи відсутність визначених компонентів. Для одержання кількісних даних необхідно зробити розрахунок за методом відсоткової або внутрішньої нормалізації.

1. Відсоткова нормалізація — це розрахування, при якому сумарна площа всіх піків прирівнюється до 100 %. Якщо сумарна площа всіх піків відповідає 100 %, то площа піка кожного з компонентів, віднесена до сумарної площі, дає відсотковий вміст даного компонента (c_k):

$$c_k = \frac{S_k}{\sum S_i} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де S_k — площа піка даного компонента; $\sum S_i$ — сумарна площа всіх піків хроматограми.

У випадку використання хроматографа в комплекті з обчислювальною машиною необхідно вибрати відповідний пункт у меню програми «Хроматек Аналітик» — «Процентная нормализация».

2. Внутрішня нормалізація — це розрахунок поправкових коефіцієнтів (K_i) для піків компонентів, що присутні на хроматограмі. Поправкові коефіцієнти враховують, головним чином, неоднакову чутливість детектора до різних речовин.

Для визначення поправкових коефіцієнтів щодо стандарту (бензолу), поправковий коефіцієнт якого приймається рівним 1, готують

три—сім каліброваних сумішей, що імітують бензин, який аналізується. Наприклад, готують такі суміші у відсотках за масою:

бензин деароматизований	50—45
нонан	4—5
декан	1—2
бензол	2—5
толуол	7—10
етилбензол	3—4
<i>n</i> -ксілол	5—4
<i>m</i> -ксілол	15—20
<i>o</i> -ксілол	4—5
<i>i</i> -пропілбензол	до 100

При використанні цього методу формула (1) матиме вигляд:

$$c_{\epsilon} = \frac{K_i S_{\epsilon}}{\sum K_i S_i} 100 \%,$$

де K_i — поправковий коефіцієнт кожного компонента суміші.

У випадку використання програми «Хроматек Аналітик» необхідно після одержання хроматограми каліброваної суміші ввести дані про концентрацію компонентів у відповідному пункті меню програми — «Добавить калибровочный уровень». Поправкові коефіцієнти будуть розраховані автоматично. При всіх наступних аналізах бензинів програма буде використовувати ці коефіцієнти.

Даний метод значно точніший за метод відсоткової нормалізації, тому що враховує зміну чутливості детектора стосовно різних компонентів суміші.

Порядок виконання експерименту

Шприцом відбирають у бюкс пробу бензину в кількості 15—20 см³, спостерігаючи за тим, щоб до неї не потрапили краплі води або частинки механічних домішок. Після виходу на режим хроматографа шприц промивають, зробивши 10—15 поступальних рухів поршнем, зануривши голку в пробу бензину. Потім відбирають мікрошприцом пробу (1,0 мкл). Вийнявши голку з проби, частину зливають (до обсягу 0,5 мкл), після чого, тримаючи шприц у строго вертикальному положенні, швидко, але без зайвих зусиль, проколюють мембрану випарника, опускаючи шприц до упору. Відразу ж після цього вводять пробу у випарник переміщенням поршня вниз, після чого голку шприца швидко витягають із випарника. Одночасно натискають кнопку «ПУСК» на лицевій панелі хроматографа.

Після завершення аналізу програма самостійно робить необхідні обчислення й видає кінцевий результат відповідно до заданого методу розрахунку.

Порядок роботи на хроматографі «Кристал-2000 М»

1. Відкрити вентиль балона з азотом і встановити на манометрі редуктора тиск 0,5 МПа.

2. Увімкнути повітряний компресор і генератор водню, встановивши витрату останнього приблизно 4,5 л/год.

3. Кнопкою на лицевій панелі хроматографа подати напругу на прилад.

4. Запустити програму «Хроматек Аналитик» і встановити такі параметри роботи приладу:

Детектор	ПД-2
Температура, °С:	
детектора	200
колонки	160
випарника	50
Витрата газів, см ³ /хв:	
газу-носія	30
повітря	300
водню	30

Програмування температури колонки, °С:	
50	2 хв
до 90	Нагрівання зі швидкістю 4 °С за 1 хв
до 150	Нагрівання зі швидкістю 10 °С за 1 хв
Час аналізу	30 хв

Після цього передати дані про режим роботи до хроматографа за допомогою вибору в меню програми ярлика «Передача».

5. Після того, як на лицевій панелі хроматографа засвітиться індикатор готовності, можна починати виконувати аналіз.

6. По завершенні роботи вибирати в меню пункт «Охлаждение» і ярлик «Передача». Коли засвітиться індикатор готовності на лицевій

панелі хроматографа, відключити електроживлення приладу, генератора водню, компресора й закрити вентиль балона з азотом.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- характеристику вуглеводневого складу бензинів;
- застосування присадок, кисневих добавок до бензинів для підвищення їх детонаційної стійкості;
- необхідність нормування окремих груп вуглеводнів у складі автомобільних і авіаційних бензинів, а також палив для реактивних двигунів.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ ВТРАТ ПАЛИВА ВІД ВИПАРОВУВАННЯ

Мета роботи: ознайомлення з класифікацією втрат палив від випаровування (природних втрат), із методами їх оцінки; виконання розрахунково-облікових операцій в умовах нафтобазового господарства; експериментальне визначення втрат від випаровування.

Об'єкти дослідження: автомобільні та авіаційні бензини.

Загальні теоретичні відомості

При виконанні різних технологічних операцій фахівці на практиці стикаються з економічними проблемами, пов'язаними із втратами палива. З моменту виробництва до моменту згорання в камері згорання двигуна паливо багаторазово перекачують з ємкості в ємкість, транспортують різними видами транспорту, зберігають на складах і базах, заправляють у баки літаків та машин (рис. 2.7). Крім того, мають місце втрати з паливних баків машин під час руху або стоянки автомобілів і літаків.

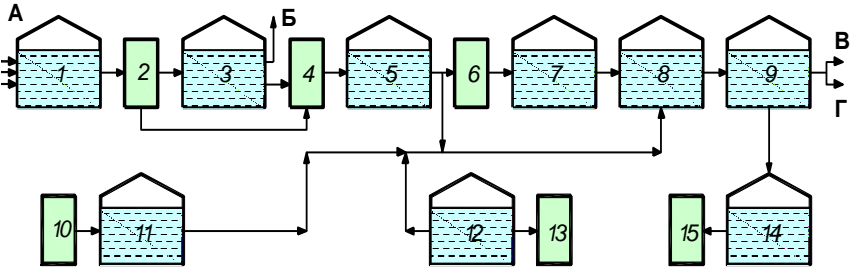


Рис. 2.7. Технологічна схема перекачування нафтопродуктів на НПЗ:

А — надходження нафти з промислу; Б — відвантаження; В — наповнення залізничних цистерн та постачання нафтопродуктів на витратні, перевальні нафтобази тощо; Г — продуктопровід; 1 — сировинний резервуар; 2 — електроочисна установка; 3 — резервуар для знесоленої нафти; 4 — установка атмосферно-вакуумних трубчаток; 5, 11, 12, 14 — проміжні резервуари; 6 — установка платформінга; 7 — проміжний резервуар компонентів бензину; 8 — резервуар товарного цеху; 9 — резервуар товарного бензину; 10 — установка термічного крекінгу; 13 — установка каталітичного крекінгу; 15 — газофракціонувальна установка

На нафтопереробних заводах (НПЗ) основні втрати відбуваються в резервуарах (17,9 % загальних втрат), при спалюванні на факелах (18,1 %), під час проведення термічного та термокаталітичного крекінгу (16,4 %), через негерметичність обладнання (16,4 %), у нафтовіддільниках (5,2 %), в очисних спорудах (8,3 %).

Причинами втрат палива є:

- 1) неповне відвантаження транспортних ємкостей;
- 2) підтікання, витікання через несправність і недосконалість устаткування;
- 3) аварії на промислових, магістральних, локальних трубопроводах, резервуарах і транспортних засобах;
- 4) випаровування;
- 5) змішування різних сортів палива;
- 6) витоки зі стічними водами підприємств.

Втрати нафтопродуктів прийнято класифікувати за трьома видами: природні, експлуатаційні та аварійні. Крім того, втрати поділяють на кількісні (безповоротні), якісні та якісно-кількісні (дод. 5).

До природних втрат відносять втрати при малих та великих «диханнях» резервуарів, які виникають внаслідок випаровування нафтопродуктів.

До експлуатаційних втрат відносять втрати при змішуванні різних сортів, течі, розливи, забруднення та обводнення.

Аварійні втрати — це втрати через відсутність герметичності резервуарів, трубопроводів.

До кількісних втрат відносять втрати продукту унаслідок несправного стану резервуарів та трубопроводів (течі, розливи), а також випадкові розливи продукту, за яких якість продукту, що залишився, не погіршується.

Якісні втрати виникають у результаті змішування, забруднення іншим, менш якісним продуктом, а також через зміну його фізико-хімічних властивостей, при якій кількість залишається сталою.

До якісно-кількісних втрат відносять втрати, внаслідок яких погіршується його якість і втрачається кількість. Такими є втрати через випаровування нафтопродуктів. Розрізняють втрати від випаровування внаслідок великих і малих «дихань», «зворотного видиху» і вентиляції газового простору.

Втрати від випаровування є головною складовою частиною загального балансу втрат.

Причиною втрат від випаровування є недосконалість і несправність технологічного устаткування для збереження і використання нафтопродуктів, особливо автомобільних і авіаційних бензинів, а також застосування застарілої нормативної бази щодо природних втрат при різних технологічних і складських операціях з ними. Ці втрати регламентовані й визначаються відповідно до нормативного документа «Норми природних втрат нафтопродуктів». Відповідно до чинних норм природних втрат в Україні у весняно-літній період із резервуара місткістю 1000 м³ за три місяці зберігання втрати автомобільного бензину становлять приблизно 2 м³ або 1500 кг. При зберіганні бензину під час консервації автомобіля протягом одного місяця втрати від випаровування з паливного бака місткістю 40 л становлять 0,06 л або приблизно 40 г. Крім того, встановлено, що втрати автомобільного бензину при заповненні паливного бака можуть досягати 60 г. Для типової автозаправної станції на 500 заправок на добу втрати з паливних баків «авто» складають 30 кг, а за рік можуть досягти 11 т.

На теперішній час нормування випаровування палив із систем паливоживлення автотранспортних засобів введено лише в США і ряді країн Європи. Згідно з цим документом на автомобілях допускається викид пари палива до 2 г за добу, а також висуваються вимоги щодо обладнання їх системами вловлювання пари палива. В Україні спостерігається принаймні двадцятикратне перевищення цих норм. У діючих нормах цей факт не врахований і не передбачені нормативи природних втрат під час заправки транспортних засобів. Відсутні нормативи для оцінки втрат палив від випаровування

при експлуатації повітряних суден. Дослідженнями доведено, що масова частка втрат палива від випаровування в паливних баках літаків становить 1,5—2,0 %, і може досягати 7 % для реактивного палива, 25 % для авіаційного бензину.

Зменшення втрат палива дозволяє отримувати народному господарству додаткову кількість цінної вуглеводневої сировини навіть без проведення заходів щодо збільшення видобутку та поглиблення переробки нафти. Так, унаслідок більш ефективного використання наявної сировини, посилення режиму економії на НПЗ України протягом 1997 р. (порівняно з 1996 р.) вдалося зменшити безповоротні втрати нафти й нафтопродуктів з 1,5 до 1,2 %, що дало змогу заощадити майже 37 тис. т цінної сировини і продукції.

Для правильної розробки засобів запобігання втратам від випаровування нафти й нафтопродуктів, точного розрахунку гранично допустимих викидів вуглеводнів з ємностей під час зберігання й транспортування, приймання та видачі, при плануванні природозбережних заходів необхідні фактичні дані щодо розмірів викидів вуглеводнів із різних резервуарів і транспортних ємностей.

Ефективність будь-якого типу резервуара або способу запобігання втратам палив від випаровування визначається техніко-економічним розрахунком, а саме: визначенням розміру втрат від випаровування при різних технологічних операціях за певний проміжок часу (наприклад, добові, місячні або річні втрати). Тому вірогідність техніко-економічного розрахунку значною мірою залежить від ступеня точності визначення втрат. Недосконалий розрахунок може призвести до недостатньої ефективності розроблювальних засобів запобігання втратам та невиправданим капітальним і експлуатаційним затратам.

При прогнозуванні кількісних і якісних змін вуглеводневих палив одним з визначальних чинників також є вибір методу визначення цих втрат.

До основних чинників, які визначають розмір втрат, належать: тиск насиченої пари й температура палива, об'єм і температура газового простору (ГП) резервуара. Тиск насиченої пари обумовлюється фізико-хімічними властивостями палива, а його температура й температура ГП — кліматичними умовами даної місцевості.

Прогнозування, оцінку, дослідження безповоротних втрат від випаровування можна проводити прямими й непрямими методами. За останніми методами про втрати від випаровування можна скласти характеристику палива за значенням тиску насиченої пари палива, коефіцієнтом дифузії, поверхневим натягом, фракційним складом, температурою спалаху, індексом випаровуваності за міжнародним

стандартом EN 228 тощо. Прямі методи оцінки цих втрат здійснюються за допомогою спеціальних приладів.

Для дослідження втрат палив від випаровування при зберіганні та в умовах наповнення резервуарів розроблена методика й устаткування (рис. 2.8), які деякою мірою дають можливість моделювати резервуар і технологічні процеси з паливом. Умови проведення експерименту за допомогою цього устаткування цілком імітують реальні експлуатаційні параметри продукту в резервуарі, тобто широкий діапазон температур, тисків у навколишньому середовищі, а також температур палива в резервуарі, ступінь заповнення резервуара та швидкість його наповнення.

Резервуар (50 дм³) являє собою модель вертикального сталевго резервуара місткістю 5000 м³ (за критерієм відношення висоти до діаметра резервуара).

Експеримент з оцінки втрат палива проводять у три етапи. Перший етап передбачає оцінку втрат від випаровування при моделюванні процесу наповнення (великих «дыхань») резервуара.

У попередньо зважений (m_k) контейнер 8 поміщають підготовлений до експерименту сорбент і зважують (m_{kc}) з точністю до 0,0001 г за допомогою демпферних аналітичних терез типу ВЛА-200.

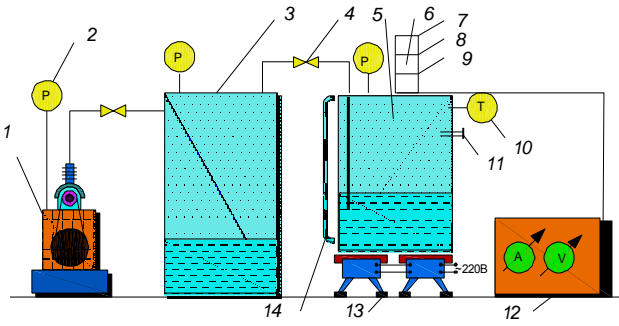


Рис. 2.8. Схема модельної установки для дослідження втрат від випаровування

Для реалізації процесу моделювання наповнення резервуара 5 за допомогою повітряного компресора 1 створюється необхідний надлишковий тиск ($294,3 \cdot 10^2$ Па (0,3 ат); $491 \cdot 10^2$ Па (0,5 ат); $686,7 \cdot 10^2$ Па (0,7 ат)), який контролюється манометром 2, у видатковому резервуарі 3. У такий спосіб паливо із заданою швидкістю через трубопровід надходить в основний резервуар 5. Кран 4 видаткового резервуара 3 відкривають і заповнюють резервуар 5 до поз-

начки заданого ступеня, який контролюють за допомогою мірної капілярної трубки 14 із ціною поділки 1 мм.

При досягненні відмітки заданого ступеня заповнення резервуара 5 кран 4 закривають, виймають контейнер і зважують ($m_{кc1}$). За отриманими експериментальними даними визначають втрати G від випаровування (або сорбційну здатність сорбенту) за формулою

$$G = \frac{\Delta m_c}{m_c} = \frac{(m_{\text{ec1}} - (m_{\text{ec}} - m_{\text{e}}))}{(m_{\text{ec}} - m_{\text{e}})},$$

де Δm_c — різниця маси сорбенту до і після наповнення резервуара, г;
 m_c — маса сорбенту в контейнері, г.

Сорбційну здатність сорбенту додатково оцінюють хроматографічним методом, визначаючи склад паливо-повітряної суміші (ППС) до і після контейнера із сорбентом за допомогою газового хроматографа. Для відбору проби (1 мл) парогазової фази перед сорбентом передбачений пробовідбірний отвір 11, а для відбору проби ППС після сорбенту — отвір у верхній частині клапана 7. Контроль температури ППС здійснюють за допомогою термопари 10. Обробку отриманих хроматограм проводять за еталонними хроматограмами, що були попередньо отримані при використанні еталонної газової суміші, тобто методом абсолютного калібрування.

Далі контейнер із сорбентом поміщають у конструкцію «дихального» клапана 6 і вмикають термоелектричний модуль 9, підтримуючи значення струму на рівні 5 А, напруги — 8—9 В за допомогою випрямляча 12.

Зважувати контейнер із сорбентом між його вилученням після наповнення резервуара і подальшим розміщенням у клапані після зважування необхідно в максимально короткий час.

Після вмикання термоелектронного модуля вмикають витяжну вентиляцію на 10—15 хв. При досягненні температури гарячих спайв термоелектричного модуля 60 °С через 30—60 хв його вимикають. Потім контейнер із сорбентом виймають, зважують ($m_{кc2}$) і оцінюють здатність сорбенту регенеруватися P (ефективність десорбції) за формулою

$$P = \frac{\Delta m_{p.c}}{\Delta m_c} = \frac{(m_{\text{ec2}} - m_{\text{ec1}})}{m_{\text{ec1}} - (m_{\text{ec}} - m_{\text{e}})},$$

де $\Delta m_{p.c}$ — різниця маси сорбенту до і після регенерації, г.

Другий етап експерименту — це оцінка втрат від випаровування й ефективності десорбції сорбенту при моделюванні процесу видачі палива. Його проводять відразу ж після визначення ефективності

сорбції на першому етапі та розміщення контейнера в конструкції клапана, скорочуючи час перебування контейнера із сорбентом поза конструкцією до мінімуму.

Для реалізації моделювання процесу видачі палива з резервуара відкривають кран 4 для зливу продукту, імітуючи тим самим процес видачі й продування сорбенту конвективними потоками в «дихальному» клапані 6. Потім вмикають витяжну вентиляцію до закінчення даного етапу експерименту. Після того, як паливо з резервуара 5 повністю надійде у видатковий резервуар 3, кран 4 закривають і вмикають вентиляцію. Виймають контейнер 8 із сорбентом і зважують ($m_{кc3}$). Ефективність десорбції P_1 на цьому етапі визначають за формулою:

$$P_1 = \frac{\Delta m_{p,c1}}{\Delta m_c} = \frac{(m_{\text{еc3}} - m_{\text{еc1}})}{m_{\text{еc1}} - (m_{\text{еc}} - m_{\text{е}})},$$

де $\Delta m_{p,c1}$ — різниця маси сорбенту до і після продування, г.

Здобуті експериментальні дані заносять у попередньо підготовлену таблицю для подальшої обробки. Для створення матриці даних проводять серію експериментів за описаною вище методикою.

Для дослідження впливу температури палива на розмір втрат від випаровування в установці передбачений нагрівальний пристрій 13.

Підготувавши устаткування, розпочинають третій етап експерименту, який передбачає оцінку втрат палив і ефективності роботи «дихального» клапана при моделюванні малих «дихань» резервуара. Для цього наповнюють резервуар 5 до рівня запланованого ступеня наповнення без контейнера із сорбентом у «дихальному» клапані. Після цього поміщають контейнер із сорбентом у конструкцію клапана й фіксують: час початку етапу дослідження, температуру палива та навколишнього середовища, атмосферний тиск і масу сорбенту. Через добу знову фіксують ці параметри, виймають контейнер із сорбентом і зважують ($m_{кc4}$). Втрати від випаровування G_1 або сорбційну здатність сорбенту визначають за формулою

$$G_1 = \frac{\Delta m_{c1}}{m_c} = \frac{m_{\text{еc4}} - (m_{\text{еc}} - m_{\text{е}})}{(m_{\text{еc2}} - m_{\text{еc1}})}.$$

Якість вимірювань (точність експерименту) визначають за значенням коефіцієнта варіації (відносної середньої квадратичної похибки, %).

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- причини втрат від випаровування;
- джерела виникнення втрат та їх класифікацію.

Лабораторна робота № 5

РОЗРАХУНОК СКЛАДОВОЇ ВТРАТ ВІД ВИПАРОВУВАННЯ

Мета роботи: вивчення методики розрахунку втрат від випаровування під час виконання технологічних операцій з паливом.

Об'єкти дослідження: автомобільні бензини.

Загальні теоретичні відомості

За різними оцінками, на шляху від свердловин до споживачів втрати нафтопродуктів становлять від 3 до 7 %.

З моменту видобутку до безпосереднього використання нафтопродукти піддаються більш ніж 20 перевалкам, при цьому 75 % втрат мають місце в результаті випаровування і тільки 25 % — через аварії і витік. За різними оцінками, щорічно в атмосферу планети викидається 50—90 млн т вуглеводнів. Значна частина цих викидів відбувається на підприємствах нафтопереробної і нафтогазовидобувної промисловості.

Питомі втрати вуглеводнів від випаровування на нафтопереробних заводах (НПЗ) різних країн світу становлять 1,1—1,5 кг на 1 т продукту.

Сьогодні 40 % нафти виливається в море під час аварій танкерів, 27 % — під час перекачки по нафтопродуктопроводам, 16 % становлять втрати при зберіганні та близько 0,5 % — потрапляє до води під час буріння (рис. 2.9). Втрати нафтопродуктів, що мають місце під час проведення різних технологічних операцій, зокрема зберігання й транспортування, можна умовно поділити на кількісні, якісні, змішані й аварійні.

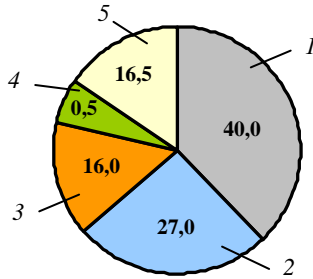


Рис. 2.9. Структура втрат нафти й нафтопродуктів:
 1 — унаслідок аварій танкерів; 2 — під час перекачки топродуктопроводами;
 3 — при зберіганні; 4 — під час буріння; 5 — інші втрати

Кількісні втрати нафтопродуктів пов'язані з їх витіканнями, проливаннями, неповним зливом, змішанням, підтіканням, переповненням і порушенням герметичності ємкостей.

Аварійні втрати мають місце внаслідок пошкодження резервуарів, трубопроводів та обладнання.

До змішаних відносять втрати, які є наслідком фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів, дії метеорологічних факторів та недосконалості сучасного обладнання із запобігання втратам нафтопродуктів при виконанні технологічних операцій.

Значною частиною змішаних втрат є втрати від випаровування під час проведення різних технологічних операцій, зокрема, зберігання й транспортування. Світові статистичні дані вказують на те, що загальні втрати нафти та нафтопродуктів від випаровування коливаються в межах 1,1—1,7 % (можуть досягати 5 %) від загального об'єму переробленої сировини, а в Україні 3—7 % через недосконале обладнання. За даними, в резервуарних парках втрати від випаровування досягають 75—80 % загальних втрат, а втрати з паливних баків автомобілів коливаються в межах 10—20 % загальних втрат. Рідкий нафтопродукт, об'ємом 1 млн м³ витискає із різних резервуарів у 6 разів більший об'єм ППС. Середньорічна концентрація пари бензину в ППС, що витискається дорівнює 0,8 кг/м³, відповідно втрати бензину із ППС, що витискається, приблизно становлять 4,8 тис. т. Якщо припустити, що середня густина бензину дорівнює 0,7 кг/м³, то втрати з 1 млн м³ сягають 700 тис. т тобто 0,7 %. За оцінками спеціалістів, лише через усунення втрат нафтопродуктів можна отримати до 20 % усієї економії паливно-енергетичних ресурсів.

Провідні вчені у своїх роботах стверджують, що баланс втрат за своїм походженням та об'єктами зберігання збільшується в бік втрат на засобах транспорту.

Під час перевезення вуглеводного палива наземними видами транспорту (автомобільним, залізничним) або водним, природні втрати виникають як безпосередньо при транспортуванні так і під час зливу-наливних операцій. Значна частка моторних палив транспортується автомобільним (47 %) та залізничним (42,3 %) видами транспорту. При зазначених операціях з автоцистерни місткістю $6,2 \text{ м}^3$ втрачається близько 4,25 кг палива, а під час перевезення — 0,054 кг. Залежно від температури повітря ці втрати можуть змінюватись від 0,3 до 3,3 кг/т перевезеного нафтопродукту.

Втрати вуглеводнів при великих «диханнях» зумовлені стисканням пароповітряної суміші (ППС) у газовому просторі (ГП) ємкості рідким нафтопродуктом, що надходить у нього, підвищенням тиску в ємності та витисканням ППС у атмосферу.

Вміст пари в ГП підвищується в процесі заповнення ємності і, коли тиск у ГП досягне допустимого граничного значення, відбувається викид частини ППС в атмосферу через спеціальний «дихальний» клапан.

Середньорічні втрати від великих «дихань» становлять близько 0,14 % обсягу нафтопродукту, що зберігається. За розрахунками, питомі середньорічні втрати, наприклад бензину, дорівнюють приблизно 0,5 кг на 1 м^3 пароповітряної суміші (ППС). За аналізом російських спеціалістів, втрати бензинів від випаровування лише в Росії становлять не менше 100 000 т на рік.

Інший вид втрат нафтопродуктів від випаровування, — це втрати від малих «дихань», які мають місце внаслідок добових змін температури в ГП ємностей під дією сонячної радіації та коливань атмосферного тиску. За розрахунками, у весняно-літній період із резервуару типу РВС 5000 у атмосферу викидається 100—150 кг бензину на добу, що практично дорівнює втратам від великих «дихань». Це легко пояснити, бо втрати від великих «дихань» хоч і великі, але відбуваються відносно рідко, у той час як втрати від «малих» дихань мають місце кожен добу.

За даними закордонних авторів, втрати бензину під час завантаження залізничних цистерн становлять 0,061 % або $0,44 \text{ кг/м}^3$. Результати досліджень російських учених свідчать, що під час наповнення відкритим струменем втрати дорівнюють $0,76 \text{ кг/м}^3$ і $0,36 \text{ кг/м}^3$ під час наповнення закритим струменем. За іншими даними, при негерметизованому способі наливу втрати палива від випаровування складають 2—5 % від кількості нафтопродуктів, що наливаються. Залежно від температури, способу наливу та об'єму цистерни втрати з автоцистерн можуть змінюватись від 0,22 до $2,38 \text{ кг/м}^3$.

На сьогодні існує багато методик розрахунку втрат від випаровування, від аналітичних з похибкою до 25 % до розрахункових. На базі Національного авіаційного університету, Випробувального центру продукції «УЦАХ-СЕПРО» при технічній підтримці «Xstream-soft» було розроблено програмний продукт, який призначений для автоматизації обліку постачання палива, його зберігання та видачі. Автоматизації розрахунків його фактичних втрат від випаровування при зберіганні та видачі. Програмний продукт вирішує такі завдання:

- облік резервуарів, що використовуються для зберігання палива;
- облік постачання й видачі палива;
- облік фактичних втрат палива від випаровування при постачанні, зберіганні та видачі палива;
- побудова звітів по динаміці кількості палива;

Побудова звітів за кількістю фактичних втрат палива від випаровування.

Робочі вікна програми розрахунку фактичних втрат бензинів показано в дод. б.

Методичні основи роботи

Методика розрахунку втрат від малих «дихань»

Для оцінки втрат вуглеводневих палив від «малих» дихань використовують формулу (кг):

$$G_{1.\dot{a}} = \left(\frac{P_{\max} + P_{\min}}{R_i (T_{\dot{a}}^{\max} + T_{\dot{a}}^{\min})} \right) V_{\dot{a}} \ln \left(\frac{P_a - P_{\dot{a}} - P_{\min} T_{\dot{a}}^{\max}}{P_a + P_{\dot{a}} - P_{\max} T_{\dot{a}}^{\min}} \right),$$

де $V_{\dot{a}}$ — об'єм ГП резервуара, м³; P_a — атмосферний тиск, кПа, $P_{\dot{a}}$ — тиск вакуумного клапану, $P_{\dot{a}}$ — тиск дихального клапану (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Тип клапану	Тиск вакуумного клапана, Па	Тиск дихального клапана, Па
СМДК-50	220	1800
СМДК-100	220	1800
КПГ-100	360	1860
КПГ-150	343	1860

КПГ-200	343	1860
КПГ-250	343	1860
НДКМ-100	180	1450
НДКМ-150	180	1450
НДКМ-200	180	1450
НДКМ-250	180	1450
КДСа-200	245	1348
КДСа-250	245	1348
КДСа-350	245	1348

Газова стала пари палива:

$$R_i = \frac{\bar{R}}{M},$$

де \bar{R} — універсальна газова стала, $\bar{R} = 8314,3$ Дж/кг·К; M — молярна маса пари палива, що визначають за формулою:

$$\dot{V} \dot{v} = 0,0043(212 + t_{i,\dot{e}})^{1,7},$$

де $t_{i,\dot{e}}$ — температура початку кипіння, °С.

Мінімальна ($T_{\text{аі min}}$) і максимальна ($T_{\text{аі max}}$) температури ГП резервуара протягом доби, °К:

$$T_{\text{аі min}} = 273,16 + t_{\text{аі min}}; \quad T_{\text{аі max}} = 273,16 + t_{\text{аі max}}.$$

Мінімальну й максимальну температури ГП резервуара °С визначають за формулами:

$$t_{\text{аі min}} = t'_{\text{аі min}} + t_i;$$

$$t_{\text{аі max}} = t'_{\text{аі max}} + t_i,$$

де $t_{\text{п}}$ — середня температура палива, яка для наземних резервуарів приймається рівною середній температурі повітря за добу, °С:

$$t_i = t_{\dot{e} \dot{v} i} = \frac{1}{2}(t_{\text{max}} + t_{\text{min}}).$$

$t'_{\text{аі}} \text{ min}$, $t'_{\text{аі}} \text{ max}$ — мінімальна й максимальна температури ГП; визначають за формулами:

$$t'_{\text{аі}} \text{ min} = \frac{t''_{\text{Cmin}}}{1 + \left(\frac{F_{\text{ііâ}}}{F_{\text{аі}}} \right) \left(\frac{\alpha'_{\text{і}}}{\alpha'_{\text{аі}}} \right)};$$

$$t'_{\text{аі}} \text{ max} = \frac{t''_{\text{Cmax}}}{1 + \left(\frac{F_{\text{ііâ}}}{F_{\text{аі}}} \right) \left(\frac{\alpha_{\text{і}}}{\alpha_{\text{аі}}} \right) \left(\frac{m\lambda}{\alpha_{\text{і}} + m\lambda} \right)},$$

де t''_{Cmin} , t''_{Cmax} — мінімальна й максимальна температури стінки резервуара; $\alpha'_{\text{і}}$, $\alpha_{\text{і}}$ — коефіцієнти тепловіддачі від ППС ГП та поверхні палива для ночі та дня відповідно ($\alpha'_{\text{і}} = \alpha_{\text{і}} = 5,3 \hat{\text{A}}\hat{\text{o}}\hat{\text{I}}^2 \hat{\text{E}}$); $\alpha'_{\text{аі}}$, $\alpha_{\text{аі}}$ — коефіцієнти тепловіддачі від стінки резервуара і ППС ГП для ночі й дня відповідно, $\text{Вт}/\text{м}^2\text{К}$; m — показник температурного поля в поверхневому прошарку, м^{-1} ; λ — коефіцієнт теплопровідності палива, $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$; $F_{\text{ііâ}}$ — поверхня випаровування, м^2 ; $F_{\text{аі}}$ — площа поверхні стінок, які обмежують ГП (покрівля і бокова стінка), м^2 .

Показник температурного поля в поверхневому шарі розраховують за формулою:

$$m = \sqrt{\frac{\pi}{2a\tau_{\text{аі}}}},$$

де a — коефіцієнт теплопровідності палива, який визначається за табл. 2.2 залежно від густини й температури; $\tau_{\text{аі}}$ — тривалість дня, год.

Таблиця 2.2

КОЕФІЦІЄНТ ТЕМПЕРАТУРОПРОВІДНОСТІ ПАЛИВ, $10^{-6} \text{ м}^2/\text{год}$

Густина за 20 °С, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура навколишнього середовища, °С							
	Від -26 до -18	Від -18 до -10	Від -10 до -2	Від -2 до 6	Від 6 до 14	Від 14 до 22	Від 22 до 30	Від 30 до 38
650—700	75	471	468	461	459	456	450	443
700—750	431	429	422	419	416	409	401	398

Тривалість дня визначають за формулою

$$\tau_{\text{дн}} = 0,2 \arccos(-\operatorname{tg}\varphi \operatorname{tg}\delta),$$

де φ — географічна широта місця установки резервуара, ° (табл. 2.3).

Таблиця 3

ГЕОГРАФІЧНА ШИРОТА МІСТ УКРАЇНИ

Місто	Географічна широта, °	Зона
Алушта	44° 41'	Південна
Біла Церква	49° 47'	Північна
Бориспіль	50° 20'	Північна
Броди	50° 6'	Середня
Вінниця	49° 14'	Середня
Джанкой	45° 43'	Південна
Дніпропетровськ	48° 36'	Середня
Донецьк	48° 4'	Середня
Євпаторія	45° 11'	Південна
Житомир	50° 14'	Північна
Запоріжжя	47° 48'	Південна
Івано-Франківськ	48° 58'	Середня
Ізмаїл	45° 22'	Південна
Керч	45° 24'	Південна

Закінчення табл. 2.3

Місто	Географічна широта, °	Зона
Київ	50° 24'	Північна
Кіровоград	48° 31'	Середня
Кременчук	49° 4'	Середня
Кривий Ріг	47° 56'	Середня

Луганськ	48° 32'	Середня
Львів	49° 49'	Середня
Луцьк	50° 45'	Північна
Маріуполь	47° 2'	Південна
Мелітополь	46° 50'	Південна
Миколаїв	46° 58'	Південна
Одеса	46° 29'	Південна
Полтава	49° 36'	Середня
Рівне	50° 35'	Північна
Сімферополь	45° 1'	Південна
Севастополь	44° 35'	Південна
Суми	50° 48'	Північна
Тернопіль	49° 34'	Середня
Ужгород	48° 38'	Середня
Умань	48° 46'	Середня
Феодосія	45° 2'	Південна
Харків	49° 52'	Середня
Херсон	46° 42'	Південна
Черкаси	49° 25'	Північна
Чернігів	51° 29'	Північна
Чернівці	48° 16'	Середня
Ялта	44° 30'	Південна

δ — розрахункове сонячне схилення, град. (вибирається за табл. 2.4).

Таблиця 2.4

РОЗРАХУНКОВЕ СОНЯЧНЕ СХИЛЕННЯ ПРОТЯГОМ РОКУ

Дата	Сонячне схилення δ , °C
Січень	-25
Лютий	-17

Дата	Сонячне схилення δ , °C
Липень	23
Серпень	18

Березень	-9
Квітень	2
Травень	14
Червень	22

Вересень	8
Жовтень	-3
Листопад	-15
Грудень	-22

Поверхню випаровування, m^2 , знаходять за формулою:

$$F_{i\dot{a}} = \frac{\pi D_{\dot{o}}^2}{4},$$

де D_p — діаметр резервуара, м.

Площа поверхні стінок, які обмежують ГП:

$$F_{\dot{a}i} = F_{\dot{n}\dot{a}\dot{a}} + \pi \cdot D_{\dot{o}} (\dot{I}_{\dot{o}} - \dot{I}_{i\dot{a}\dot{e}}),$$

де $F_{\dot{n}\dot{a}\dot{a}}$ — поверхня сферичного або конічного сегмента, m^2 відповідно

$$F_{\dot{n}\dot{a}\dot{a}} = \pi D_p h, \quad F_{\dot{n}\dot{a}\dot{a}} = \pi l \frac{D_p}{2},$$

де $\dot{I}_{\dot{o}}$ — висота циліндричної частини резервуара, м; $\dot{I}_{i\dot{a}\dot{e}}$ — висота наливу палива в резервуарі, м.

Коефіцієнт теплопровідності палива:

$$\lambda = \frac{117,7}{\rho_{15}} (1 - 0,0008437 t_i),$$

де ρ_{15} — густина палива при температурі 15 °С;

$$\rho_{15} = \rho_4^{20} + 5\gamma,$$

де ρ_4^{20} — густина палива при 20 °С; γ — середня температурна поправка густини (табл. 2.5).

Таблиця 2.5

СЕРЕДНІ ТЕМПЕРАТУРНІ ПОПРАВКИ ДЛЯ ПАЛИВА

Густина, kg/m^3	Температурна поправка γ на 1 °С
690—699,9	0,000910
700—709,9	0,000897
710—719,9	0,000884

720—729,9	0,000870
730—739,9	0,000857
740—749,9	0,000844
750—759,9	0,000831
760—769,9	0,000818
770—779,9	0,000805

Мінімальну й максимальну температури стінки резервуара визначають за формулами:

$$t''_{N\min} = \frac{\alpha'_{ca} (t_{\hat{e}\hat{a}} - t_i)}{\alpha'_{ca} + \alpha'_{ni} + \alpha'_{oi} \left(\frac{F_{i\hat{a}}}{F_{ai}} \right)} \quad \text{і} \quad t''_{N\max} = \frac{q + \alpha_{na} (t_{\hat{e}\hat{a}} - t_i)}{\alpha_{na} + \alpha_{ni} + \alpha_{oi} \left(\frac{F_{i\hat{a}}}{F_{ai}} \right)},$$

де α'_{na} , α_{na} — коефіцієнти тепловіддачі від стінки в атмосферу для ночі й дня відповідно, Вт/м² · К; α'_{ni} , α_{ni} — зведені коефіцієнти тепловіддачі від стінки до палива для ночі та дня відповідно; α'_{oi} , α_{oi} — коефіцієнти тепловіддачі від стінки резервуара до палива через ГП для ночі і дня відповідно; q — питома кількість тепла, яку отримує 1 м² поверхні ГП резервуара опівдні внаслідок сонячної радіації протягом однієї год, Вт/м²,

$$q = \varepsilon \left(\frac{F_o}{F_{ai}} \right) I_o,$$

де ε — коефіцієнт, що характеризує відбивну здатність стінок резервуара (табл. 2.6);

Таблиця 2.6

Покриття стінок резервуару	Відбивна здатність стінок резервуара
Біле	0,9
Світло-кремове	0,885

Ясно-зелене	0,785
Алюмінієве	0,65
Ясно-сіре	0,57
Сіре	0,47
Незабарвлене	0,1

I_o — інтенсивність сонячної радіації, Вт/м²; F_o — площа проєкцій стінок ГП резервуара на площину, нормальну до напрямку сонячних променів для вертикальних циліндричних резервуарів з конічною покрівлею (або сферичною з малою стрілою підйому),

$$F_o = F_{\hat{a}} \sin(\varphi - \delta) + F_{i\hat{a}} \cos(\varphi - \delta),$$

для сферичної покрівлі

$$F_o = F_{\hat{a}} \sin^2(\varphi - \delta) + F_{i\hat{a}} \cos^2(\varphi - \delta),$$

де $F_{\hat{a}}$ — площа проєкції поверхні стінок, які обмежують ГП резервуара на вертикальну площину,

$$F_{\hat{a}} = \pi D_{\hat{o}} (\dot{I}_{\hat{o}} - \dot{I}_{i\hat{a}e}) + F_{\hat{n}\hat{a}\hat{a}}.$$

Коефіцієнти тепловіддачі від стінки резервуара в атмосферу вночі і вдень ($\alpha'_{\hat{n}\hat{a}}$, $\alpha_{\hat{n}\hat{a}}$) являють собою суму коефіцієнтів з урахуванням тепловіддачі конвекцією та випромінюванням:

$$\alpha'_{\hat{n}\hat{a}} = \alpha'_{\hat{a}e} + \alpha'_{\hat{a}e}; \quad \alpha_{\hat{n}\hat{a}} = \alpha_{\hat{a}e} + \alpha_{\hat{a}e}.$$

Коефіцієнт тепловіддачі від стінки резервуара в атмосферу з урахуванням тепловіддачі конвекцією випромінюванням знаходять за табл. 2.7.

Таблиця 2.7

КОЕФІЦІЄНТИ ТЕПЛОВІДДАЧІ ВІД СТІНКИ РЕЗЕРВУАРА В АТМОСФЕРУ З УРАХУВАННЯМ ТЕПЛОВІДДАЧІ КОНВЕКЦІЄЮ ТА ВИПРОМІНЮВАННЯМ

Питома кількість тепла, Вт/м ²	$\alpha'_{\hat{a}e}$	$\alpha_{\hat{a}e}$	$\alpha'_{\hat{a}w}$	$\alpha_{\hat{a}w}$
100	3,8	3,4	2,0	3,7

200	4,6	4,0	2,2	4,3
300	5,0	4,4	2,3	4,9
400	5,3	4,8	2,4	5,2
500	5,7	5,0	2,5	5,5
600	6,0	5,2	2,6	5,7

* На підставі аналізу науково-технічної літератури можна прийняти припущення, що $\alpha'_{ae} \sim 0,45\alpha_{ae}$, $\alpha'_{av} \sim 0,75\alpha_{av}$, $\alpha'_{ai} \sim 0,9\alpha_{ai}$, $\alpha'_{oi} \sim 0,75\alpha_{oi}$.

Зведені коефіцієнти тепловіддачі від стінки до нафтопродукту визначають за формулами:

$$\alpha'_{ni} = \frac{\alpha'_i \frac{F_{iia}}{F_{ai}}}{1 + \left(\frac{\alpha'_i}{\alpha'_{ai}} \right) \left(\frac{F_{iia}}{F_{ai}} \right)}; \quad \alpha_{ni} = \frac{\alpha_i}{\frac{\alpha_i}{\alpha_{ai}} + \frac{\alpha_i + m\lambda}{m\lambda \frac{F_{iia}}{F_{ai}}}}$$

Інтенсивність сонячної радіації на площину, нормальну до напрямку сонячних променів опівдні, визначають за формулою Кастрова—Савинова:

$$I_o = \frac{1354}{1 + \left(\frac{1 - \gamma}{\gamma \cos(\varphi - \delta)} \right)},$$

де γ — коефіцієнт прозорості атмосфери (табл. 2.8)

Таблиця 2.8

Погода	Коефіцієнт прозорості атмосфери
Безхмарно	0,8
Середня хмарність	0,75
Повна хмарність	0,65

Мінімальний парціальний тиск в ГП резервуара визначають при $t = t_{ai \min}$ за формулою:

$$P_{\min} = P_s \cdot 10^{\frac{4,6 - \frac{1430}{273,15+t}}{10}}$$

де t — температура, °C; $V_i = \frac{\pi D_p^2}{4} \dot{I}_{i\ddot{e}}$ — об'єм палива в резервуарі;

P_s — тиск насиченої пари палива при 38 °C, Па; $V_{гп}$ — об'єм ГП.

Максимальний парціальний тиск в ГП резервуара розраховується за формулою К. В. Єлшина:

$$P_{\max} = P_{\tau} + P_{\min},$$

де P_{τ} — погодинне зростання парціального тиску в ГП, Па; τ — тривалість видиху, год.

Погодинне зростання парціального тиску в ГП визначають за формулою

$$P_{\tau} = \frac{17,2R_i \theta^{1,25}}{T_{i.i}^{0,25} D_p H^{0,25}},$$

де θ — середній температурний напір (визначається за допомогою табл. 2.9); $\dot{O}_{i.i}$ — середня температура поверхні палива ($\dot{O}_{i.i} = 273,15 + t_i$); H — висота ГП, м.

Таблиця 2.9

СЕРЕДНІЙ ТЕМПЕРАТУРНИЙ НАПІР

($\varphi - \delta$), °C	θ , °C	($\varphi - \delta$), °C	θ , °C
10	5,6	50	7,7
15	6,4	55	7,6
20	6,9	60	7,2
25	7,3	65	6,7
30	7,6	70	5,9
35	7,8	75	5,2
40	7,9	80	4,9
45	7,8		

Висоту ГП розраховують за формулою

$$\dot{I} = \dot{I}_{\dot{a}} + H_{i\ddot{e}} - \dot{I}_{i\ddot{e}},$$

де $\dot{I}_{\dot{a}}$ — висота вертикальної частини резервуара, м; $\dot{I}_{i\ddot{e}}$ — висота покрівлі.

Тривалість видиху $\tau = 0,5\tau_{\dot{a}\dot{i}} + 3$.

Об'єм ГП резервуара розраховують, враховуючи, що цей об'єм дорівнює різниці між сумою об'єму циліндричної частини та сферичного (або конічного) сегмента та об'єму продукту.

Таким чином, об'єм ГП вертикальних резервуарів з конічною покрівлею

$$V_{\text{вi}} = (V_{\text{ц}} + V_{\text{к}}) - V_{\text{i}} = \left(\frac{\pi D_{\text{p}}^2}{4} \right) (H_{\text{ц}} - H_{\text{i}}) + \left(\frac{\pi D_{\text{p}}^2 h_{\text{i}}}{12} \right),$$

де R — радіус резервуара, м; $V_{\text{ц}}$ — об'єм циліндричної частини; $V_{\text{к}}$ — об'єм конічної частини.

Для вертикальних резервуарів із сферичною покрівлею

$$V_{\text{вi}} = (V_{\text{с}} + V_{\text{н}}) - V_{\text{i}},$$

тобто

$$V_{\text{вi}} = \left(\frac{\pi D_{\text{p}}^2}{4} \right) (H_{\text{с}} - H_{\text{i}}) + \left(\frac{\pi h_{\text{i}}^2}{3} \right) \left(\frac{3D_{\text{с}} - h_{\text{i}}}{2} \right).$$

Методика розрахунку втрат від «великих дихань»

В умовах наповнення резервуарів запропоновано обчислювати втрати від великих дихань резервуарів за формулою:

$$G = V_{\text{i}} - (V_{\text{д}} - V_{\text{с}}) \left[\frac{(P_{\text{д}} + P_{\text{е}}) - P_{\text{л}}}{(P_{\text{д}} + P_{\text{е}}) - P_{\text{с}}} \right] \frac{P_{\text{с}}}{P_{\text{д}} + P_{\text{е}}} \rho,$$

де $V_{\text{нап}}$ — об'єм палива, що закачується, м³; $V_{\text{рез}}$ — об'єм резервуару, м³; $V_{\text{зал}}$ — об'єм залишку палива в резервуарі, м³; $P_{\text{Г}}$ — абсолютний тиск у ГП після наповнення, Па; $P_{\text{атм}}$ — атмосферний тиск, Па; ρ — густина пари палива, кг/м³; $P_{\text{кл}}$ — тиск дихального клапану, Па; $P_{\text{с}}$ — середній розрахунковий парціальний тиск пари нафтопродукту за температури навколишнього середовища:

$$P_{\text{с}} = P_{\text{с}} \cdot 10^{\frac{4,6 - \frac{1430}{273,15 + T_{\text{с}}}}{10}}.$$

Під час розрахунку густини пари нафтопродукту ρ використовуємо формулу:

$$\rho = \frac{M}{22,4} \frac{0,0075 D_{\text{л}}}{760} \frac{273}{T_{\text{с}}},$$

де $T_{\text{с}}$ — температура палива; $P_{\text{Г}}$ — абсолютний тиск у ГП резервуару до наповнення, Па; M — молярна маса нафтопродукту.

Абсолютний тиск $P_{\text{Г}}$ в ГП до заповнення вдень приймається рівним атмосферному $P_{\text{атм}}$, вночі — різниці значень атмосферного тиску й тиску, на який відрегульовано клапан вакууму «дихального» клапана резервуару:

$$P_{1Г} = P_{\text{атм}} - P_{\text{к.в.}}$$

Вважаємо, що температура палива $T_{\text{п}}$ дорівнює температурі навколишнього середовища $T_{\text{атм}}$, за якої відбувається наповнення.

Методика розрахунку втрат під час заповнення транспортних ємностей.

Такі втрати визначають за формулою:

$$G = kV_{\text{с\`а\`е}} \left(\frac{P_s'}{P_{\text{атм}}} \right) \rho,$$

де $V_{\text{зак}}$ — об'єм палива, що закачали в цистерну, м³; k — коефіцієнт, який характеризує умови наповнення; P_s' — тиск насиченої пари палива при температурі палива, Па; $P_{\text{атм}}$ — абсолютний тиск в ГП цистерні, Па; ρ — густина пари палива в цистерні, кг/м³.

Коефіцієнт k характеризує умови наливу: ступінь насиченості ППС, що витискається з цистерни під час наповнення; підвищення об'єму ППС, який витискається внаслідок її насичення в процесі наливу.

Для обчислення коефіцієнту k використовують такі формули:

а) при наливанні нижнім способом або верхнім герметизованим способом під шар нафтопродукту

$$k = 0,85a \sqrt{\frac{\tau}{60}},$$

де τ — тривалість заповнення ємності, хв; a — числове значення, при висоті цистерни $H_{\text{ц}} \leq 1$ м $a = 1$, при $H_{\text{ц}} \geq 1$ м $a = \frac{1}{H_{\text{в}}}$;

б) при наливанні відкритим негерметизованим способом

$$k = \left(0,7 + \left(\frac{\tau}{60} \right)^{0,33} \right)^{-1}.$$

На сьогодні в експлуатації перебувають цистерни об'ємом від 3,5 до 80 м³, і їх висота (для цистерн з круглим перетином діаметр) $H_{\text{ц}}$ коливається в межах від 1,15 до 3 м залежно від місткості. Тому при

розрахунку коефіцієнта k приймаємо, що $a = \frac{1}{H_{\text{в}}}$.

Тиск насиченої пари палива й молярну масу палива в цистерні розраховують за раніше наведеними формулами, а густину пари — вважаючи, що абсолютний тиск у цистерні резервуару дорівнює атмосферному, тому що в цистернах надлишковий тиск не підтримується:

$$P_s^t = D_s^{38} \cdot 10^{\frac{4,6 - \frac{1430}{273,15 + \dot{Q}_{\text{аіі}}}}{}} ,$$

$$\rho = \frac{\dot{I}}{22,4} \frac{0,0075 D_{\text{аіі}}}{760} \frac{273}{\dot{Q}_i} .$$

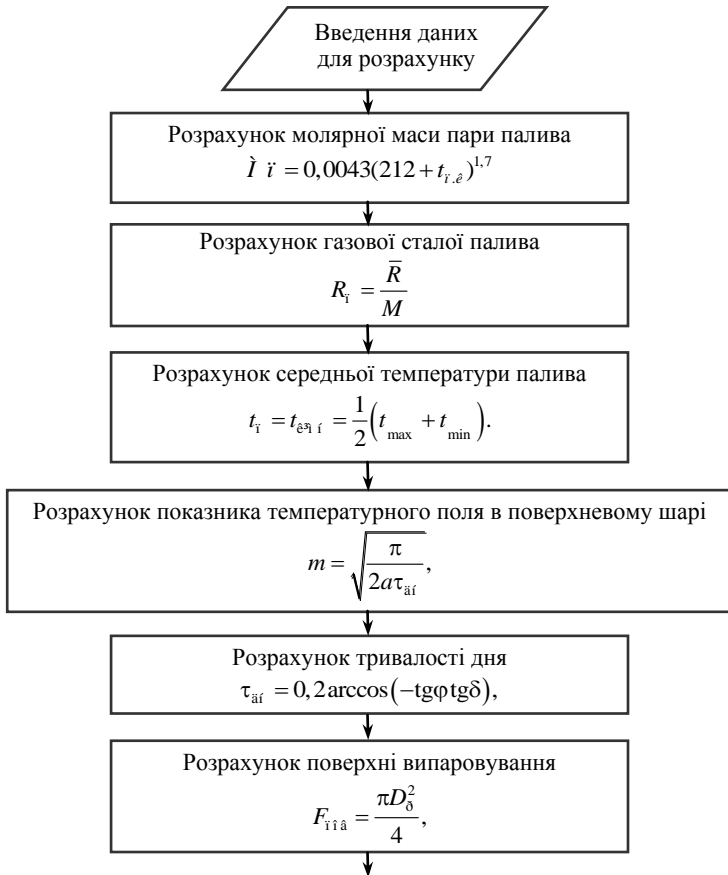


Рис. 2.10. Алгоритм програми розрахунку фактичних втрат бензинів від випаровування (див. також с. 80 і 81)

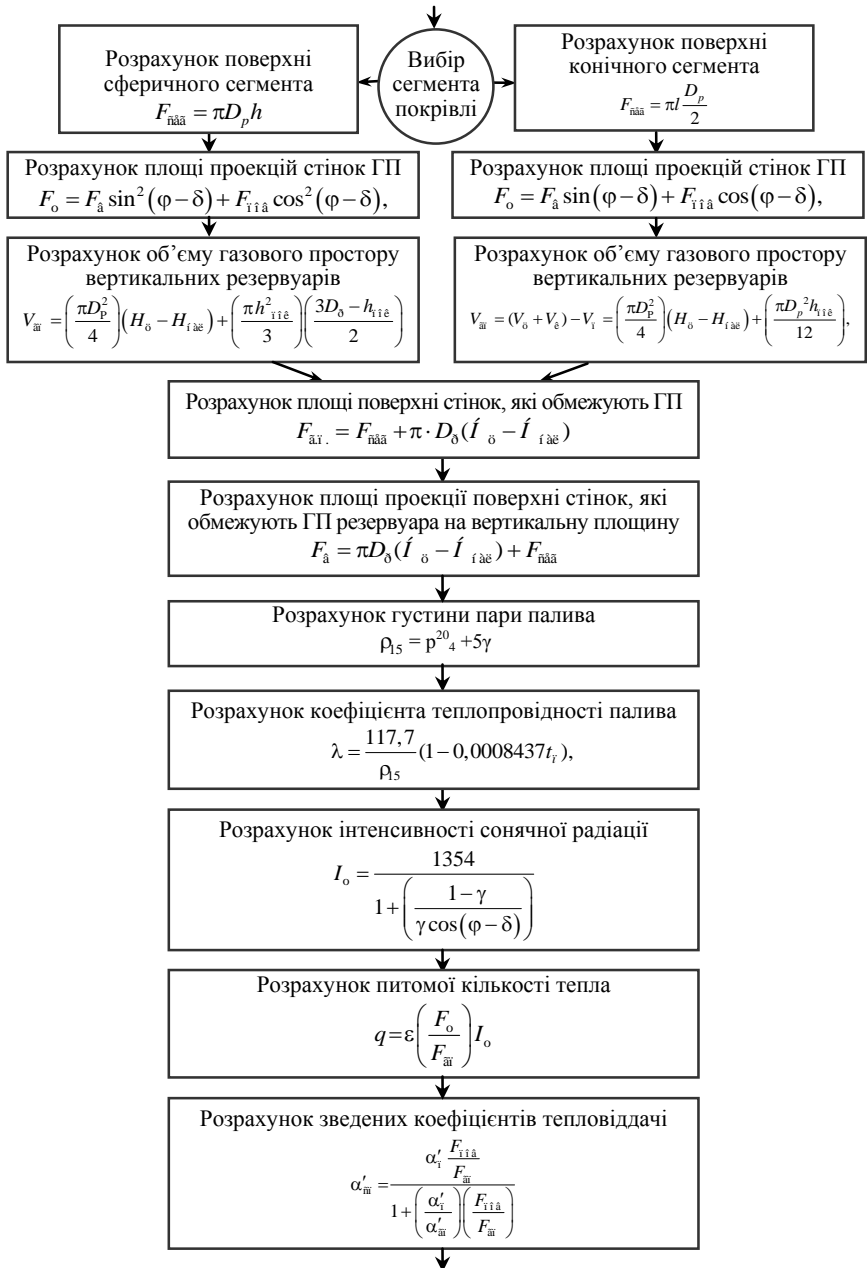


Рис. 2.10. Продовження

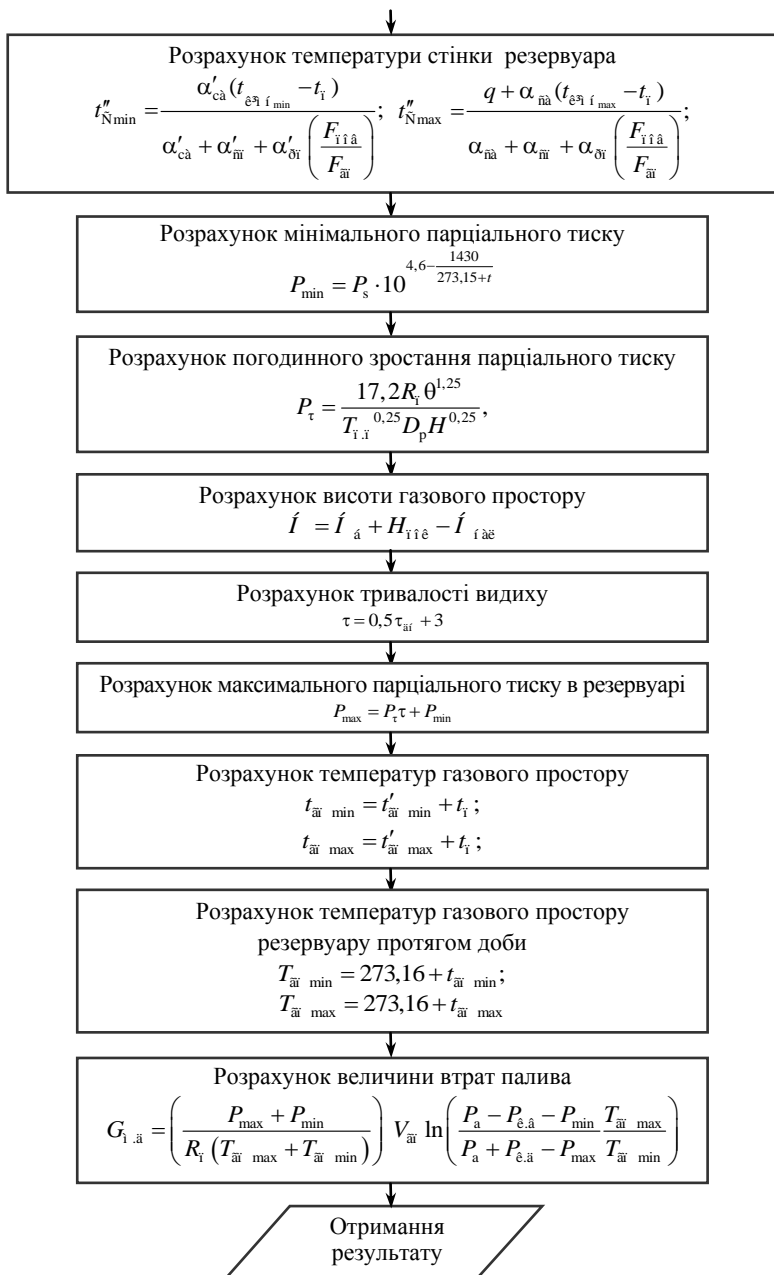


Рис. 2.10. Закінчення

Порядок виконання розрахунків

Обчислення втрат від малих «дихань»:

1. Розрахунок молярної маси пари палива.
2. Розрахунок газової сталої пари палива.
3. Розрахунок середньої температури палива.
4. Розрахунок показника температурного поля в поверхневому шарі.
5. Розрахунок тривалості дня.
6. Розрахунок поверхні випаровування.
7. Вибір сегмента покрівлі й розрахунок поверхні першого.
8. Розрахунок площі проєкцій стінок ГП.
9. Розрахунок об'єму газового простору вертикальних резервуарів.
10. Розрахунок площі поверхні стінок, які обмежують ГП.
11. Розрахунок площі проєкції поверхні стінок, які обмежують ГП резервуара на вертикальну площину.
12. Розрахунок густини пари палива.
13. Розрахунок коефіцієнту теплопровідності палива.
14. Розрахунок інтенсивності сонячної радіації.
15. Розрахунок питомої кількості тепла.
16. Розрахунок зведених коефіцієнтів тепловіддачі.
17. Розрахунок температури стінки резервуара.
18. Розрахунок коефіцієнтів тепловіддачі.
19. Розрахунок мінімального парціального тиску.
20. Розрахунок погодинного зростання парціального тиску.
21. Розрахунок висоти газового простору.
22. Розрахунок тривалості видиху.
23. Розрахунок максимального парціального тиску в резервуарі.
24. Розрахунок температур газового простору.
25. Розрахунок температур газового простору резервуару протягом доби.
26. Розрахунок величини втрат палива.

Обчислення втрат від «великих дихань»:

1. Розрахунок молярної маси пари палива.
2. Розрахунок середнього розрахункового тиску.
3. Розрахунок густини.
4. Розрахунок абсолютного тиску в газовому просторі.
5. Розрахунок величини втрат палива.

Обчислення втрат під час заповнення транспортних ємкостей:

1. Розрахунок коефіцієнта a .
2. Розрахунок коефіцієнта k .
3. Розрахунок тиску насиченої пари.
4. Розрахунок густини.

Дані, що необхідні для розрахунку:

— втрат від малих «дихань»: місцезнаходження нафтобази, тип резервуару, його фарбування й тип дихального клапану, об'єм палива в резервуарі; вид палива, його тиск насиченої пари, густина та температура початку кипіння; пора року й мінімальна та максимальна температура протягом доби, атмосферний тиск;

— втрат від великих «дихань»: тип резервуару й тип дихального клапану, об'єм палива в резервуарі, об'єм закачування; тиск насиченої пари палива та температура початку кипіння, температура навколишнього середовища при закачуванні палива й атмосферний тиск;

— втрат під час заповнення транспортних ємностей: об'єм палива в цистерні, об'єм закачування та об'єм цистерни; висота цистерни та тривалість заповнення; тиск насиченої пари палива і температура початку кипіння, температура навколишнього середовища під час закачування палива та атмосферний тиск.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- причини втрат від «великих» і «малих дихань»;
- класифікація методів запобігання втрат від випаровування.

ДОМАШНЯ РОБОТА

Метою виконання домашнього завдання є навчання студентів самостійно працювати з навчальною, науково-технічною, статистичною та нормативно-технічною літературою для вивчення, розкриття та засвоєння матеріалу з проблем видобутку, транспорту, зберігання, контролю якості та безпосереднього використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин.

Сутність домашнього завдання полягає у попередній підготовці студента до курсового проектування.

Пояснювальна записка (обсягом 10—20 стор.) оформлюється відповідно до вимог ГОСТ 2.104, ГОСТ 2.105, ГОСТ 7.32. Одиниці вимірювання повинні бути наведені в системі СІ відповідно до вимог ГОСТ 8.417 і ГОСТ 16263.

Теми домашнього завдання

1. Нафтогазотранспортна система України.
2. Нафтопереробна галузь України.
3. Сучасні технологічні процеси переробки нафти.
4. Корозія металів і методи боротьби з нею.
5. Теплові двигуни та класифікація палив.
6. Вуглець і водень як основні компоненти паливно-мастильних матеріалів.
7. Фізична стабільність палива.
8. Методи підвищення фізичної стабільності палива.
9. Альтернативні джерела енергії для двигунів повітряних кораблів та автотранспортних засобів.
10. Класифікація втрат паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин.
11. Невідновлювальні втрати палива від випаровування в умовах зберігання та наповнення резервуарів. Методи й засоби запобігання втратам палива від випаровування.
12. Невідновлювальні втрати палива від випаровування під час зберігання, підготовки, переробки, зберігання та транспортування.
13. Невідновлювальні втрати палива від випаровування під час заправки транспортних засобів.
14. Втрати палива від випаровування в умовах польоту літака. Методи й засоби запобігання цим втратам.
15. Невідновлювальні втрати авіаційного палива. Класифікація. Методи економії та раціонального використання палива.
16. Оптичні властивості палива.
17. Біологічна стабільність палива. Методи поліпшення біологічної стабільності палива.
18. Компонентний склад автомобільних та авіаційних бензинів. Характеристика хімічного та групового складу палива.
19. Обґрунтування критеріїв взаємозаміни реактивного палива різних країн-виробників.
20. Обґрунтування критеріїв взаємозаміни авто- та авіабензинів різних країн-виробників.
21. Обґрунтування критеріїв взаємозаміни дизельних палив різних країн-виробників.
22. Енергетичні властивості палива.
23. Хімія та фізика горіння палива.
24. Механізм горіння. Фактори, що впливають на процес горіння.
25. Охолоджувальні та реологічні властивості палива.
26. Класифікація нафтопродуктів. Класифікація палива, мастильних матеріалів, технічних рідин, присадок і добавок.

27. Асортимент, номенклатура паливно-мастильних матеріалів для наземної техніки. Асортимент, номенклатура паливно-мастильних матеріалів для повітряних кораблів.
28. Міжнародна класифікація масел. Асортимент та номенклатура. Відповідність зарубіжних та вітчизняних класифікацій масел.
29. Чистота паливно-мастильних матеріалів та надійність роботи машин і механізмів.
30. Вплив смолоподібних речовин на якість паливно-мастильних матеріалів.
31. Корозійність паливно-мастильних матеріалів.
32. Воднева енергетика. Паливні елементи.
33. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів методами відстоювання.
34. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом застосування центрифуг.
35. Забезпечення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом застосування сорбційних матеріалів.
36. Забезпечення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом застосування фільтраційних матеріалів.
37. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів хімічними методами.
38. Регенерація відпрацьованих масел.
39. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом змішування компонентів.
40. Фізико-хімічні властивості рослинних масел.
41. Одержання альтернативних моторних палив із вугілля.
42. Реформульовані бензини.
43. Оптимізація вимог до якості палива для реактивних двигунів.
44. Фізико-хімічні основи раціонального використання паливно-мастильних матеріалів. Обліково-розрахункові операції на підприємствах нафтопродуктозабезпечення.
45. Класифікація, асортимент, номенклатура присадок до палив. Фізико-хімічні основи застосування.
46. Класифікація, асортимент, номенклатура присадок до масел. Фізико-хімічні основи застосування.
47. Біорозчеплення моторних масел.
48. Енергоощадний потенціал фулеренів.
49. Теплові двигуни та класифікація палив.
50. Сірка та її сполуки в складі моторних палив. Вплив на експлуатаційні властивості.

Мь дуль 3

Система допуску паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин до серійного виробництва і використання

Лабораторна робота № 1

ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКІСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАСЕЛ

Мета роботи: вивчення в'язкості масел у широкому діапазоні температур.

Об'єкти дослідження: моторні й авіаційні масла.

Загальні теоретичні відомості

В'язкість масел є одним із головних показників їх якості. Від неї залежать надійність роботи й спрацювання деталей, втрати потужності на тертя, легкість запуску двигуна, а також прокачування масла по системі змащування.

Для моторних і трансмісійних масел характер зміни в'язкості із зміною їхньої температури має особливе значення. Це пояснюється тим, що температура масла під час експлуатації двигунів не залишається постійною. Найбільш низькою вона буває під час запуску двигуна. У міру того, як двигун прогрівається, температура масла підвищується, досягаючи деякого граничного значення тоді, коли двигун повністю прогріється та вийде на робочий режим. І якщо при робочих температурах бажано мати досить високу в'язкість масла, щоб забезпечити рідинне тертя, то за температури запуску двигуна в'язкість має бути як можна меншою, щоб знизити обертовий момент, необхідний для прокручування вала двигуна й поліпшення прокачування масла маслопроводами.

Зменшення в'язкості масла з підвищенням температури — загальна закономірність. Однак ступінь зміни першої залежно від температури є характеристикою даного масла й залежить від його хімічного складу.

Методика виконання досліджень

Для визначення в'язкості масел за низьких температур (від $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче) у лабораторній роботі використовується віскозиметр ротаційного типу, а при температурах від кімнатної та вище — капілярного типу.

Ротаційний віскозиметр РВ-7 (рис. 3.1) складається з двох латунних коаксіальних циліндрів 2 і 3. На поверхні внутрішнього циліндра 2 нанесена шкала з ціною поділки 1 мм.

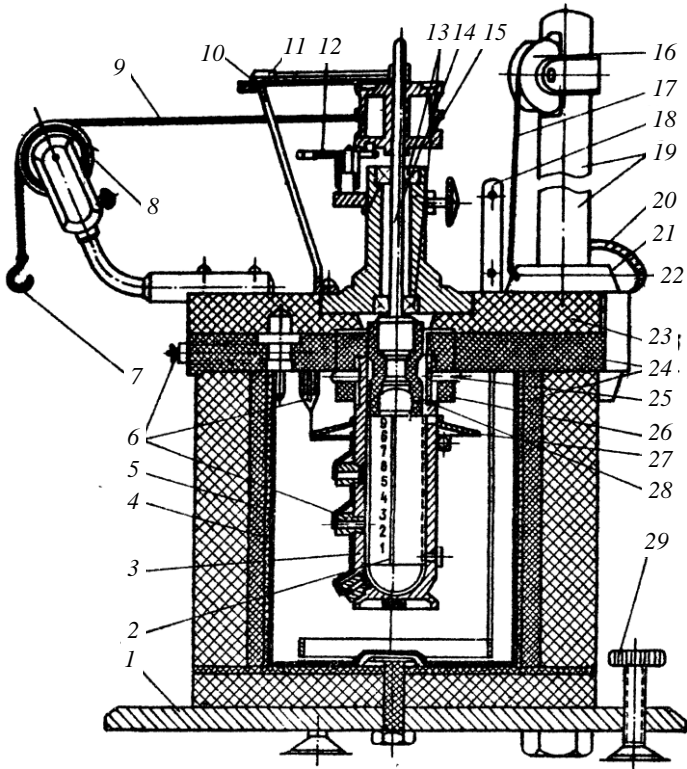


Рис. 3.1. Схема ротаційного віскозиметра РВ-7:

1 — підставка; 2 — циліндр внутрішній, що обертається; 3 — циліндр зовнішній нерухомий; 4 — посудина для термостатуючої рідини; 5 — термостат; 6 — термопари; 7 — гачок; 8 — блок; 9 — нитка; 10 — коло; 11 — стріла; 12 — гальмо; 13 — підшипники кулькові; 14 — вісь системи, що обертається; 15 — шків; 16 — блок; 17 — трос; 18 — мішалка; 19 — стійка; 20 — гвинт стопорний; 21 — муфта сталевна; 22 — гак; 23 — плита приладу основна; 24 — термоізоляція; 25 — штифи; 26 — муфта; 27 — відбивач; 28 — муфта термоізоляційна; 29 — установочний гвинт

Внутрішній циліндр 2 через термоізоляційну муфту 28 сполучений з віссю 14, спорядженою кульковими підшипниками 13. Напряму нарізки з'єднувальної термоізоляційної муфти протилежний напрямку обертання внутрішнього циліндра 2. На верхню частину циліндра 3 насаджена на гумову прокладку муфта, що запобігає попаданню охолоджуючої рідини в циліндр. На шків 15 намотуються шовкові нитки й перекидаються через блоки 8 (другий блок на рисунку умовно не показаний). До кінців ниток прикріплюються зважені гачки і чашечки для наважок (масу гачків і чашечок додають при розрахунках до маси наважок). При випробуваннях до кожного гачка підвищується однаковий вантаж. Гальмо 12 служить для зупинки й пуску системи приладу, що обертається. Циліндр 3 входить верхньою частиною у виточку муфти 26 і закріплюється штифтами 25. Циліндри віскозиметра суворо співвісні. Муфту 26 і плиту приладу 23 виготовляють із текстоліту. Циліндр 3 має ззовні плоску основу для того, щоб його можна було поставити, коли він вийнятий з муфти 26.

Термометр для вимірювання температури масла встановлюється в отвір, що знаходиться в плиті 23.

Деякі віскозиметри для вимірювання температури масла забезпечені трьома мідно-константановими термопарами 6, змонтованими в циліндрі 3.

Циліндри віскозиметра під час вимірювання вміщують у термостат 5. Останній являє собою латунну посудину, ізольовану азбестом 24. У латунну посудину наливають термостатуючу рідину (спирт, гас). Необхідна температура досягається попереднім охолодженням рідини для термостата або додаванням у неї шматочків твердої вуглекислоти через отвір у плиті 23. Рідина в термостаті переміщується мішалкою 18. Відбивач 27 служить запобіганню попадання рідини в зазор між циліндром 3 і муфтою 28.

Основна плита 23 віскозиметра за допомогою сталльної муфти 21 і гвинта 20 закріплюється на стійці 19. Для того, щоб зручно було підняти основну частину приладу, виймаючи її з термостата, до крюка 22 прив'язаний трос 17, перекинутий через блок 16 і забезпечений противагою (на рис. 3.1 не показано). Підставка приладу має три установочні гвинти 29.

Для проведення випробувань основну частину приладу підіймають із термостата і закріплюють на верхній частині стійки 19 гвинтом 20. Поворотом циліндра 3 відділяють його від текстолітової муфти 26. Циліндри ретельно промивають бензином і висушують, після чого в циліндр 3 наливають досліджуване масло в такій кількості, щоб рівень його був на позначці 3—8 см за шкалою, нанесеною на бічній поверхні внутрішнього циліндра.

Потім верхню частину циліндра 3 обережно вставляють у виточку муфти 26 і закріплюють шляхом повороту. Після цього циліндри віскозиметра опускають у термостат із рідиною і домагаються необхідного значення температури. Час витримки масла в охолоджуючій рідині 30 хв.

Підвісивши на крючки 7 невеликий початковий вантаж «для розгону» (5—10 г), відпускають гальмо 12. За допомогою секундоміра вимірюють час трьох обертів системи віскозиметра, що обертається, починаючи вимірювання після першого повного оберту. Час трьох обертів має бути не менший за 30 с. Якщо цей час виявляється значно меншим, то масу вантажу збільшують.

За результат випробування приймається середнє значення трьох послідовних вимірювань часу трьох обертів системи приладу при постійному вантажі G_1 . Потім випробування проводять при вантажі, що різниться від вантажу G_1 приблизно на 30 г. У разі великих значень вантажу різниця між G_1 і G_2 може бути збільшена до 100—500 г.

Під час виконання лабораторної роботи визначення в'язкості досліджуваного масла за різних температур може бути виконане без заміни масла в приладі. Для розрахунку динамічної в'язкості необхідно до випробування визначити силу тертя деталей приладу G_0 і сталу ротаційного віскозиметра.

Визначення сили тертя деталей приладу проводять після промивання циліндрів перед заливкою масла, для чого до гачків 7 підвішують вантаж масою 1 г (можливо і менший) і стежать за обертанням внутрішнього циліндра 2. Якщо протягом 1 хв не спостерігається обертання внутрішнього циліндра, масу вантажу збільшують на 0,5 г. Так повторюють доти, поки внутрішній циліндр не почне обертатися. Сила тертя деталей приладу дорівнює найменшій масі вантажу, що спричиняє обертання внутрішнього циліндра.

Сталу ротаційного віскозиметра визначають або за допомогою розрахунку, або експериментально шляхом випробування каліброваного масла.

Стала ротаційного віскозиметра

$$K = \frac{Rg}{8r_1^2 \left(\frac{r_1^2 r_2^2 h}{r_2^2 - r_1^2} + \frac{r_1^3 r_2^3}{r_2^3 r_1^3} \right)} = \frac{A}{Bh + C},$$

де R — радіус шківів 15, на якому намотана нитка, см; g — прискорення вільного падіння (981 см/с^2); r_1 — радіус внутрішнього циліндра 2, см; r_2 — радіус зовнішнього циліндра 3, см; h — висота рівня

досліджуваного масла, см; A, B, C — сталі (для віскозиметра) величини, що дорівнюють: $A = 3,155$; $B = 1$; $C = 1,155$.

Числові значення A, B, C наводяться в паспорті віскозиметра, а висота рівня досліджуваного масла визначається після випробування масла за шкалою на внутрішньому циліндрі. Для зручності перед початком роботи можна побудувати графік залежності сталої ротаційного віскозиметра K від висоти наливу рідини, обираючи її значення у діапазоні від 2 до 8. Визначивши в процесі випробувань висоту наливу масла в приладі, за графіком легко знайти значення K . Динамічну в'язкість досліджуваного масла за температури t (у Па · с) обчислюють за формулою

$$\eta_t = K \frac{G - G_0}{10N},$$

де K — стала ротаційного віскозиметра; $G = mg$ — сила, що обертає циліндр віскозиметра (сума двох вантажів, підвішених на обох гачках), г; G_0 — сила тертя деталей приладу, г; N — кількість обертів циліндра за одну секунду.

Визначивши динамічну в'язкість масел за температури мінус 10, мінус 5 і 0 °С, обчислюють кінематичну в'язкість за формулою:

$$\nu_t = \frac{\eta_t}{\rho_t},$$

де ρ_t — густина масла за тієї самої температури.

Для проведення дослідження може бути використаний віскозиметр типу ВПЖ-2 або Пінкевича. Під час роботи з цими приладами кінематичну в'язкість масел визначають за ГОСТ 33 за температури 20, 50, 80 і 100 °С.

На основі отриманих у лабораторній роботі даних необхідно зобразити графічно залежність кінематичної в'язкості масел від температури в діапазоні від мінус 10 до плюс 100 °С і оформлювати висновки.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- залежність в'язкості від температури;
- причини нормування в'язкості палив і масел.

Охарактеризувати:

- індекс в'язкості масел;
- асортимент авіаційних масел.

Лабораторна робота № 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ МАСЕЛ

Мета роботи: дослідження термоокиснювальної стабільності масел та її впливу на експлуатацію двигунів; дослідження залежності стабільності масла від температури, вмісту антиокиснювальної присадки та каталізатора.

Об'єкти дослідження: авіаційні масла та антиокиснювальні присадки.

Загальні теоретичні відомості

Масло в двигуні піддається впливу високих температур, каталітичному впливу різних металів, високим тискам, окиснювальній дії кисню повітря. Останній реагує з молекулами компонентів масла, що призводить до утворення нових продуктів — органічних кислот, смол, асфальтенів, карбенів, карбоїдів.

Накопичення продуктів окиснення в маслі призводить до зміни його зовнішнього вигляду, а також фізико-хімічних властивостей: масло темніє, в ньому з'являються нерозчинні осадки, збільшується його в'язкість, зростає кислотність та відповідно — корозійна агресивність.

Здатність масла протистояти окисненню при підвищених температурах називається термоокиснювальною стабільністю.

Використання масла з низькою термоокиснювальною стабільністю може призвести до серйозних порушень у роботі двигуна під час його експлуатації.

Окиснення масла є головною причиною, яка призводить до забруднення деталей двигуна та систем змащування різного роду вуглеводневими відкладеннями. Так, наприклад, у поршневому двигуні на бокових поверхнях поршня, циліндра, у поршневих канавках та на внутрішніх поверхнях стінок поршня, шатунах, шестернях відкладається міцно скріплена з поверхнею металу лакоподібна плівка товщиною від декількох десятків до 200—300 мкм. Через схожість із лаковими покриттями такі плівки називають лаковими відкладеннями або лаками. Зазначені відкладення сприяють перегріву двигуна та накопиченню нагару, закріплюючи його на металевій поверхні. У лаках збираються інтенсифікуючі зношування поверхонь тертя частки нагару, пилу. Накопичуючись у канавках поршневих кілець, ця маса призводить до втрати кільцем рухомості — його «пригорання»,

у зв'язку з чим порушується герметичність між циліндром та поршнем. На стінках картера, на фільтрах, у маслопроводах відкладаються чорні мазеподібні осади, які можуть порушити подачу масла до вузлів тертя.

У газотурбінних двигунах окиснення масла призводить до таких випадків забруднення двигуна:

- появи лакової плівки вздовж бігової доріжки підшипників;
- забивання елементів масляних фільтрів відкачувальних магістралей;
- відкладення осаду на підшипниках турбін у вигляді «бахроми»;
- появи відкладень у трубопроводах, канавках і жиклерах маслоподаючих форсунок.

Тому однією з важливіших вимог, що ставляться до масел, є висока термоокиснювальна стабільність.

Виходячи з вимог до термоокисної стабільності масел, встановлюють граничну температуру його працездатності та час стабільної роботи. Щоб збільшити термін служби двигуна та строк роботи масла у двигуні, потрібно перш за все уповільнити окиснення масла.

Здатність масел окиснюватись, засмолюватись залежить від багатьох факторів, найважливішими є такі: хімічний склад масла; температурні вимоги; термін окиснення; каталітична дія металів та продуктів окиснення; присутність води та механічних домішок.

Різні типи вуглеводнів, які є у маслі, дають різні за хімічним складом та фізичними властивостями кінцеві продукти окиснення. Так, парафінові та нафтеніві вуглеводні утворюють розчинні у маслі сполуки (кислоти, смоли, оксикислоти), ароматичні, нерозчинні в маслі, смолисто-асфальтові речовини (асфальтени, карбени, карбоїди). Таким чином, добре очищені від ароматичних речовин, масла схильні до збільшення в'язкості та кислотності, але в тяжких умовах роботи двигуна дають малу кількість відкладень. Найбільшу стійкість до окиснення мають вуглеводні нормальної будови, що не мають бічних ланцюгів. Більш того, продукти окиснення таких вуглеводнів — фенольні сполуки — мають властивість обривати ланцюгову реакцію окиснення, тобто запобігають окисненню інших вуглеводнів. На цій властивості заснований метод підсилювання антиокисних властивостей масел — штучного введення в них речовин фенольного характеру (наприклад, іонола).

Проміжні продукти, що утворюються в процесі окиснення масла, можуть як прискорювати, так і гальмувати подальші окиснюючі та полімеризаційні процеси. Деякі з вуглеводневих компонентів масел є природними антиокисниками. Перекисні сполуки прискорюють окиснення вуглеводнів масла.

Одним із найважливіших способів покращення термоокиснювальної стабільності масел є використання різних антиокисних та мийних присадок.

Як антиокисні використовують присадки, що руйнують гідропероксиди, а також присадки, що зв'язують вільні активні радикали. Антиокиснювальний ефект спостерігається і тоді, коли присадка пасивує каталізатори окиснення — метали. У цьому випадку разом з антиокиснювальною функцією вона виконує також функцію антикорозійну, бо утворює плівки на метали, які захищають його від корозії. Як антиокиснювальні присадки використовують хімічні сполуки амінного, фенольного характеру, а також такі, які вміщують сірку, фосфор та ін. До них належать, наприклад, параоксидифеніламін — $C_6H_5NHC_6H_5OH$; іонол — $CH_3C_6H_2OH(C_4H_9)_2$, трибутилфосфіт — $(C_4H_9O)_3P$, присадки ДФ-1 (розчин диалкілдитіофосфата барія у веретенному маслі), ДФ-11 (розчин диалкілдитіофосфата цинку у веретенному маслі) та ін.

Практичне використання знаходять також мийні присадки. Назва «мийні» надана присадкам тому, що під час використання масел, які їх вміщують, деталі двигунів стають чистими, ніби помитими. Але ці присадки не вилучають уже утворених відкладень, а тільки запобігають їх відкладенню на деталях двигуна.

Найбільш широко використовуються багатофункціональні зразки, які покращують мийні, антиокисні, протикорозійні, протизносні та інші властивості масел.

Методика виконання дослідження

Для визначення термоокиснювальної стабільності масла у дві склянки місткістю 50 мл налейте по 20 г масла МК-8, в одну з них помістіть дві зачищені пластинки: із міді та заліза. У третю склянку налейте 20 г масла МК-8 та додайте 0,6 % іонола. Склянки з пробамі масла розташуйте в гніздах приладу ЛСАРТ та окиснюйте протягом 3 год при температурі 200 °С. Після цього визначте кислотне число свіжого масла та трьох зразків окисненого масла. Про стабільність масла судять за зміною його кислотного числа в процесі окиснення.

Поки перебігає процес окиснення масла в приладі ЛСАРТ, необхідно провести дослідження лакоутворюючих властивостей масла. Для цього на нагрітій до температури 250 °С сталевий диск установлюють чотири випаровувачі, якими є сталеві тарілочки діаметром 22 мм з 0,04 г масла в кожному з них та включають секундомір. Коли колір масла почне змінюватись, тобто воно буде окиснюватись, один випаровувач знімають. У подальшому через кожні 5 хв знімають по одному й останні випаровувачі.

При нагріванні масла частина його випаровується, а частина, що залишилася (яка називається робочою фракцією), перетворюється на лак не одразу. У міру подальшого нагрівання на випаровувачі все менше залишається робочої фракції та все більше утворюється лаку.

Зняті випаровувачі зважують, робочу фракцію екстрагують петролейним ефіром, а випаровувачі знову зважують. Таким чином визначають кількість робочої фракції та утвореного лаку на випаровувачах у відсотках до навіски масла. На підставі отриманих даних будують графік залежності зміни робочої фракції та лаку від часу витримки випаровувача на нагрітому диску (рис. 3.2).

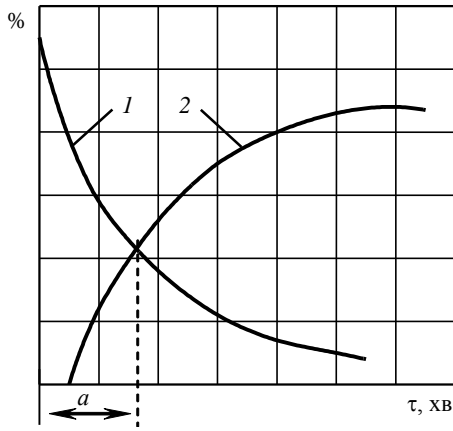


Рис. 3.2. Визначення термоокиснювальної стабільності за перетином кривих:
1 — робоча фракція; 2 — лак

Криві робочої фракції та лаку перетинаються. У точці перетину кривих кількість робочої фракції та лаку на випаровувачі знаходяться в рівновазі, тобто у співвідношенні 1 : 1. Час утворення на випаровувачах лакового залишку з рівних кількостей робочої фракції та лаку може бути показником термоокисної стабільності масла a .

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- кінетику окиснення різних вуглеводнів, які входять до складу масел;
- механізм дії антиокислювальних присадок;
- номенклатуру антиокиснювальних присадок, що додають до складу масел.

Лабораторна робота № 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПІНОУТВОРЮЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ МАСЕЛ

Мета роботи: дослідження схильності до піноутворення різних зразків масел та рідин для гідросистем.

Об'єкти дослідження: масла марок МК-8, МС-20, рідини для гідросистем АМГ-10; рідина АМГ-10 з добавкою 0,01 % води; рідина АМГ-10 з добавкою 0,01 % ПМС-200А.

Загальні теоретичні відомості

Розчинення повітря в маслах, так само як і в інших нафтопродуктах, дуже мале. Якщо масло енергійно змішується з повітрям, наприклад, при роботі у двигунах, то можуть виникнути умови, що спричинює піноутворення.

Безперервне перемішування та розбризкування масла в працюючому високооборотному двигуні призводить до того, що до його складу попадає повітря, пари палива та відпрацьовані гази. У результаті цього в маслі може виявитися до 25 % газу за об'ємом. Насичення масла газом називається аерацією.

Газ у маслі може знаходитися у таких станах:

- розчиненому (масло являє собою гомогенну структуру, і при незмінних умовах навколишнього середовища наявність газу в маслі практично не змінює його фізичних властивостей);
- газо-масляної дисперсії (дрібні кульки газу відносно рівномірно розподілені по всьому об'єму масла);
- піни (на поверхні масла накопичується велика кількість газу, що знаходиться в тонкій масляній оболонці, завдяки силам поверхневого натягу). «Шапка» піни, що утворилася, займає великий об'єм при малому масовому вмісті в ній масла.

Наведені три стани газу в маслі (розчин, дисперсія та піна) можуть переходити з одного в інший. При зниженні тиску та збільшенні температури газ виділяється з розчину в дисперсну фазу. Такий процес відбувається, наприклад, при виході масла з масляної магістралі в порожнині підшипника. При певних умовах дисперсна фаза може перейти в піну та назад.

Особливо сильно піниться масло в системі змащення авіаційних двигунів. Із підйомом повітряного судна на висоту атмосферний тиск знижується, бульбашки повітря в масляному баці та картері швидко виділяються, в результаті чого масло піниться. Поява піни в

системі змащення завдає великої шкоди. Разом із піною в процесі роботи може відбутися викид масла через суфлери та інші канали в картерах двигунів та маслосистем, що може призвести до пожежної небезпеки.

Піна знижує змащувальну здатність масла, хімічну стабільність та підвищує його корозійну агресивність. Унаслідок більшої площини поверхні поділу між рідиною та повітрям значно прискорюються окиснення та інші хімічні реакції в піні. Стійка піна перетворюється з часом на в'язкі речовини, що відкладаються на поверхнях агрегатів, а це може призвести до порушення їхньої нормальної роботи. При інтенсивному піноутворенні можлива поява піни на вході в масляний насос, унаслідок цього виникає «масляне голодування», тобто переривчаста й недостатня подача масла в масляну систему.

Аерація є основним чинником спінення масла. Піноутворення значною мірою залежить від конструктивних особливостей двигуна та маслосистеми, але основний вплив на цей процес справляє властивість та якість масла.

Здатність масла до піноутворення залежить від його в'язкості: чим вища в'язкість, тим стабільніша піна утворюється. Стабільність піни в цих випадках залежить від міцності поверхневих плівок, що утворюються в в'язкими маслами навколо дрібних бульбашок газу.

Присутність у маслах смол та інших ПАР, до яких належать антикорозійні, протизносні та мийні присадки, веде до посилення піноутворення та підвищення стабільності піни. Великою небезпекою є попадання води в масло. При працюючому двигуні вода, що випаровується, викликає бурне спінення масла, що може призвести до повного викиду масла із системи змащення двигуна. Таким чином, спінення масел погіршує надійність роботи маслосистем.

Одним із радикальних способів боротьби із схильністю масел до піноутворення є введення до їх складу протипіноутворюючих (антипінних) присадок.

Існує багато різних хімічних сполук, що мають здатність у більшій або меншій мірі поліпшувати протипіноутворюючі властивості масел. До них належать кальцієві мила ланоліну, алкілефіри сірчаної кислоти, олеат калію та ін. Однак, найбільш поширені кремнійорганічні сполуки (полісілоксанові рідини). Практично до складу всіх сучасних моторних масел вводять антипінні присадки на основі кремнійорганічних сполук.

Механізм дії цих присадок полягає в тому, що кремнійорганічні сполуки погано розчиняються в маслі та розподіляються на поверхні поділу масло — повітря у вигляді тоненької плівки. Маючи великий поверхневий натяг, ці плівки прискорюють «лопання» бульбашок

піни, заспокоюють коливання масла в картері двигуна та перешкоджають проникненню газу в масло. Недоліком протипіноутворюючих присадок є те, що вони погіршують адсорбцію масел до металевих поверхонь, а продукт їхнього згорання — діоксид кремнію SiO_2 — являє собою абразив.

Протипіноутворюючі присадки вводять до складу масел у невеликій кількості — 0,001—0,005 % мас.

Як антипінні присадки застосовують кремнійорганічні сполуки: поліметилсилоксан (ПМС-200А), полідиметилсилоксан, поліетилсилоксан та ін.

Методика виконання дослідження

Схильність до піноутворення визначається максимальним об'ємом піни масла, що утворюється при продуванні через неї повітря, та тривалістю осідання піни після припинення продувки в умовах температури $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Схема установки для визначення піноутворюючої здатності масел показана на рис. 3.3. Вона складається з компресора 1, дросельного крана 2, витратоміра 3, колонки-піноутворювача 4.

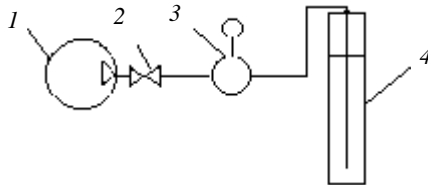


Рис. 3.3. Схема установки для визначення піноутворюючої здатності масел:
1 — компресор; 2 — дросельний кран;
3 — витратомір; 4 — колонка-піноутворювач

Для експерименту в колонку-піноутворювач заливають рідину, що досліджується, у кількості 25 мл та через неї протягом 5 хв подають повітря під тиском $0,25 \text{ кгс/см}^2$.

Рівень підвищення піни фіксують та записують через кожну хвилину дослідження. Через 5 хв подачу повітря припиняють. Час зникнення піни фіксують. За результатами досліду розраховують середнє значення трьох вимірювань.

Перед дослідженням нового зразка рідини колонку-піноутворювач необхідно промити бензином та просушити повітрям від компресора.

Результати дослідження занести в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПІНОУТВОРЮЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ МАСЕЛ

Найменування рідини	Висота підвищення піни (см) за час (хв)					Час осідання піни, хв	Середні дані трьох дослідів
	1	2	3	4	5		

Середні значення максимальної висоти підвищення піни необхідно зобразити у вигляді діаграми.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- механізм дії протипіноутворюючих присадок;
- асортимент антипінних присадок.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЕНТІВ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В СИСТЕМАХ УЛОВЛЮВАННЯ ЛЕТКИХ ФРАКЦІЙ НАФТОПРОДУКТІВ

Мета роботи: визначення адсорбційних характеристик адсорбентів.

Об'єкти дослідження: сорбенти різних видів.

Загальні теоретичні відомості

Запобігання втратам нафтопродуктів — один з важливих напрямів економії паливно-енергетичних ресурсів, що відіграють одну з головних ролей у розвитку економіки. Істотне джерело економії нафтових ресурсів — запобігання втрат під час їх видобутку, переробки, транспортуванні та зберіганні. За оцінками фахівців, тільки за рахунок цього можна одержати до 20 % всієї економії паливно-енергетичних ресурсів. Основним видом втрат нафти і нафтопродуктів, яких неможливо уникнути на сучасному рівні розвитку засобів

транспортування та зберігання вуглеводнів, є втрати від випаровування з резервуарів і інших ємностей (авто- і залізничних цистерн, паливних баків автомобілів та ін.). Збиток, що наноситься цими втратами, характеризується не тільки зменшенням паливних ресурсів і вартістю продуктів, що втрачаються, а й негативними екологічними наслідками, які є результатом забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами. Тому запобігання втратам нафтопродуктів дає не тільки економічний ефект, а й життєво важливо для забезпечення охорони природи.

Одним із напрямів вирішення даної проблеми є застосування високоефективних адсорбційних систем уловлювання летких фракцій (СУЛФ). Такою системою називають сукупність технологічного обладнання, що забезпечує відбір летких фракцій нафти та нафтопродуктів у пароповітряній суміші, що витискається з резервуару під час його «дихань». Принцип роботи адсорбційних СУЛФ з використанням пористих матеріалів як адсорбенту базується на використанні явища адсорбції. Останнє надзвичайно широко розповсюджене у живій і неживій природі. Такі природні матеріали, як пісок і ґрунт, використовували для очищення води ще на зорі людського суспільства.

Сьогодні адсорбція є основою багатьох промислових операцій і наукових досліджень. Найбільш важливі з них — очищення, виділення й розділення різних речовин, адсорбційна газова та рідинна хроматографія. Адсорбція є важливою стадією гетерогенного каталізу й корозії. Дослідження поверхні тісно пов'язані з розвитком напівпровідникової техніки, медицини, будівництва та військової справи. Адсорбційні процеси відіграють ключову роль під час вибору стратегії захисту навколишнього середовища.

На сьогодні існує багато вуглецевих видів адсорбентів. Їх одержують із усіляких матеріалів, що містять у більшій чи меншій кількості складні органічні сполуки, здатні за певних умов утворювати твердий вуглецевий залишок. Поряд з активованим вугіллям, виробленим з видобутих і деревних вугіль, шкарлупи кокосових горіхів, фруктових кісточок і інших речовин природного походження, в останні роки широкого поширення набули емприговане вугілля на основі полімерних матеріалів, наприклад зі сферичними частками, вуглецеві волокна й тканини. Сьогодні без перебільшення можна сказати, що асортимент адсорбентів, які виготовляються підприємствами хімічної промисловістю, дозволяє вирішувати переважно більшість завдань газоочищення. Сучасне світове виробництво пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) наближається до одного мільйона тонн у рік. Вуглецеві сорбенти використовують у різній формі: у вигляді порошку з розміром часток до 0,8 мм, гранул більшого розмі-

ру, блоків різної форми й величини, плівок, волокон тканин. Найбільш поширені порошкоподібні сорбенти, що досить просто одержувати з подрібненої сировини.

Одним із найбільш поширених у промисловій практиці мінеральних адсорбентів є силікагель, який має добре розвинену пористість. Він є одним з перших мінеральних синтетичних адсорбентів, що знайшли широке застосування в промисловій практиці. Незважаючи на те, що в останні роки бурхливо розвивають адсорбційні процеси із використанням унікальних кристалічних сорбентів — цеолітів, силікагель не втратив свого промислового значення. Більше того, очікується істотне зростання попиту на нього. Останнім часом спостерігаються деякі нові тенденції у виробництві силікагелів: отримання чистих зразків на основі золя кремнієвої кислоти; розробка способів, що дозволяють виготовляти силікагелі без скидання солей у стічні води або забезпечуючи їх ефективну утилізацію, розширення асортименту промислових силікагелів за характеристиками пористої структури; розроблення технології виробництва кулькових водостійких силікагелів.

Основною перешкодою на шляху до використання адсорбційних СУЛФ для підземних горизонтальних резервуарів АЗС є висока вартість адсорбційних матеріалів, що в них застосовуються, та складність процесу його регенерації. Тому необхідно синтезувати нові типи адсорбентів для сорбційних систем уловлювання легких фракцій, що забезпечували б високу ступінь адсорбції вуглеводневої пари бензинів, але не були б технічно складною і дорогою системою. Одним із таких типів адсорбенту є кремнійорганічний сорбент поліметилсилоксан.

Кремнійорганічні адсорбенти — пористі поліорганосилоксани утворюються під час гідролізу й поліконденсації трифункціональних кремнійорганічних сполук, коли умови реакції сприяють утворенню перенасичених розчинів поліорганосилоксанів з виникненням дисперсної фази.

Для того, щоб вдало здійснити вибір типу адсорбенту для використання в системі уловлювання легких фракцій нафтопродуктів, необхідно дослідити його основні адсорбційні характеристики.

Методика виконання дослідження

1. Визначення питомої поверхні адсорбенту

Питому поверхню адсорбенту визначають методом рідкофазної адсорбції толуолу з розчинів його в ізооктані. Метод придатний для швидкого визначення питомої поверхні високоактивних твердих

адсорбентів (алюмогелів, силікагелів, емпригованих вугіль, кремнійорганічних адсорбентів і т. д.). Цим методом можна виміряти тільки ту поверхню адсорбенту, що доступна молекулам толуолу. У разі наявності в адсорбенті тонких пор, недосяжних для молекул толуолу, то поверхня цих пор залишається невиміряною. Безпосереднє завдання цього методу — визначити максимальну адсорбцію толуолу. Приймаємо, що при максимальній адсорбції толуолу в адсорбованому об'ємі міститься чистий толуол і що весь цей толуол покриває всю поверхню адсорбенту мономолекулярним шаром. Тому питома поверхня буде пропорційна максимальній адсорбції. Ізотерма адсорбції толуолу з розчину в ізооктані проходить через максимум, що відповідає 40 % (об'ємних) концентрацій толуолу.

1.1. Апаратура і реактиви

1) порцелянова чашка для прожарювання сорбенту; 2) муфель; 3) мірна колба на 100 мл із притертою пробкою; 4) мікробюретка; 5) бюкси — 3 шт.; 6) пробірки з пришліфованими пробками — 3 шт.; 7) краплинна піпетка; 8) штатив для пробірок; 9) сорбент; 10) толуол; 11) ізооктан.

1.2. Методика визначення

1.2.1. Висушити сорбент при 200 °С протягом 2 год.

1.2.2. Приготувати розчин толуолу в ізооктані, рівний концентрації 40 об'ємних відсотків толуолу.

1.2.3. Визначити показник заломлення приготованого розчину n_d^{20} вих. Він повинний бути у межах n_d^{20} : 1,4328—1,4330.

Наведені нижче дані (табл. 3.2) дадуть можливість правильно орієнтуватися під час приготування розчину.

Таблиця 3.2

Кількість толуолу, об'ємні %	Показник заломлення розчину при 20 °С
35,7	1,4290
38,5	1,4320
41,4	1,4350

1.2.4. У три пробірки з добре пришліфованими пробками помістити наважку адсорбенту близько 1 г кожна. Зважування попередньо висушеного адсорбенту проводиться в бюксах з точністю до 0,01 г. Наважку визначають як різницю ваги бюкса із сорбентом і після перенесення сорбенту. У кожную пробірку з наважкою додати з мікробюретки точно 2 мл суміші толуолу й ізооктану, щоб покрити розчином верхній шар адсорбенту. Обережно постукуючи пальцем по

пробірки, щоб не розприскати розчин і адсорбент по стінках, видалити пухирці повітря. Потім пробірку щільно закрити пробкою та поставити в штатив. Адсорбційна рівновага встановиться через три години.

1.2.5. Після закінчення зазначеного часу відкрити пробку і швидко визначити коефіцієнт рефракції після адсорбції n_d^{20} .

1.2.6. Питома поверхня розраховується за формулою:

$$S_{г\text{дò}} = \frac{47,400}{g} \frac{i^2}{\tilde{a}}$$

де V — об'єм вихідного розчину, що доливається до наважки адсорбенту, мл; g — наважка адсорбенту, г; n_d^{20} і n_d^{20} — коефіцієнти рефракції розчинів до і після адсорбції.

Беруть середнє значення з трьох рівнобіжних визначень.

2. Визначення сумарного об'єму пор адсорбенту

Метод оснований на поглинанні адсорбентом пари бензолу, що досить добре адсорбується силікагелем. Пара бензолу, налитого на дно ексикатора, витісняє повітря з пор адсорбенту, адсорбуючись у них до повного насичення. Для того, щоб трохи знизити тиск пари бензолу й уникнути можливості її конденсації на зовнішній поверхні адсорбенту, до бензолу додають 4—5 мл н-бутилового спирту, що має низький тиск насиченої пари і понижуючий парціальний тиск пар бензолу в ексикаторі.

2.1. Апаратура і реактиви.

1) ексикатор з розчином бензолу з додаваннями н-бутилового спирту; 2) бюкс із кришкою — 3 шт.; 3) сорбент.

2.2. Методика визначення.

2.2.1. У бюксі з кришкою на аналітичних вагах (точність зважування 0,0002 г) зважують наважку попередньо прожареного адсорбенту близько 0,2 г.

2.2.2. Потім кришка з бюкса знімається та його переносять на порцелянову підставку ексикатора, нижня частина якого заповнена бензолом з додаванням (4—5 мл) н-бутилового спирту.

2.2.3. Через 5—6 діб витримуваний в парах бензолу зразок у закритому бюксі зважується на тих же вагах. Вага адсорбенту разом з поглинаним бензолом записується.

2.2.4. Зразок у бюксі без кришки знову розміщують в ексикаторі. Наступні зважування проводять через кожні 2 дні доти, доки вага зразка не стане постійною величиною.

Залежно від структури сорбенту для повного його насичення бензолом потрібно 10—20 діб.

2.2.5. Після досягнення постійної ваги сумарний об'єм пор розраховується за формулою:

$$V_{\Sigma} = \frac{\Delta g}{g\rho_{\text{бензолу}}} \frac{\tilde{m}^3}{\tilde{a}},$$

де Δg — приріст ваги адсорбенту за рахунок поглинання бензолу, м; g — наважка адсорбенту, м; $\rho_{\text{бензолу}}$ — густина бензолу, за 20 °С дорівнює 0,876 г/см³.

Виконують 3 рівнобіжні визначення.

3. Визначення питомого об'єму пор адсорбенту

До адсорбенту, що сильно поглинає воду, при перемішуванні додають невеликими порціями воду, при цьому спочатку адсорбент залишається сухим і рухливим, а потім, коли всі пори заповнюються рідиною, подальше додавання призводить до утворення грудок.

3.1. Апаратура і реактиви.

1) склянка на 100 мл із щільно притертою пробкою, обладнана термометром; 2) бюретка з водою; 3) мікробюретка з водою; 4) сорбент.

3.2. Методика визначення.

3.2.1. Зважити колбу з пробкою ємністю 100 мл на аналітичних вагах. У цій же колбі з пробкою зважити на аналітичних вагах наважку адсорбенту (близько 25 г).

3.2.2. Після зважування в колбу із сорбентом додають воду з бюретки порціями, зазначеними в таблиці. Після кожного додавання води колбу швидко та щільно закривають пробкою, обладнану термометром, що доходить до дна колби, енергійно струшують сорбент протягом 20 с і знову додають воду. Спочатку при додаванні води можливе підвищення температури до 35—37 °С. У цьому випадку судину охолоджують проточною водою з-під крана до 25 °С. При утворенні грудок сорбенту їх розбивають енергійним струшуванням. Після кожної порції води склянку знову енергійно струшують протягом 15—20 с і швидко перевертають дном доверху. Якщо при цьому порошок сорбенту не обсипається вільно вниз, а покриває дно щільним шаром, що не відстає від дна протягом 2 с, визначення вважають закінченим. В інакшому випадку додають ще 0,2 мл води. Тривалість титрування близько 15 хв. Визначаються паралельно три зразки.

Приклад визначення наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

№ титрування	Титрування водою з бюретки, мл	Зовнішній вигляд адсорбенту
1	10	сухий, сипучий
2	1,0	—
3	0,5	сипучий
4	0,4	сипучий, але грудкуватий
5	0,2	грудкуватий, але відстає від стінок
6	0,2	—
7	0,2	прилипає до стінок
8	0,2	на дні при перекиданні колби

Загальний обсяг води, витраченої на титрування: 12,9.

3.2.3. Питомий об'єм пор розраховують за формулою:

$$\bar{V} = \frac{V_{\text{тит}} \cdot \rho_{\text{адс}}}{m_{\text{адс}}}, \quad \bar{V}^3$$

Беремо середнє значення з трьох визначень.

4. Визначення питомої ваги адсорбенту

Удавана питома вага $d_{\text{удав.}}$ — це вага одиниці об'єму часток адсорбенту, включаючи об'єм пор:

$$d_{\text{удав.}} = \frac{m_{\text{адс}}}{V_{\text{тит}} + V_{\text{пор}}}, \quad \bar{m}^3$$

Визначення є продовженням попереднього досвіду 3.

4.1. Апаратура й реактиви.

1) мірна колба на 100 мл; 2) лійка; 3) термометр.

4.2. Методика визначення.

4.2.1. Зважують на аналітичних вагах мірну колбу на 100 мл.

4.2.2. Після того, як закінчене титрування водою, у судину із сорбентом додають ще приблизно 20 мл і, весь зразок разом з водою переносять у зважену мірну колбу на 100 мл. Залишки сорбенту цілком переносять у мірну колбу, змиваючи його водою зі стінок колби та лійки. Заміряють температуру води в колбі після змішування. Доводять рівень води до мітки і зважують колбу з водою та сорбентом

на аналітичних вагах, У випадку спінування розчину в колбі варто почекати, доки пухирці піни зруйнуються.

4.2.3. Визначення $d_{\text{удав}}$ здійснюється за формулою:

$$d_{\text{удав}} = \frac{g}{V - \frac{g_1 - g_2 - g}{d_{\text{води}}}} \cdot \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}^3},$$

де g — вага сорбенту; g_1 — вага мірної колби зі зразком і з водою; g_2 — вага мірної колби; V — об'єм мірної колби; V_1 — об'єм води, витрачений на титрування; $d_{\text{води}}$ — щільність води при температурі визначення.

У даній формулі окремі члени знаменника дробу мають такі значення:

- вираз являє собою об'єм вільної води в колбі;
- вираз різниці є об'ємом наважки адсорбенту без урахування об'єму пор;
- весь знаменник характеризує об'єм наважки адсорбенту з урахуванням об'єму пор.

Виконуються три рівнобіжних визначення.

5. Визначення дійсної питомої ваги адсорбенту

Дійсна питома вага адсорбенту — це вага одиниці об'єму адсорбенту без урахування об'єму пор.

Підраховуємо за результатами зважування при визначенні питомої удаваної ваги за формулою:

$$d_{\text{удав}} = \frac{g}{V - \frac{g_1 - g_2 - g}{d_{\text{води}}}} \cdot \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}^3},$$

де g , g_1 , g_2 , V і $d_{\text{води}}$ — відповідають тим же значенням, що і при визначенні удаваної питомої ваги в досліді 4.

6. Визначення насипної ваги адсорбенту

Насипна вага — це вага одиниці об'єму адсорбенту, виражена в грамах.

$$\frac{g}{\tilde{m}^3} = \frac{\tilde{A} \tilde{a} \tilde{m}^3 \cdot 100 \tilde{m}^3}{100}, \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}^3}.$$

6.1. Апаратура і реактиви.

1) мірний циліндр на 100 мл з гумовою пробкою; 2) сорбент.

6.2. Методика визначення.

6.2.1. Зважити циліндр із пробкою на технічних вагах з точністю до 0,01 г.

6.2.2. Заповнити цей циліндр адсорбентом порціями по 20 мл. Після засипання кожних 20 мл об'єму циліндр закривають пробкою та постукують циліндром по столу протягом 30 с, повертаючи його навколо осі. При цьому адсорбент ущільнюється. Після засипання останньої порції й постукування досипають адсорбент до мітки 100 мл, прикривають пробкою та зважують на технічних вагах. Проводять три рівнобіжні визначення і беруть середнє значення.

7. Розрахунок середнього радіусу пор

На основі двох показників адсорбенту: сумарного об'єму пор (V_{Σ} в $\text{см}^3/\text{г}$) і питомої поверхні (S в $\text{м}^2/\text{г}$) визначається середній радіус пор в Å :

$$r_{\text{під.}} = \frac{2V_{\Sigma} \cdot 10^8}{S \cdot 10^4} = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot V_{\Sigma}}{S} [A].$$

8. Розрахунок середнього діаметру пор

Пори адсорбенту неоднакові за розміром. Тому, вважаючи, що пори мають циліндричну форму, їх середній діаметр розраховують за формулою:

$$d_{\text{під.}} = \frac{4 \cdot V_{\text{під.}}}{S},$$

де $d_{\text{сер.}}$ — середній діаметр пор; $V_{\text{пор}}$ — загальний питомий об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$, визначений за титруванням водою; S — питома поверхня адсорбенту, $\text{м}^2/\text{г}$, визначена за адсорбцією толуолу з його розчину в ізооктані.

9. Розрахунок середнього діаметра часток адсорбенту

Частки кремнеземистих адсорбентів мають сферичну форму. На підставі теорії структури кремнеземів виведена формула середнього діаметра часток сорбентів:

$$D = \frac{6 \cdot 10^4}{d_{\text{дійсн.}} \cdot S} [A],$$

де $d_{\text{дійсн.}}$ — дійсна питома вага, $\text{г}/\text{см}^3$; S — питома поверхня адсорбенту, $\text{м}^2/\text{г}$.

Здобуті результати зводимо до таблиці.

№ з/п	Питома поверхня, $S_{\text{шт.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Сумарний об'єм пор, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Питомий об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Питома вага, $\text{г}/\text{см}^3$	Дійсна питома вага, $\text{г}/\text{см}$	Насипна вага, $\text{г}/\text{см}^3$	Середній радіус пор, Å
1							
2							
3							

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- використання адсорбентів для ліквідації аварійних розливів нафтопродуктів;
- перспективи використання систем уловлювання легких фракцій нафтопродуктів в Україні;
- перспективи використання сорбційних технологій на підприємствах нафтопродуктозабезпечення.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРІВ, ВИДІЛЕНИХ З ПОЛІМЕТАКРИЛАТНИХ ПРИСАДОК

Розробила: інженер-технолог ВАТ «АЗМОЛ»,
здобувач Лазутіна О. М.

Мета роботи: визначення кріоскопічним методом молекулярної маси полімерів, виділених з товарних розчинів присадок.

Об'єкти дослідження: полімери, виділені з товарних розчинів присадок.

Загальні теоретичні відомості

Технологія синтезу поліметакрилатних присадок до моторних масел

Як присадки для забезпечення необхідних експлуатаційних показників оливо використовують численні класи органічних сполук з різними функціональними групами та елементами. Полімери використовуються, в основному, як в'язкісні та депресорні присадки, вагоме місце серед яких посідають поліалкілметакрилати (ПМА) та кополімери на їх основі. Частка їх випуску на світовому ринку присадок перевищує 60 %. Використання в'язкісних присадок забезпечує ефективне змащування двигуна за умови робочих температур, легкий та швидкий запуск двигунів за низьких температур.

Спектр базових компонентів на даний час дуже насичений. Тиск ринку сприяє використанню чисельних та різноманітних джерел нафти або проведенню разових закупок на відкритому ринку, що призводить до постійної зміни складу нафт і, відповідно, базових компонентів. Тому, споживачі присадок схиляються до використання

єдиного полімерного загусника у всьому діапазоні мастильних масел, що досягається введенням комономерів, які розширюють їх функціональну дію.

Виробництво ПМА присадок складається з двох основних стадій:

1) отримання мономеру — естерів метакрилової кислоти в органічному розчиннику;

2) полімеризації в розчиннику отриманої суміші естерів у поліметакрилати.

Основною сировиною для виробництва ПМА присадок є суміші вищих первинних спиртів нормальної будови та метакрилова кислота (МАК) або метакриловий естер метакрилової кислоти.

Для одержання вищих алкілметакрилатів використовують спирти, які отримують під час переробки сировини рослинного походження (кокосового масла) та синтетичні спирти з парною кількістю атомів вуглецю, які в промисловому масштабі виробляють з етилену за методом Циглера. Також використовують суміші первинних спиртів C_7-C_{12} , $C_{12}-C_{16}$ в основному нормальної будови, які виготовляють каталітичним гідруванням метилових естерів синтетичних жирних кислот, що отримуються окисненням парафіну, але такі спирти за якістю та наявністю домішок: карбонільних, кислотних, естерних сполук та двоатомних спиртів (гліколей) — поступаються синтетичним спиртам та спиртам, які отримують з природної сировини.

Переважно алкілметакрилати отримують прямою естерифікацією метакрилової кислоти в органічному розчиннику в присутності каталізатора та інгібітору полімеризації. У промисловості як розчинник використовують толуол, як каталізатор — концентровану сірчану кислоту, а як інгібітор — гідрокінон. Як каталізатори ще використовують бензол- та толуолсульфокислоти, а також катіонообмінні смоли і силікагель.

Полімеризація суміші естерів в органічному розчиннику відбувається за наявності перекисних ініціаторів. У промисловості вказані полімери отримують за неперервною схемою, а як ініціатор найчастіше використовують перекис бензоїлу.

Класичні ПМА присадки I покоління — прозорі в'язкі рідини від світло-жовтого до красно-коричневого кольору, повністю розчинні в маслах (табл. 3.4).

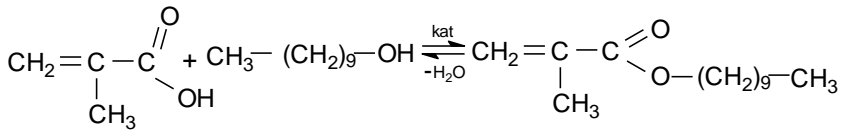
З літератури відомо, що на 2002—2003 роки споживання мастил, а відповідно і потреба в них, на Україні становить 350—400 тис. т на рік. Серед них понад 50 % — загущені масла. Беручи до уваги мінімальну кількість, необхідну для загущення базового масла 2 % мас., потреба України у в'язкісних присадках становить близько 4 тис. т на рік.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПМА ПРИСАДОК

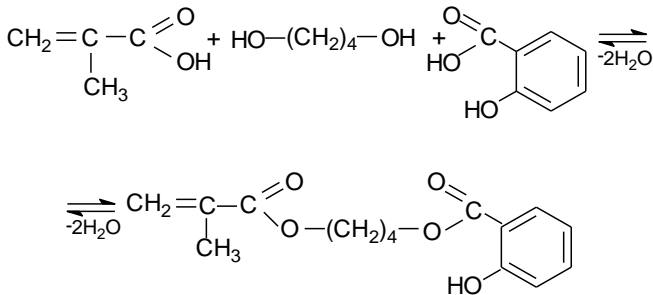
Показники	ПМА-Д	ПМА-В1	ПМА-В2
Вміст основної речовини	28—33	60—70	30—35
В'язкість присадки, сст за температури 50 °С за температури 100 °С	600—1700 —	— 120—240	1100—1800 —
Температура спалаху у відкритому тиглі (не нижче, °С)	165	155	160
Молекулярна маса поліметакрилата	10000—16000	3000—4500	12000—21500

Для дрібносерійного виробництва доцільно використовувати періодичну схему. Принципова схема модифікованої ПМА присадки складається з двох вузлів естерифікації, в яких здійснюється синтез базового мономеру та модифікатору, вузла полімеризації та вузла приготування товарної присадки.

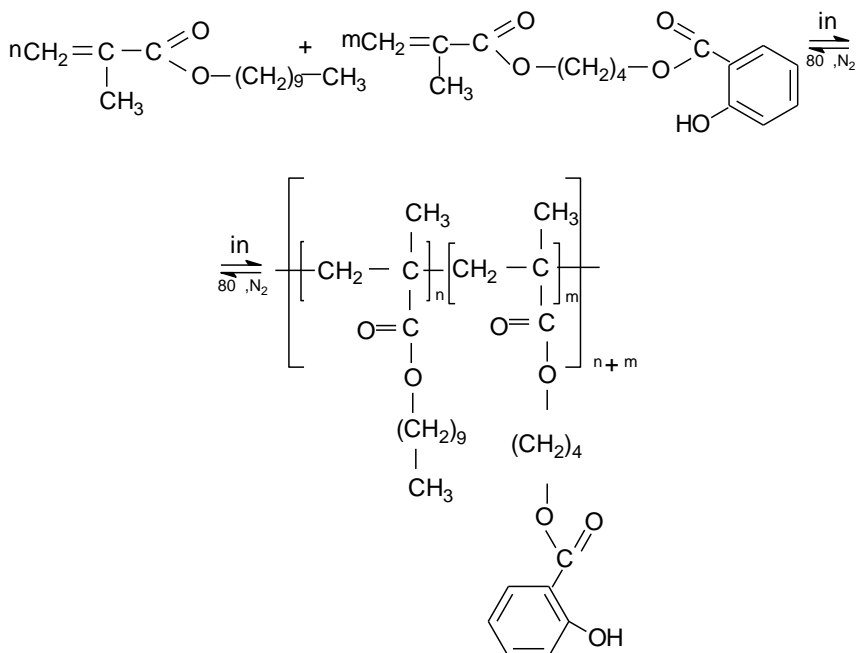
Синтез модифікованої ПМА присадки здійснюється за схемою:



синтез базового мономеру — децилметакрилату;



синтез модифікувального комономеру — тетраетил-енсаліцил-атметакрилату;



радикальна кополімеризація безового і модифікувального кономерів.

У апарат 1 (естерифікатор) завантажують ТМГ, МАК та САК, інгібітор, каталізатор і розчинник. Нагрів реакційної суміші здійснюється водяною парою за допомогою внутрішнього змішувача.

Процес ведеться за атмосферного тиску, нагрівання та безперервного перемішування реакційної суміші. Водяна пара, яка утворюється в процесі реакції, видаляється з апарату 1 разом з парою розчинника (у вигляді азеотропу) та надходить крізь холодильник — конденсатор 2 у водовідділювач 3. З водовідділювача 3 розчинник повертається в апарат 1, а вода стікає у збірник для заміру.

Контроль процесу здійснюється за кількістю утвореної води та за кислотним числом естеризату (розчин естеру у бензолі). Після закінчення естерифікації, естеризат з апарату 1 зливається у промивач 4, де нейтралізується розчином лугу, а також відбувається розшарування емульсії. Водна фаза зливається, а органічна охолоджується для кристалізації модифікатора, після чого надходить у фільтр 5, де відбувається виділення ТМС та промивання його охолодженим бензолом.

Вологий осад надходить у сушку 6, після чого подається в апарат для приготування 50 % бензольного розчину модифікатора 14.

Вихід естеру на вихідні компоненти становить 28—30 % мас. Отриманий бензольний розчин ТМС під тиском інертного газу (азоту) надходить із змішувача 14 у полімеризатор 16.

У апарат 7 (естерифікатор) завантажують спирт(и) та МАК, інгібітор, каталізатор і розчинник. Нагрів реакційної суміші здійснюється водяною парою за допомогою внутрішнього змішувача.

Процес ведеться за атмосферного тиску, нагрівання та безперервного перемішування реакційної суміші. Водяну пару, що утворюється у процесі реакції, видаляють з апарату 7 разом з парою розчинника (у вигляді азеотропу), і вона надходить крізь холодильник — конденсатор 8 у водовідділювач 9. З водовідділювача 9 розчинник повертається в апарат 7, а вода стікає в збірник для заміру.

Контроль процесу здійснюється за кількістю утвореної води та за кислотним числом естеризату. Після закінчення естерифікації естеризат з апарату 7 зливається в промивач 10, де нейтралізується розчином лугу та промивається до нейтральної реакції розчином хлористого натрію, а потім надходить у сепаратор 11, де відбувається розшарування емульсії. Відділена промивна вода надходить у ємність, а естеризат — у монжус 12 для вимірювання.

Вихід естеру на вихідні компоненти становить 97—99 % мас.

Отриманий естеризат під тиском інертного газу (азоту) поступає з монжуса 12 у збірник 13, звідки самопливом зливається в полімеризатор 16. У змішувач 15 завантажують ініціатор та бензол для приготування розчину ініціатору. Нагрівання реакційної суміші відбувається крізь сорочку полімеризатора 16 водяною парою; коли температура сягає потрібного рівня, подача пари припиняється, і в полімеризатор подається розчин ініціатору з модифікувальним мономером. Відвід тепла й підтримання температурного режиму на певному рівні здійснюється охолодженням полімеризатору водою, яка подається в сорочку апарату.

Після закінчення реакції полімеризації полімеризат надходить у змішувач 17, туди ж завантажують малов'язке масло типу I-12A, у кількості, яка забезпечує приготування (після відгонки у випарнику бензолу) 65—75 % концентратів полімеру в маслі (товарна форма). Із змішувача 17 розчин полімеризату в маслі насосом 18 крізь фільтр 19 подається в роторний випарник 20.

У випарнику відбувається випаровування бензолу; пара бензолу зверху випарника надходить у конденсатори — холодильники 21 і 22, які охолоджуються водою та розсолем з температурою -5 та -8 °C, а після цього — у ємність.

Готовий продукт знизу випарника надходить у ємність 23, після чого передається в монжус 24, після чого — у резервуари готової продукції.

Визначення молекулярної маси полімерів, виділених з поліметакрилатних присадок

Молекулярна маса є важливою характеристикою полімерних в'язкісних присадок, оскільки вона визначає не тільки її ефективність як загусника, але й такі важливі характеристики, як термостабільність та стійкість до механічної деструкції.

Метод визначення молекулярної маси ПМА полімерів кріоскопією за різницею температур застигання чистого розчинника та розчину може бути використаний для полімерів відносно невеликої молекулярної маси (до 20 000 г/моль). Це пов'язано з тим, що встановлена закономірність між температурами застигання чистого розчинника та розчину справедлива лише для розведених розчинів ($c = 0,1—0,3$ моль/л).

Визначення молекулярної маси здійснюється за допомогою стандартного кріостату, у який занурюється пробірка з розчинником або розчином. Температура застигання фіксується за допомогою термометра Бекмана.

Використання деканолу дає змогу зменшити час розчинення полімерів з 12—24 год до 20—30 хв завдяки можливості нагрівання до температури 313—323 К під час приготування розчинів та, очевидно, більшої спорідненості розчинника до полімерів. Крім того, деканол має менший тиск насиченої пари, що забезпечує меншу втрату розчинника на випровування і, у свою чергу, збільшує точність експерименту.

Порядок виконання експерименту

1. Вилучення ПМА полімеру з товарної присадки.

Товарну ПМА присадку розводили малов'язкою оливою типу I-12A в 4 рази, додавали 1-кратну кількість бензолу та висаджували полімер з розчину ізопропіловим спиртом. Розчин зливали, а полімери промивали бензолом, переосаджували ізопропіловим спиртом та сушили у вакуумі.

2. Приготування розчинів ПМА полімерів у деканолі.

Під час визначення молекулярної маси полімерів методика визначення молекулярної маси від стандартної відрізнялася тим, що як розчинник використовували деканол, розчинення наважки полімеру здійснювали при нагріванні до температури 313—323 К, піс-

ля чого розчин полімеру в деканолі охолоджували до кімнатної температури.

3. Визначення молекулярної маси ПМА полімерів.

Для визначення температури застигання розчину зважують пусту пробірку, потім її заповнюють розчинником, так щоб ртутний кінчик термометра Бекмана був повністю занурений, і зважують знов. Занурюють пробірку в кріостат і, поступово охолоджуючи, фіксують температуру застигання розчину.

Після визначення температури застигання розчину пробірку знов зважують, потім вносять наважку досліджуваного полімеру. Остання має бути підібрана так, щоб концентрація полімеру знаходилась у межах 0,1—0,3 моль/л. Полімер повністю розчиняють нагріванням до 313—323 К. Розчин охолоджують до кімнатної температури й зважують. Температуру застигання розчину визначають, як описано вище. Зниження температури застигання розчину вважають різницею температури застигання розчинника й розчину.

З отриманих даних про зниження температури застигання розчину розраховували молекулярну масу:

$$M = \frac{1000 \cdot K_{\text{цаі}} \cdot g_2}{g_1 \Delta T_{\text{цаі}}},$$

де $K_{\text{зам}}$ — константа застигання розчинника (для деканолу = 5,22); g_1 — наважка розчиннику, г; g_2 — наважка речовини, г; $\Delta T_{\text{зам}}$ — зниження температури застигання розчину, К.

Відносна похибка визначення молекулярної маси:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta g_2}{g_2} + \frac{\Delta g_1}{g_1} + \frac{\Delta T'}{\Delta T_{\text{цаі}}},$$

де Δg_2 — похибка вимірювання наважки речовини, г; Δg_1 — похибка вимірювання наважки розчину, г; $\Delta T'$ — точність визначення температури, К.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- з яких основних стадій складається виробництво ПМА присадок;
- за якою схемою здійснюється синтез модифікованої ПМА присадки.

Лабораторна робота № 6

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ВИСОКО-МОЛЕКУЛЯРНИХ В'ЯЗКІСНИХ ПРИСАДОК

Мета роботи: вивчення впливу експлуатаційних факторів на стабільність загущених масел і рідин для гідравлічних систем; визначення ступеня деструкції в'язкісної присадки гідравлічної рідини марки АМГ-10 за зміною її в'язкості після обробки на ультразвуковій установці.

Об'єкти дослідження: спеціальна гідравлічна рідина марки АМГ-10, авіаційне масло марки МК-8.

Загальні теоретичні відомості

Вихідною сировиною для отримання масел є мазути — залишки від прямої перегонки нафти. При фракційній перегонці мазута отримують малов'язкі масла — дистилати. Після відгону з мазута масляних дистилатів залишається гудрон, який використовують для одержання високов'язких масел.

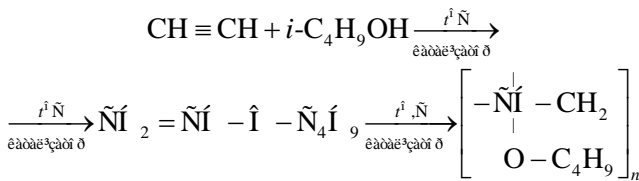
Масляні дистилати складаються із суміші вуглеводнів різних класів і вміщують кисневі, сірчані, азотисті сполуки. Щоб одержати готові масла, необхідно звільнити дистилати від шкідливих домішок.

Для вилучення нафтових кислот дистилати обробляють розчином лугу. Кращий результат дає кислотно-лужне очищення, яке полягає в обробці масел сірчаною кислотою, а потім лугом. Смолисто-асфальтенові речовини, важкі ароматичні вуглеводні вилучаються при обробці сірчаною кислотою. Потім напівпродукти обробляють натрієвим лугом, який нейтралізує залишки кислоти. Для вилучення луга та солей масла промивають водою й сушать нагрітим повітрям. Однак при промивці масла водою можуть утворюватися стійкі емульсії та мила. Тому часто замінюють лужну обробку на обробку відбілюючими глинами. При цьому масло змішують із дрібномолотою відбілюючою глиною, яка адсорбує на своїй поверхні смолисто-асфальтенові речовини, кислий гудрон, залишки сірчаної кислоти. Таке очищення має назву кислотно-контактного. Його використовують при отриманні масел для турбореактивних двигунів — МК-8, МК-8п.

При переробці мазутів, які містять поліциклічні вуглеводні з великою кількістю кілець і короткими бічними ланцюгами в молекулі, що легко окислюються й погіршують в'язкісно-температурні характеристики масел, кислотно-контактного очищення недостатньо. То-

му застосовується очищення за допомогою вибіркового розчинників (селективне), які володіють різною розчинною здатністю до небажаних і корисних компонентів масла. При відстоюванні суміш масла й розчинника розшаровується, і розчинник відокремлюють від небажаних компонентів масла методом перегонки. Як розчинники, використовують нітробензол (C₆H₅NO₂), фенол (C₆H₅OH). Цим способом отримують масла для поршневих двигунів, наприклад, МС-20.

Для одержання змащувальних масел для двигунів та рідин гідросистем повітряних суден, які мають полого в'язкісно-температурну характеристику, використовують малов'язкі нафтові фракції, загущені спеціальними в'язкісними присадками. Такими присадками виступають високомолекулярні сполуки — поліізобутени, полімери вінілових ефірів (вініполи), поліалкіл-стироли (сантодекси), поліметакрилати та ін. Найбільшого розповсюдження одержала в'язкісна присадка «вініпол», яку отримують при каталітичній полімеризації ізобутилену



Масова частка в'язкісних присадок у маслах не перевищує 3—5 %.

При тривалій роботі масел і рідин, які містять в'язкісні присадки (загусники), їхня в'язкість може значно змінюватися. Це відбувається через деструкції молекул присадки при механічному впливі на них деталей механізмів, що обертаються, у результаті багатократного дроселювання крізь малі зазори за великого перепаду тиску, а також під впливом значних контактних навантажень на пари тертя. Під дією цих факторів відбувається поступове «розмелювання» загусника, яке з часом призводить до недопустимого зменшення в'язкості. Прийнято вважати, що якщо в'язкість зменшилась на 10 %, то це несприятливо впливає на роботу механізмів і систем.

Для вивчення ступеня деструкції полімерів, які використовуються як в'язкісні присадки, застосовують різні методи механічного впливу: прокачування через форсунки при великих тисках, перемішування в ротаційних приладах і лопатними мішалками, випробування в зубчастих редукторах. З цією ж метою широко використовують обробку загущених масел та рідин ультразвуком. Цей метод дає змогу отримувати результат за короткий час при використанні невеликих кількостей речовини, яка досліджується (близько 15 см³).

Результати оцінки залежності ступеня механічної деструкції високомолекулярних загусників масла від часу обробки були порівняні з даними, отриманими при роботі масла тієї ж марки в коробці передач автомобіля «Волга» і важких гусеничних машин. Ступінь деструкції високомолекулярних загусників від обробки масла ультразвуком протягом 1 год при пробігу автомобілем «Волга» дистанції 10 000 км або 1000 км пробігу важкої гусеничної машини однакова. Було також встановлено, що ефект зниження в'язкості, який досягається при обробці масла на ультразвуковій установці протягом 1 год, відповідає 100 год роботи масла в авіадвигуні АИ-20. Таким чином, у результаті вивчення ступеня деструкції високомолекулярних в'язкісних присадок ультразвуком можна прогнозувати працездатність загущених масел і рідин для гідросистем у реальних умовах їх експлуатації.

Методика виконання досліджень

Для дослідження впливу механічної дії на пробу масла або рідини для гідросистеми використовується ультразвукова установка УРСК-7Н, оснащена випромінювачем ультразвуку частотою 26 кГц. Електричні коливання, які генеруються ультразвуковим генератором, перетворюються магнітострикційним перетворювачем акустичного вузла в механічні коливання відповідної частоти, які діють на пробу масла або гідравлічної рідини, що випробовуються.

Під час виконання випробувань необхідно виконати такі операції:

1. Визначити в'язкість рідини або масла, яке випробовується, за допомогою капілярного віскозиметра при температурі 50 °С.

2. Перелити пробу, що досліджується, з віскозиметра в склянку (реакційну посудину).

3. Опустити в реакційну посудину робочу частину випромінювача ультразвукових коливань на половину висоти стовпа масла або рідини.

4. Поставити перемикач виду роботи ультразвукового генератора в положення СВАРКА.

5. Поставити тумблер вмикання СЕТЬ у положення ВКЛЮЧЕНО, при цьому повинна засвітитись сигнальна лампочка.

6. Обертаючи ручки ГРУБО й ПЛАВНО, встановити резонанс акустичного вузла до максимального відхилення стрілки індикатора μA . Під час роботи резонанс акустичного вузла періодично підтримувати ручкою ПЛАВНО, слідкуючи за показаннями індикатора μA і максимумом кавітаційного шуму.

7. Обробку ультразвуком проби, яка випробовується, проводити з інтервалами 5, 10, 10 хв. Після кожного випробування визначити в'язкість проби при температурі 50 °С.

Стабільність присадок до механічної деструкції оцінюють за відносним зменшенням в'язкості після обробки ультразвуком за формулою

$$D = \frac{(v_t^0 - v_t^\tau)}{v_t^0} 100 \%,$$

де D — відносне зниження в'язкості масла або рідини за рахунок руйнування (деструкції) полімерної в'язкісної присадки, %; v_t^0 — вихідна в'язкість масла, що випробовується при температурі t °С, сСт; v_t^τ — в'язкість того ж масла або рідини при температурі t °С після τ хв обробки ультразвуком, сСт.

Оцінку стабільності в'язкості масел та рідин виконують за графіком залежності відносного зниження в'язкості від тривалості механічної дії ультразвукової частоти $D = f(\tau)$ або за відносним зниженням в'язкості масла (рідини) у встановлений термін обробки.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- в'язкісні властивості масел і палив;
- причину зниження в'язкості загущених масел під час роботи у двигуні;
- механізм дії в'язкісних присадок;
- залежність в'язкості від вуглеводневого складу палив і масел.

Мб дуть 4

Організація раціонального використання палив і мастильних матеріалів

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МЕХАНІЧНИХ ДОМІШОК У НАФТОПРОДУКТАХ

Мета роботи: вивчити стандартні методи визначення механічних домішок у нафтопродуктах, якісні й кількісні експрес-методи, прийняті в різних галузях економіки; навчитися визначати наявність механічних домішок у нафтопродуктах на основі вищевказаних методів; оцінити вплив механічних домішок у нафтопродуктах на роботу вузлів тертя машин і механізмів.

Об'єкти дослідження: нафтопродукти різних марок.

Загальні теоретичні відомості

Механічними домішками та забрудненнями в нафтопродуктах є, головним чином, мінеральні речовини, а також продукти зносу. Механічні домішки заносяться в нафтопродукти при переробці нафти, коли в паливо й мастило можуть потрапити продукти корозії, пил і каталізаторна крихта, рештки відбілювальної глини, мінеральні солі й ін. Забруднення може відбуватися також при збереженні й транспортуванні нафтопродуктів.

Основні компоненти механічних домішок палива — оксиди кремнію, алюмінію, магнію, натрію. У пилу, що попадає в паливо й мастило, міститься від 50 до 95 % кварцу, твердість якого більше твердості конструкційних матеріалів деталей дизеля. Кварц зумовлює абразивне зношування деталей.

Особливо небезпечне влучення механічних домішок у прецизійні (точні) пари дизелів (плунжер і гільза паливного насоса високого тиску (ТНВД), голка і розпилювач форсунки), що мають дуже високу чистоту поверхні та малий діаметральний зазор. Домішки, потра-

пляючи під голку форсунки, порушують щільність посадки голки на сідло розпилювача, викликають підтікання палива й димлення дизеля. Найбільш небезпечні частки розміром до 6—12 мкм.

Незважаючи на кількаразову фільтрацію і відстій, паливо, що надходить до ТНВД, може містити до 0,003 % (від маси) механічних домішок. Елементарний склад забруднень дизельного палива, що заправляється в паливні баки, відрізняється значним вмістом елементів, характерним для атмосферного пилу. Так, забруднення, затримані фільтром грубого очищення, можуть містити понад 12 % Fe, до 6 % Si, Mg, а у відкладеннях на фільтрах тонкого очищення виявляють понад 9 % Fe, до 15 % Si, понад 11 % Ca, до 5 % Al і ін.

Існує кілька способів визначення механічних домішок у нафтопродуктах. Розглянемо їх.

Відповідно ДСТУ 3868 у дизельному паливі механічні домішки повинні бути відсутні при їхньому визначенні кількісним методом за ГОСТ 6370 (масова частка механічних домішок до 0,005 % включно оцінюється, як їхня відсутність). При цьому паливо фільтрується через беззольний фільтр марки «біла стрічка» із середнім діаметром пор 3,4 мкм.

ДСТУ 3868 передбачається також непряма оцінка вмісту механічних домішок за коефіцієнтом фільтрованості, визначається за ГОСТ 19006.

Кількісні стандартні методи визначення вмісту механічних домішок у нафтопродуктах засновані на гранулометричному аналізі й властивостях усієї вуглеводневої частини нафтопродуктів — цілком розчинених в органічних розчинниках. Осад, який залишається на фільтрі при фільтруванні розчину нафтопродукту, характеризує вміст у ньому механічних домішок.

Метод визначення вмісту механічних домішок у пластичному мастилі за ГОСТ 1036 полягає в екстрагуванні змащення спиртотолуольною сумішшю, обробці осаду на фільтрі гарячою дистильованою водою (температура 80—90 °С), висушуванні осаду й визначенні його маси.

Метод за ГОСТ 6479 полягає в розчиненні мастила в суміші розчинників, розкладанні мастила 20 %-м розчином соляної кислоти, фільтруванні, обробці осаду на фільтрі сумішшю розчинників, соляною кислотою й гарячою дистильованою водою та визначенні маси нерозчинного осаду. Як фільтруючий матеріал використовують беззольні фільтри «біла стрічка», які мають лійки тиглі з пористими фільтрами.

ГОСТ 9270 призначений для визначення механічних домішок з розміром часток 0,025 мм і більше в маслах і пластичних мастилах.

Для дослідів використовують камеру з покривним склом (камери Горяєва і Бюркера), препаратоводжувач СТ-12 для підрахунку часток механічних домішок у поле зору квадрата зі сторонами 5 мм.

Методика виконання дослідження

Під час виконання вимірювання використовують: фільтрувальний папір типу «біла стрічка», пробірки, піпетку з гумовою грушею.

У даній роботі визначають механічні домішки й забруднення з розмірами часток більш 100×100 мкм, що утворюються при експлуатації тепловозних дизелів за ГОСТ 6370.

Визначення механічних домішок у робочому маслі експрес-методом ґрунтується на нанесенні краплі масла на фільтрувальний папір типу «біла стрічка» і порівнянні отриманих після повітряного сушіння плям з еталонними (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Номер еталона	Вид плям на папері	Вміст механічних домішок, %
1	Світла пляма	0,00—0,01
2	Жовтувата пляма з різко обмеженим більш темним обкатуванням	0,01—0,05
3	Сіра пляма, обмежена ще темнішим обкатуванням	0,05—0,10
4	Темно-сіра пляма, обмежена чорним обкатуванням	0,10—0,80
5	Суцільна чорна пляма	0,80 і більше

Для виконання досліду в конусну пробірку з притертою пробкою заливають масло, взяту з картера тепловозного дизеля, закривають пробкою і, притримуючи її рукою, протягом 5 хв струшують. Потім піпеткою з гумовою грушею беруть масло й одну краплю наносять на фільтрувальний папір типу «біла стрічка». Висушена на повітрі крапля утворює пляму, що порівнюють з еталонном масляних плям (табл. 4.1). Для розширення діапазону вимірювань беруть кілька пробірок зі свіжим моторним маслом, у кожен з яких додають різну кількість відпрацьованого. Піпеткою наносять на фільтрувальний папір краплі сумішей, просушують і, користаючись табл. 4.1, визначають еталонний вміст механічних домішок.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- який стандартний склад механічних домішок і шляхи їх визначення в нафтопродуктах?
- як впливають механічні домішки на функціонування паливної апаратури двигунів?
- які існують стандартні методи визначення механічних домішок у нафтопродуктах?

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ В НАФТОПРОДУКТАХ

Мета роботи: вивчити методику визначення вмісту сірки в нафтопродуктах; оцінити вплив наявності сірки в паливі на роботу дизельного двигуна.

Об'єкти дослідження: реактивні палива, бензини, дизельні палива.

Загальні теоретичні відомості

Сірка в нафтопродуктах, у тому числі й у дизельному паливі, може бути як у вільному, так і у зв'язаному стані у вигляді сірководню H_2S або інших органічних сполук.

Сірководень належить до активної групи і при контакті з металевими деталями двигуна вступає з ними в реакцію.

Інша група сірчистих сполук — неактивна, чи нейтральна. Ця група безпосередньо на метал не діє, але при згоранні палива сприяє утворенню корозійно активних оксидів сірки. Ці оксиди викликають основну корозію деталей двигуна.

Сірчиста корозія найбільш поширена в форсованих двигунах. Вона може бути газовою чи рідинною. Сірчистий SO_2 і сірчаній SO_3 ангідриди, що утворюються при згоранні палива в камері згорання двигуна, є причиною газової корозії верхньої частини циліндра й першого поршневого кільця. Оксиди сірки, прориваючи з продуктами згорання в картер двигуна, вступають у контакт із парами води, утворюють сірчисту й сірчані кислоти. Вони викликають рідинну корозію, що збільшує головним чином знос підшипників кривошипно-шатунного механізму. Крім того, сірка в паливі сприяє швидкому

відкладенню нагару на деталях двигуна, підвищенню його твердості і тим самим прискоренню абразивного зносу деталей.

Відомо, що зі збільшенням вмісту сірки в складі дизельного палива з 0,2 до 0,5 % знос деталей двигуна підвищується на 25—30 %, а при збільшенні вмісту її до 1 % знос зростає вдвічі. Тому вміст сірки в дизельному паливі строго нормується стандартом, і всі види дизельного палива розбиваються на дві підгрупи: малосірчисті, що містять до 0,2 % сірки, і сірчисті, в яких — до 0,5 % сірки.

Вміст сірки в дизельному паливі визначають за методом спалювання в лампі (ГОСТ 19121) з наступним поглинанням сірчистого ангідриду, що утворився, SO_2 розчином вуглекислого натрію та титруванням соляною кислотою.

Даний метод поширюється на легкі нафтопродукти, включаючи й нафтові масла з кінематичною в'язкістю не більше 22 сСт при 100 °С. Метод не поширюється на нафту й масла з присадками.

Порядок виконання експерименту

Для визначення вмісту сірки в нафтопродуктах застосовують апарат типу ОСУ (рис. 4.1); бюретки місткістю 10, 25 і 50 мл; пробірки; насос скляний водострумний; баню водяну; кислоту соляну; натрій вуглекислий (0,3 %-й розчин); метилоранж (0,05 %-й розчин); спирт етиловий; бензол; суміш хромову; воду дистильовану.

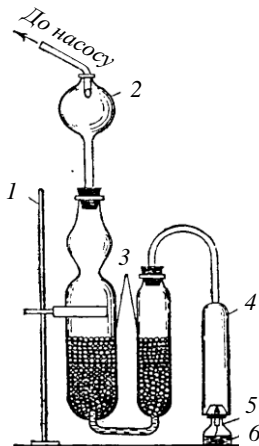


Рис. 4.1. Апарат типу ОСУ:

1 — штатив; 2 — брызкоуловлювач; 3 — абсорбери;
4 — лампове скло; 5 — лампочка; 6 — досліджуване паливо

Методика виконання експерименту

Перед виконанням досліду під час спалювання нафтопродукту без розріджувача в лампочку вливають 4—5 мл авіаційного бензину або його компонентів, 2—3 мл реактивного й дизельного палива, закривають її ковпачком і зважують.

Під час спалювання палива з розбавленням лампочку заповнюють нафтопродуктом:

Нафтопродукт і кількість, мл	Співвідношення з розчинником
Автомобільний бензин або його компоненти 1,0—3,0	1 : 1 або 2 : 1, або 3 : 1
Дизельне паливо 0,9—1,0	3 : 1
Масло з кінематичною в'язкістю більш 10 сСт за 100 °С 0,9—1,0	7 : 1
Масло з кінематичною в'язкістю до 10 сСт за 100 °С 2,0—2,3	3 : 1

Лампочку закривають ковпачком, зважують і додають розчинник у такому співвідношенні обсягу, щоб суміш добре горіла і не утворювала кіптяви. Після розведення й повного розчинення нафтопродукту вставляють гнотову трубочку з гнотом. Збирають апарат, краплеуловлювач, з'єднують між собою за допомогою гумових трубок і трійників. Усю систему апарата приєднують до насоса, що створює розрідження повітря.

В абсорбери апаратів піпеткою чи з бюретки наливають по 10 мл розчину вуглекислого натрію і 15 мл дистильованої води при вмісті сірки в нафтопродукті до 0,5 % і по 25 мл розчину вуглекислого натрію при вмісті сірки в нафтопродукті понад 0,5 %. Абсорбери встановлюють у підставки і з'єднують з краплеуловлювачами й ламповим склом. На гумові трубки між краплеуловлювачами і трійниками одягають гвинтові затиски.

Після того, як апарат зібраний, пускають у хід насос і встановлюють рівномірне всмоктування повітря через всі абсорбери.

Установлену лампочку з випробуванням нафтопродуктом запалюють полум'ям спиртівки (користуватися сірниками не дозволяється). Висота полум'я лампочки повинна бути 6—8 мм, регулюють її легким постукуванням лампочки (для зменшення полум'я) чи витягуванням голкою гнота погашеної лампочки (для його збільшення).

Швидкість усмоктування повітря підтримують однаковою в усіх абсорберах і регулюють її затискувачами так, щоб полум'я не чаділо і щоб бризки не потрапляли в краплеуловлювач. Випробуваний наф-

топродукт у лампочці спалюють повністю. Після спалювання розведеного нафтопродукту в лампочку наливають 1 мл розчинника, що спалюють повністю, потім ще 1 мм розчинника, і теж спалюють.

По закінченні цих процесів лампочку гасять (закривають її ковпачком) і через 3—5 хв виключають насос.

Апарат розбирають, краплеуловлювач, лампове скло і верхню частину абсорбера ретельно промивають струменем дистильованої води, підфарбованої метилоранжем (3 мл — на 1 л води) і зливають в абсорбер, у якому проводилося поглинання сірчистого ангідриду розчином вуглекислого натрію.

Апарат промивають невеликими порціями води, витрачаючи 50—70 мл дистильованої води, і вважають закінченим, якщо промивні води не забарвлюються в рожевий колір. Розчини в абсорберах перемішують за допомогою водострумного насоса чи груші.

Якщо при цьому розчин в абсорбері забарвлюється в рожевий колір, дослід повторюють з меншою наважкою нафтопродукту.

Першим титрують розчин з продуктами згорання контрольної рідини (чи розчинника, спирту) розчином соляної кислоти до рожевого кольору (контрольний дослід).

Потім титрують розчин, що містить продукти згорання випробуваного нафтопродукту. Титрування вважається закінченим, коли забарвлення титрованого розчину стає рожевим, ідентичним кольору відтитрованого контрольного розчину.

Якщо на титрування витрачено менше 3 мл (в абсорбер поміщено 10 мл розчину вуглекислого натрію) і 6 мл (в абсорбер поміщено 25 мл розчину вуглекислого натрію) розчину соляної кислоти, то дослід перероблюють з меншою навіскою нафтопродукту.

Масу випробуваного нафтопродукту визначають такими способами: для нафтопродуктів, що згоряють без розбавлення, — за різницею між масою лампочки з нафтопродуктом до дослідів і масою лампочки після дослідів; для нафтопродуктів, що горять з розбавленням, — за різницею між масою лампочки з нафтопродуктом і масою лампочки, зваженої перед дослідом.

Обробка результатів вимірювань

Вміст сірки обчислюють за формулою, %:

$$X = \frac{(V - V_1) \hat{E} \cdot 0,0008}{m} \cdot 100,$$

де V — об'єм 0,05 н. розчину соляної кислоти, витрачений на титрування контрольного дослідів, мл; V_1 — об'єм 0,05 н розчину соляної

кислоти, витрачений на титрування розчину після поглинання їм продуктів згоряння нафтопродукту, мл; K — поправочний коефіцієнт до титру 0,05 н розчину соляної кислоти; 0,0008 — маса сірки, еквівалентна 1 мл 0,05 н розчину соляної кислоти, м; m — маса випробуваного продукту, м.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- які групи сірчистих сполук існують, і яка група викликає основну корозію деталей двигуна?
- що служить причиною газової корозії верхньої частини циліндра й першого поршневого кільця?
- як впливає наявність сірки в паливі на роботу деталей дизеля?
- як класифікується дизельне паливо за вмістом сірки?

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ КРАПЛЕПАДІННЯ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ

Мета роботи: вивчення методики визначення температури краплепадіння пластичних мастил.

Об'єкти дослідження: пластичні мастила різних марок.

Загальні теоретичні відомості

Консистентні пластичні мастила — це пластичні колоїдні системи, які мають змащувальні властивості й складаються зазвичай з двох компонентів: змащувальної речовини та загусника.

Як загусник звичайно застосовують тверді, але достатньо пластичні речовини — мила (натрієві, кальцієві, літієві і ін.) або тверді вуглеводні (парафін, церезит). Загусник, як правило, міститься в мастилі в незначних кількостях — близько 10—20 % ваги останнього. Однак, специфічні властивості пластичного мастила визначаються, головним чином, загусником і — меншою мірою — маслом.

Для надання певних властивостей в пластичні мастила часто вводять присадки (протизносні, протизадирні, антиокисні, антикорозійні і т. д.).

Пластичні мастила виготовлені з використанням натрієвих мил, відрізняються міцністю і тугоплавкістю. Вони працездатні в умовах

високої температури (110—200 °С) і при значних навантаженнях. Прикладом може служити мастило НК-50, яке є продуктом загущення авіаційного масла МК-22 натрієвим милом. У нього додають колоїдний графіт для підвищення протизносних і протизадирних властивостей. Мастило застосовують у вузлах тертя, де можуть бути великі питомі навантаження й підвищена температура: для підшипників коліс шасі літаків і гелікоптерів, шлицевих з'єднань втулок повітряних гвинтів з валом двигуна, клапанного механізму поршневих авіаційних двигунів та ін.

Недоліком натрієвих мастил є їхня погана вологостійкість. Натрієве мило гарно розчиняється у воді, тому мастило при підвищеній вологості набухає й сповзає з двигуна. Тому необхідно ретельно слідкувати за вузлами тертя та вчасно відновлювати чи замінити мастило.

Гарні експлуатаційні властивості в літєвих мастил. Літєве мило за працездатністю в умовах високої температури поступається натрієвому, але воно не розчиняється у воді. У літєвих мастил хороші в'язкісно-температурні характеристики і їх успішно застосовують за низьких температур. Це пояснюється тим, що літєві мила мають високу загусну здатність і дозволяють отримувати стабільні мастила при загущенні малов'язких масел невеликою кількістю мила.

Прикладом може служити широко розповсюджене мастило ЦИАТИМ-201, яке виготовлене шляхом загущення вазелінового приладного масла МВП літєвим милом з додаванням стабілізуючої присадки. Діапазон робочих температур цього мастила від -60 до +140...150 °С. Різновидом ЦИАТИМ-201 є мастила: ЦИАТИМ-202, яке виготовлене на більш в'язкому мінеральному маслі і яке має велику температуру краплепадіння, і ЦИАТИМ-203, що містить протизносну і протизадирну присадки і застосовується для вузлів тертя з підвищеним питомим тиском (вузли автомату перекошу гелікоптера).

Кальцієве мило розчинне у воді, тому кальцієві мастила не бояться впливу вологи. Однак, вони не працездатні за високих температур. Це пояснюється тим, що кристалогідрати кальцієвого мила, які містять деяку кількість води (1—2 % від загальної ваги мастила), при температурі 80—100 °С втрачають її, структурний каркас мастила розпадається та перетворюється в крихкотілу безформну масу, масло з нього витікає.

Типовими представниками кальцієвих мастил є солідоли, які використовуються як мастила масового призначення.

Напружені режими роботи авіаційних консистентних мастил висувають особливо жорсткі вимоги до їхньої якості. У ряді вузлів тертя літаків допускаються високі температури. Наприклад, максимальні експлуатаційні температури в системі управління літаків можуть

досягати +80 °С, у механізмах випуску шасі і управління закрилками +95 °С, в підшипниках коліс +160 °С. Тому однією з найважливіших характеристик консистентних мастил є зміна їхніх властивостей під дією температури. При підвищенні температури закономірно змінюються такі властивості, як в'язкість, межа міцності, пенетрація і т. п., а при досягненні певної температури вони починають плавитись. Це є наслідком руйнування їх структури, і відбувається воно у відносно широкому інтервалі температур.

Про поведінку мастил при високих температурах можна судити за їхньою температурою краплепадіння, тобто температурою, за якою відбувається падіння першої краплі розплавленого мастила, поміщеного в капсулю стандартного приладу, що нагрівається в певних умовах.

Оцінка експлуатаційних властивостей мастил за температурою краплепадіння ґрунтується на припущенні, що при цій температурі мастило розплавлюється, перетворюється в рідину і змінює свої властивості.

Температура краплепадіння мастила є параметром, який дає змогу приблизно судити про верхню межу його застосування. Зазвичай вважають, що мастила можна застосовувати при температурі на 12—20 °С нижче за їхню температуру краплепадіння. Остання залежить від природи загусника мастила, так, наприклад, температури краплепадіння мастил, загущених твердими вуглеводнями, коливаються в межах від 50 до 80 °С, а натрієвими — від 100 до 200 °С і вище. Крім того, температура краплепадіння мастил залежить від в'язкості та природи масла, на якому вони виготовлені.

Мастила з температурою краплепадіння вище 100 °С вважаються тугоплавкими, від 65 до 100 °С — середньоплавкими, нижче 65 °С — низькоплавкими.

Методика виконання досліджень

Під час визначення температури краплепадіння мастил застосовується прилад Уббелодє, який складається з термостату зі шкалою від 0 до 125 °С чи від 100 до 250 °С, градуюваного через 1 °С. Нижня частина термометру щільно прикріплена до металевій гільзі з внутрішнім діаметром 10 мм, що має різьбу, на яку накручується металева трубка, що має збоку отвір. У нижній частині металевій трубки є буртик.

Гільза з трубною закріплена на термометрі так, що нижній край її знаходиться на одному рівні з нижнім кінцем термометру. У трубку вставляється скляний капсуль до упору в буртик. У приладі є: пробірки діаметром 40—45 мм; скляний стакан; кільцева мішалка; штатив з лапками; кільце на штативі; азбестова сітка; шпатель.

Досліджуване мастило шпателем щільно вмазують в скляний капсуль так, щоб в мастилі не було бульбашок повітря. Потім зрізають надлишок мастила з верхньої частини капсуля і поміщають його в металеву трубку приладу так, щоб він впирався в буртик. При цьому кулька термометр видавлює з капсуля деяку кількість мастила. Цей надлишок можна зняти шпателем.

Термометр з капсулем розташовують в пробірку так, щоб нижня частина останнього знаходилась на 25 мм від дна пробірки. Перед цим на дно пробірки кладуть круг з білого паперу. Потім пробірку закріплюють на водяній чи масляній бані і нагрівають з таким розрахунком, щоб температура дослідного мастила за 40 °С до очікуваної температури плавлення піднімалася зі швидкістю 1 °С за хвилину.

Температуру, за якої падає з нижнього отвору капсуля перша капля дослідного мастила, записують як температуру краплепадіння.

У випадку, коли мастило не утворює каплі, а витягується із капсуля у вигляді циліндру, за температуру краплепадіння обирають ту температуру, при якій витягнутий стовп мастила торкнеться дна пробірки.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- технології виготовлення пластичних мастил.
- метод оцінки експлуатаційних властивостей мастил.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ КОЛОЇДНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ПЛАСТИЧНОГО МАСТИЛА

Мета роботи: освоїти методику визначення колоїдної стабільності пластичних мастил; визначити колоїдну стабільність пластичних мастил.

Об'єкти дослідження: пластичні мастила різних марок.

Загальні теоретичні відомості

Пластичні мастила є колоїдними системами, що складаються з дисперсного середовища й дисперсної фази. Дисперсним середовищем служить рідке мінеральне масло, а дисперсною фазою — загусник.

До складу пластичних мастил входить 8—90 % мінерального масла і 10—20 % загусника, а також вода для підвищення їхньої колоїдної ста-

більшості. Іноді для поліпшення якості й появи специфічних властивостей до мастил додають різні присадки і наповнювачі, наприклад графіт.

При зберіганні, експлуатації з пластичного мастила не повинно виділятися масло, тобто мастило повинне мати колоїдну стабільність.

Під останньою розуміють стійкість пластичного мастила проти необоротного руйнування.

У більшості пластичних мастил із часом виділяється рідке масло. Це явище підсилюється під дією високої температури, тиску й перемішування.

Колоїдна стабільність зростає зі збільшенням кількості загусника в мастилі й падає зі зниженням в'язкості мінерального масла. Чим більше відпресовується з пластичного мастила масла, тим нижче його колоїдна стабільність. Мастило з низькою колоїдною стабільністю (наприклад, ЦИАТИМ-201) розфасовують у дрібну тару.

Порядок виконання експерименту

При визначенні колоїдної стабільності пластичного мастила за ГОСТ 7142 використовують апарат АКС, шпатель, скло плоске, фільтри беззольні типу «біла стрічка», бензол, бензин-розчинник.

Методика виконання експерименту

Визначення колоїдної стабільності мастила проводять на апараті АКС (рис. 4.2) при заданих навантаженні, часі й температурі.

Апарат є лабораторним приладом настільного типу звичайного виконання. Він складається з корпусу 1, касети з датчиком 2, блоку навантаження і виміру 3, блоку центрального процесора 6, блоку живлення 4. Для установки апарата в горизонтальне положення передбачені регульовані ніжки-гвинти 9. По напрямних у корпус встановлюється касета. У касеті є скло, на нього при іспиті розміщують фільтри, чашечку з поршнем і випробуваним змащенням.

Проведення досліду за заданої температури забезпечує напівпровідниковий термостат, нагрів й охолодження здійснюють два мікроохолоджувача, контроль температури робить вбудований термоперетворювач.

Чашечку з поршнем промивають бензином або бензолом, висушують і зважують з похибкою не більш 0,0002 г.

Потім у неї накладають шпателем випробуване мастило, не допускаючи утворення бульбашок повітря, зважують з похибкою не більш 0,0002 г і визначають масу мастила, взятого для досліду.

Один беззольний паперовий фільтр змочують маслом, віджимають між двома чистими беззольними паперовими фільтрами і зважують з похибкою не більш 0,0002 г.

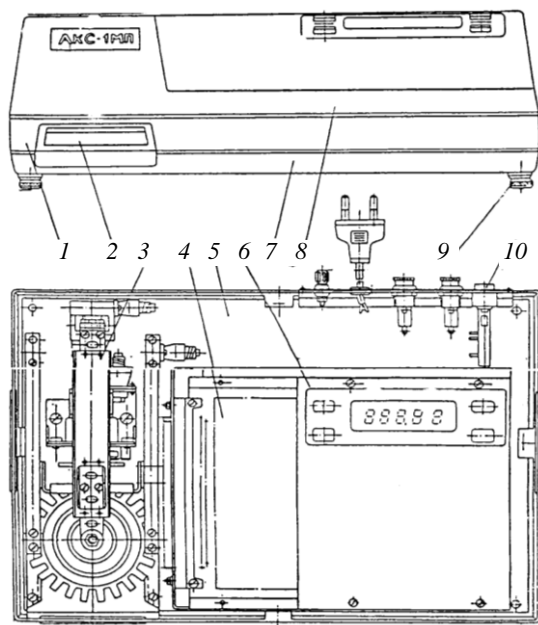


Рис. 4.2. Апарат АКС для визначення колоїдної стабільності:
 1 — корпус; 2 — касета з датчиком; 3 — блок навантаження і виміру;
 4 — блок живлення; 5 — шасі; 6 — блок центрального процесора; 7 —
 кришка нижня; 8 — кришка верхня; 9 — ніжка-гвинт; 10 — кнопка «Мережа»

На мастило в чашечці кладуть просочений фільтр так, щоб між фільтром і змащенням не було бульбашок повітря, і поміщують чашечку на 9—11 чистих паперових фільтрів.

Установлюють чашечку з фільтрами на скло і фіксують шайбою (щоб уникнути зсуву чашечки під час іспиту). Уставляють касету з чашечкою та фільтрами в апарат. Відповідно до умов досліду використовують потрібний вантаж.

Натискають кнопку «Мережа». Апарат готовий до наступної роботи й знаходиться у вихідному положенні, а на цифровому табло виводиться температура термостата. При включенні в мережу відбувається автоматична установка термостатування 20 °С. Для збільшення температури досліду натискають кнопку «Завдання», при цьому відбувається збільшення температури досліду до 80 °С дискретно через 5 °С після кожного натискання. Для зменшення температури досліду натискають кнопку «Контроль», при цьому відбувається зменшення температури досліду до 20 °С, дискретно через 5 °С після кожного натискання.

Натискають кнопку «Пуск», при цьому відбуваються опускання термостата на чашечку та термостатування протягом $10 \pm 0,5$ хв. На цифрове табло виводиться температура чашечки з досліджуванним мастилом.

Для контролю заданої температури термостатування натискають на кнопку «Завдання». При натисканні кнопки «Контроль» на цифрове табло виводиться час термостатування в хвилинах і секундах.

Після 10 хв термостатування відбувається плавне навантаження поршня, що продовжується до 0,5 хв.

На цифрове табло виводиться процентне співвідношення відпресованого масла з мастила. Для контролю температури термостатування натискають кнопку «Завдання». При натисканні кнопки «Контроль» на цифрове табло виводиться час досліду у хвилинах і секундах.

Після закінчення 0,5 хв навантаження припиняється, відбувається розвантаження датчика та лунає серія коротких звукових сигналів (закінчення іспиту). Після цього записують показання цифрового табло апарата й натискають кнопку «Стоп».

Чашечку зі змащенням і просоченим фільтром зважують з похибкою не більше 0,0002 г.

Для наступного контролю колоїдної стабільності, вимірюваної апаратом, натискають кнопку «Контроль». У разі необхідності припинення іспиту до його закінчення натискають кнопку «Стоп».

Обробка результатів вимірювання

Основним способом одержання кінцевого результату досліду є розрахунок за стандартним ваговим методом. Результат, виведений на цифровий індикатор апарата, є орієнтованим.

Кількість масла, відпресованого з мастила, обчислюють за формулою, %:

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100,$$

де m_1 — маса чашечки зі змащенням і просоченою олією беззолним фільтром до іспиту, м; m_2 — маса чашечки зі змащенням і просоченою олією беззолним фільтром після іспиту, м; m — маса випробуваного змащення, м.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- що розуміється під колоїдною стабільністю пластичного змащення?
- що впливає на колоїдну стабільність пластичного змащення?

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ КОРОЗИЙНОСТІ ПАЛИВА НА МІДНІЙ ПЛАСТИНЦІ

Мета роботи: вивчити методику випробування палив на мідній пластинці; оцінити вплив сірчистих сполук, що містяться в паливі, на корозійну активність випробуваного палива.

Загальні теоретичні відомості

Метод випробування на мідній пластинці служить для оцінки корозійної активності палива, що проявляється у вигляді безпосередньої хімічної взаємодії металів, з яких виготовляються цистерни, резервуари, паливні баки, агрегати паливної системи, з активними хімічними сполуками, що входять до складу палива.

Усі вуглеводні, які є вуглеводневою основою палива, інертні стосовно чорних і кольорових металів.

Корозійна активність палива залежить тільки від наявності в ньому активних гетероатомних сполук, якими є елементна сірка, сірководень, меркаптани, карбонові кислоти.

Сучасна технологія одержання палива практично виключає можливість присутності в них елементної сірки й сірководню в кількостях, що викликають корозійний вплив на метали.

Відсутність елементної сірки й сірководню в паливі надійно контролюється випробуванням його на мідній пластинці. Паливо витримує ці досліді, якщо вміст у ньому вільної сірки не вище 0,0015, а сірководню — більше 0,0003 % (за масою).

Сульфідна й тиофенова сірка, що присутні в паливі, не підвищує його корозійну активність відносно кольорових металів. Тому корозійна активність палива, пов'язана з наявністю сірковмісних сполук, в основному залежить від вмісту меркаптанової сірки.

Про залежність корозійної активності від вмісту меркаптанової сірки свідчать також результати дослідження з використанням методу радіоактивних ізотопів корозійного зносу плунжерних пар паливного насоса високого тиску.

Корозійна активність меркаптанової сірки в паливі істотно залежить від присутності в ньому вільної води та розчиненого кисню, що прискорюють процес утворення меркаптанів за рахунок реакції між гідроксидами металу й меркаптанами.

Вільна вода в паливі, що містить меркаптани, призводить до збільшення корозійного впливу на зразки різних сталей у кілька разів.

Порядок виконання експерименту

При виконанні дослідів застосовують: пробірки скляні з зовнішнім діаметром 15—20 мм і висотою 150 мм; пластинки з електролітної міді марки МО чи М1 розмірами 40 × 10 × 2 мм, із шорсткістю поверхонь, що відповідає 8-му класу чистоти; баню водяну; термометр ртутний лабораторний типу А-11 № 2; чашу випарну порцелянову; пінцет з нержавіючої сталі; спирт етиловий ректифікаційний; бензол; шліфувальну «шкурку»; вату гігроскопічну; папір фільтрувальний; пробки коркові.

Методика проведення вимірювання

Перед дослідом мідні пластинки ретельно шліфують, промивають спиртом і висушують на фільтрувальному папері. Торкатися руками щойношліфованої поверхні пластинок не можна.

Випробуване паливо наливають у пробірку приблизно до половини її висоти, опускають у нього пінцетом одну пластинку, закривають пробірку корковою пробкою й занурюють у водяну лазню. Температура води в бані повинна бути $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, а рівень води — на 30 мм вище рівня палива в пробірці. Останню витримують у бані протягом 3 год, потім пластинку витягають, промивають спиртобензольною сумішшю, просушують на фільтрувальному папері (промокаючи). Торкання руками поверхні пластинки не допускається.

Просушену пластинку оглядають з усіх боків, порівнюють зі щойношліфованою пластинкою (еталон) і встановлюють зміну (чи відсутність зміни) кольору, наявність (чи відсутність) нальотів плям на поверхні. Поява рівномірного жовтогарячого відтінку, без зміни первісного блиску, не вважається зміною кольору пластинки.

За незначної концентрації елементарної сірки в паливі мідна пластинка покривається блідо-сірими плямами, а при великому вмісті сірки — чорним нальотом. У разі наявності сірководню мідна пластинка набуває сірого кольору з червоними розводами. В усіх інших випадках вважається, що паливо відповідає вимогам.

Обробка результатів вимірювання

Кількісно корозійну активність палива обчислюють за формулою, г/м^2 :

$$\hat{E} = \frac{m_1 - m_2}{S},$$

де m_1 і m_2 — маса пластинки до та після досліду, м; S — площа пластинки, м^2 .

Для нафтопродуктів показник «випробування на мідній пластинці» регламентується як «витримує».

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- чому корозійну активність палива оцінюють за його впливом на мідну пластинку?
- яка роль сірки та сірчистих сполук (і яких?) у паливі на його корозійну активність?
- як впливає зміст води на корозійну активність дизельного палива й у чому механізм цього впливу?

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ФІЛЬТРОВАНОСТІ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Мета роботи: вивчити методику визначення коефіцієнта фільтрованості дизельного палива; навчитися працювати з приладом для визначення коефіцієнта фільтрованості; оцінити вплив фільтрованості палива на роботу двигуна.

Загальні теоретичні відомості

Чистота палива має велике значення для нормального функціонування працездатних елементів дизельної паливної апаратури та характеризується коефіцієнтом фільтрованості K_f .

При надмірному забрудненні палива забиваються пори паперових фільтрів тонкого очищення палива.

Дослідження показали, що деякі фізико-хімічні показники різних марок дизельного палива впливають на погіршення їх фільтрованості. Наприклад, наявність механічних домішок і смолистих сполук, мил нафтоених кислот і води погіршує фільтрованість палива.

Досліди, проведені в Центральному НДІ паливної апаратури (ЦНИИТА), показали, що зміни гідрощільності плунжерних пар при роботі на паливі з забрудненнями розміром менше 2 мкм практично не відбувається, тобто таке паливо не впливає на знос, а паливо з за-

брудненнями більш 4 мкм викликає інтенсивний знос плунжерної пари паливного насоса високого тиску (ТНВД).

Коефіцієнт фільтрованості визначають на приладі, розробленому в ЦНІИТА, методом фільтрування через паперовий фільтр БФДТ при атмосферному тиску десяти порцій фільтрованого палива й визначенні відносини часу фільтрації десятої порції палива до першого. Для товарних марок дизельного палива коефіцієнт фільтрованості не повинен перевищувати 2. Цей показник визначає ефективність і надійність роботи двигуна, особливо його паливної апаратури. Для плунжерів і гільз ТНВД зазори становлять 1,5—4,0 мкм.

Частки забруднень, що потрапляють у паливо з атмосфери (пил) і інших джерел, які мають розміри понад 4,0 мкм, викликають підвищений знос деталей і прецизійних пар ТНВД, що і визначає відповідні вимоги до очищення палива.

У товарних марках дизельного палива міститься, в основному, розчинена вода (0,002—0,008 %), що не впливає на коефіцієнт фільтрованості. Не розчинена в паливі вода (0,01 % і більше) приводить до підвищення коефіцієнта фільтрованості. Однак, вплив цього фактора неоднозначний.

Присутність у паливі поверхнево-активних речовин — мил нафтових кислот, смолистих сіркоорганічних сполук — збільшує негативний вплив емульсійної води на фільтрованість палива. Досить (15—20)Ч10—4 % мил нафтових кислот, що утворюються при залужненні палива, щоб коефіцієнт фільтрованості підвищився з 2 до 4—5.

Вміст механічних домішок у товарних видах палива, що випускаються на нафтопереробних заводах (НПЗ), становить 0,002—0,004 %. Ця кількість не відбивається на коефіцієнті фільтрованості при виключенні інших негативних факторів. Для дизельного палива марок «Л», «З», «А» значення коефіцієнта фільтрованості нормується як «не більш як 3».

Порядок виконання експерименту

Для визначення коефіцієнта фільтрованості палива застосовують спеціальний прилад (рис. 4.3), папір фільтрувальну марки БФДТ із тонкістю відсівання не більш 3 мкм і товщиною $0,33 \pm 0,3$ мм, кільця гумові (фторопластові, поліетиленові) із зовнішнім діаметром 16—18 мм, склянка скляний лабораторний місткістю 400—500 мол, секундомір, штатив лабораторний із затискувачами для кріплення приладу.

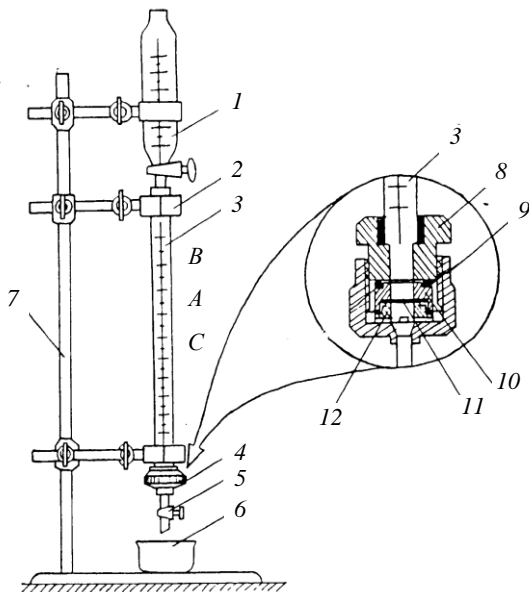


Рис. 4.3. Прилад для визначення коефіцієнта фільтрованості палива:
 1 — лійка; 2 — затискувач для кріплення приладу; 3 — скляна трубка;
 4 — корпус приладу; 5 — кран; 6 — склянка; 7 — штатив; 8 — оправа;
 9 — кільця гумові; 10 — оправа фільтра; 11 — фільтр; 12 — сидло фільтра

Методика виконання вимірювання

Для визначення коефіцієнта фільтрованості пробу палива (250 мл) ретельно перемішують протягом 2—3 хв і поміщають у скляний посуд, попередньо промити й просушену.

Проведення досліду починають при перекритих кранах лійки і приладу. У скляну лійку 1 (див. рис. 4.3) наливають 50 мл ретельно перемішаного випробуваного палива і заповнюють ним скляну трубку 3 приладу до верхньої оцінки. Щоб уникнути утворення в приладі повітряних пухирців паливо зі скляної лійки варто наливати по скляній трубці.

Далі скляну лійку 1 знову заповнюють до мітки 50 мл. Після 2 хв витримки палива в приладі одночасно відкривають скляний кран 5 і включають секундомір, яким вимірюють час витікання (t_1) 2 мл палива (V_1) від верхньої мітки *B* градуйованої скляної трубки до середньої мітки *A*. Не припиняючи фільтрування, у градуйовану скляну трубку приладу зі скляної лійки заливають 5 мл палива (V_2) і, коли

рівень палива досягне верхньої мітки B , знову вимірюють час витікання (t_2) 2 мл палива від мітки B до мітки A .

Для визначення коефіцієнта фільтрованості повинно бути проведено 10 аналогічних вимірювань, при цьому 5 мл палива варто додавати не пізніше того, коли рівень палива досягне нижньої оцінки 3, тобто знизиться не більше ніж на 2 мл. Останнім виміром повинен бути час витікання останніх 2 мл палива з 50 мл, залитих у лійку 1. Результати вимірів заносять у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАННЯ, СПОСТЕРЕЖЕНЬ І ОБЧИСЛЕНЬ

Визначувані величини	Дані досліджень	
	1	2
Час фільтрації першої порції палива t_1 , хв		
Час фільтрації останньої порції палива t_{10} , хв		
Коефіцієнт фільтрованості $K_\phi = t_{10} / t_1$		

Розбіжність, що допускається, між двома визначеннями K_ϕ не повинна перевищувати 10 % від значення меншого результату.

Завдання для самостійної роботи

Пояснити:

- чому метод оцінки чистоти дизельного палива стандартизований?
- як впливають вода та інші домішки в паливі на роботу паливної апаратури дизеля?
- які заходи в умовах експлуатації повинні виконуватися для забезпечення необхідної чистоти дизельного палива?

Мь дуть 5

Курсовий проект

Основною метою виконання курсового проекту є практичне використання студентами теоретичних знань у галузі організації раціонального використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин для розв'язання практичних завдань. А також навчання студентів самостійно працювати з навчальною, науково-технічною, патентною, статистичною та нормативно-технічною літературою для вивчення, розкриття та засвоєння матеріалу з проблем видобутку, транспорту, зберігання, контролю якості, випробування та безпосереднього використання паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин.

Сутність курсового проекту полягає у підготовці студента до дипломного проектування.

Методичні рекомендації та вимоги до курсового проекту

Пояснювальна записка оформлюється відповідно до вимог ГОСТ 2.104, ГОСТ 2.105, ГОСТ 7.32. Одиниці вимірювання повинні бути наведені в системі СІ відповідно до вимог ГОСТ 8.417 і ГОСТ 16263.

Структура пояснювальної записки повинна містити:

- титульний аркуш;
- завдання на виконання курсового проекту;
- реферат;
- зміст;
- перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів;
- вступ;
- основна частина, у розділах якої розкривається зміст курсового проекту;
- висновки;
- список використаної літератури;
- додатки.

Пояснювальна записка має розкривати зміст курсового проекту. Матеріали повинні бути викладені грамотно, чітко та стисло. При

цьому в тексті записки мають бути обов'язкові посилання на використані літературні та інші джерела.

Текстовий та графічний матеріал записки друкується комп'ютерним способом на одному боці аркушів формату А4 через 1,5 міжрядкового інтервалу, текст вирівнюється по ширині аркуша.

Текстовий редактор — Word for Windows, версія 7.0, більш пізні.

Шрифт — Times New Roman, кегль 14 пт.

Обсяг пояснювальної записки 30—50 сторінок.

Зразок оформлення титульного аркуша пояснювальної записки наведено в дод. 1. Зразок оформлення аркуша завдання наведено в дод. 2.

Реферат пояснювальної записки призначений для ознайомлення зі змістом курсового проекту. Він має бути стислим, але інформативним, і містити відомості, які дозволяють отримати повне уявлення щодо проекту.

Реферат повинен містити:

- відомості про обсяг пояснювальної записки, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків, літературних джерел;

- основний текст;

- перелік ключових слів (словосполучень).

Реферат належить виконувати обсягом не більше, як 500 слів на одній сторінці пояснювальної записки.

Перелік ключових слів (словосполучень) розміщується після основного тексту реферату. Цей перелік повинен містити від 5 до 15 слів (словосполучень), надрукованих великими літерами в називному відмінку через кому. Зразок оформлення реферату наведено в дод. 3.

Аркуш зі змістом пояснювальної записки розміщується після реферату, починаючи з нової сторінки. До змісту включають заголовки структурних елементів пояснювальної записки: перелік умовних позначень; вступ; послідовно назви всіх розділів, підрозділів, пунктів і підпунктів пояснювальної записки; висновки та рекомендації; список використаної літератури; назви додатків. Праворуч наводяться номери сторінок, з яких починається зазначений матеріал.

Обсяг вступу — не більше 2—3 сторінки. Вступ повинен містити: актуальність обраної теми; формулювання мети та завдання курсового проектування; об'єкт та предмет розгляду.

Основну частину курсового проекту рекомендується виконувати на основі аналізу науково-технічної та нормативної літератури.

За результатами виконання курсового проекту необхідно зробити висновки та рекомендації з їх обов'язковим обґрунтуванням.

Відповідно до вимог стандарту 2.104, 2.106 ЄСКД кожний розділ пояснювальної записки курсового проекту повинен починатися з

нового аркушу і мати рамку з полями: ліве — 20 мм, верхнє, нижнє, праве — по 5 мм.

Заголовки структурних елементів та розділів друкуються великими напівжирними літерами без крапки в кінці та вирівнюються по середині рядка.

Заголовки підрозділів, пунктів та підпунктів друкуються з абзацу (5 знаків) нормальними літерами, починаючи з першої великої літери. Відстань між заголовками та наступним чи попереднім текстом повинна бути не менше двох рядків.

Розміщення заголовку в нижній частині аркуша, якщо після нього залишається менше двох рядків тексту, забороняється. Перенесення слів та їх підкреслювання в заголовку не допускається.

Розділи, підрозділи, пункти та підпункти нумеруються арабськими цифрами. У кінці номера має бути крапка, наприклад: 1.1. Аналіз методів визначення вмісту сірки в паливах.

Заголовки структурних елементів пояснювальної записки: РЕФЕРАТ, ЗМІСТ, ВСТУП, ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ, СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ не нумеруються.

У списку літератури наводяться всі використані літературні джерела під час курсового проектування. Бібліографічні видання наводяться в порядку їх згадування в тексті згідно з вимогами чинних стандартів. Посилання в тексті на використанні літературні джерела зазначати порядковим номером зі списку використаної літератури, виділеним квадратними дужками.

Ілюстрації (схеми, графіки, креслення, таблиці) мають бути розташовані таким чином, щоб їх можна було розглядати без повороту або з поворотом за годинниковою стрілкою. Ілюстрації починаються словом «Рис.» (крім таблиць) і нумеруються арабськими цифрами в межах розділу (за винятком ілюстрацій, наведених у додатках). Позначення ілюстрації — номер, що складається з номеру розділу та її порядкового номеру, розділених крапкою, та пояснювальна назва без крапки (наприклад, Рис. 1.2. Принципова схема).

Ілюстрації розташовуються безпосередньо після тексту, в якому вони згадуються вперше, або на наступній сторінці з обов'язковим посиланням на них у тексті.

Таблиці нумеруються арабськими цифрами в межах розділу (за винятком наведених у додатках). Напис «Таблиця» з вказівкою номера розташовується праворуч над її заголовком.

Формули розміщують безпосередньо після тексту, в якому вони згадуються; причому вище та нижче кожної формули має бути по одному вільному рядку. Номер формули складається аналогічно іншим. Пояснення символів та числових коефіцієнтів формул у тій

послідовності, в якій вони наведені в формулі. Причому перший рядок пояснення починається з абзацу словом «де» без двокрапок, а пояснення кожного символу надається з нового рядка.

Сторінки пояснювальної записки нумеруються арабськими цифрами в правому нижньому куті з наскрізною нумерацією по всій записці. Нумерація сторінок починається з цифри 3 на аркуші реферату.

Додатки оформлюються як продовження основної частини пояснювальної записки та розташовується в порядку згадування в основному тексті. Кожний додаток має починатися з нової сторінки з вказівкою в її правому верхньому куті слова «Додаток» з номером і мати змістовний заголовок, що розташовується нижче. Заголовки додатків друкуються великими напівжирними літерами без крапки в кінці та вирівнюються посередині рядка.

Теми курсових проектів

1. Вплив розчинених газів на експлуатаційні властивості реактивних палив.

2. Термоокиснювальна стабільність реактивного палива.

3. Хімічна стабільність палива. Попередження окиснення палива.

4. Фізична стабільність палива.

5. Методи підвищення фізичної стабільності палива.

6. Протизносні властивості палива. Методи покращення протизносних властивостей палива.

7. Антидетонаційні властивості авіаційних та автомобільних бензинів. Октанове число. Сортність авіаційних бензинів.

8. Альтернативні джерела енергії для двигунів повітряних кораблів та автотранспортних засобів.

9. Класифікація втрат паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин.

10. Невідновлювальні втрати палива від випаровування в умовах зберігання та наповнення резервуарів. Методи й засоби запобігання втратам палива від випаровування.

11. Невідновлювальні втрати палива від випаровування під час видобутку, підготовки, переробки, зберігання та транспортування.

12. Невідновлювальні втрати палива від випаровування під час заправки транспортних засобів.

13. Втрати палива від випаровування в умовах польоту літака. Методи й засоби запобігання цим втратам.

14. Невідновлювальні втрати авіаційного палива. Класифікація. Методи економії та раціонального використання палива.

15. Оптичні властивості палива.
16. Біологічна стабільність палива. Методи поліпшення біологічної стабільності палива.
17. Компонентний склад автомобільних та авіаційних бензинів. Характеристика хімічного та групового складу палива.
18. Обґрунтування критеріїв взаємозаміни реактивного палива різних країн-виробників.
19. Обґрунтування критеріїв взаємозаміни авто- та авіабензинів різних країн-виробників.
20. Обґрунтування критеріїв взаємозаміни дизельних палив різних країн-виробників.
21. Енергетичні властивості палива.
22. Хімія та фізика горіння палива.
23. Механізм горіння. Фактори, що впливають на процес горіння.
24. Реологічні властивості палива.
25. Охолоджуюча властивість палива.
26. Корозійність палива. Фактори, що впливають на корозійні процеси.
27. Нафто- і газопереробні заводи.
28. Технологічні схеми переробки нафти й газу.
29. Обводнення палива. Вплив води на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості паливно-мастильних матеріалів.
30. Класифікація нафтопродуктів. Класифікація палива, мастильних матеріалів, технічних рідин, присадок і добавок.
31. Асортимент, номенклатура паливно-мастильних матеріалів для наземної техніки. Асортимент, номенклатура паливно-мастильних матеріалів для повітряних кораблів.
32. Міжнародна класифікація масел. Асортимент та номенклатура. Відповідність зарубіжних та вітчизняних класифікацій масел.
33. Чистота паливно-мастильних матеріалів та надійність роботи машин і механізмів.
34. Вплив смолоподібних речовин на якість паливно-мастильних матеріалів.
35. Корозійність паливно-мастильних матеріалів.
36. Воднева енергетика. Паливні елементи.
37. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів методами відстоювання.
38. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом застосування центрифуг.
39. Забезпечення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом застосування сорбційних матеріалів.
40. Забезпечення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом застосування фільтраційних матеріалів.

41. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів хімічними методами.
42. Регенерація відпрацьованих масел.
43. Відновлення якості паливно-мастильних матеріалів шляхом змішування компонентів.
44. Фізико-хімічні властивості рослинних масел.
45. Одержання альтернативних моторних палив із вугілля.
46. Реформульовані бензини.
47. Оптимізація вимог до якості палива для реактивних двигунів.
48. Фізико-хімічні основи раціонального використання паливно-мастильних матеріалів. Обліково-розрахункові операції на підприємствах нафтопродуктозабезпечення.
49. Класифікація, асортимент, номенклатура присадок до палив. Фізико-хімічні основи застосування.
50. Класифікація, асортимент, номенклатура присадок до масел. Фізико-хімічні основи застосування.
51. Газоподібні палива — альтернатива вирішення еколого-економічної проблеми.
52. Прогнозування та оцінка втрат палива від випаровування.
53. Експлуатаційні та фізико-хімічні властивості ракетних палив.
54. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив і мастильних матеріалів на основі рослинних олій.
55. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості біогазу.
56. Сорбційно-термодинамічні системи уловлювання вуглеводнів.
57. Застосування захисних покриттів на основі поверхнево-активних речовин для зменшення втрат палив від випаровування.
58. Розробка програмного модулю для прогнозування та оцінки фактичних втрат автомобільних бензинів під час малих та великих «дыхань».
59. Підвищення екологічності автомобілів застосуванням катализаторів.
60. Підвищення екологічності автомобільних бензинів.
61. Підвищення екологічності дизельних палив.
62. Сірка та її сполуки в складі моторних палив. Вплив на експлуатаційні властивості.
63. Гігроскопічність палив.
64. Ефективність переробки нафти.
65. Нафтопереробні заводи України.
66. Біохімічне очищення нафтовмісних вод.
67. Підземні сховища нафти і газу.
68. Нафтогазотранспортна система України.
69. Корозія металів і методи боротьби з нею.

70. Теплові двигуни та класифікація палив.
 71. Способи використання метанолу в карбюраторних двигунах.
 72. Біорозчеплення моторних масел.
 73. Енергоощадний потенціал фулеренів.
 74. Система допуску до виробництва та використання паливно-мастильних матеріалів у техніці.
 75. Випробування паливно-мастильних матеріалів. Система кодування паливно-мастильних матеріалів.
 76. Комплекс кваліфікаційних методів випробування паливно-мастильних матеріалів.
 77. Виробництво альтернативних видів палива і мастильних матеріалів із використанням рослинних олій у світі та в Україні.
 78. Енергія з біомаси. Оцінка доступності біомаси як палива для енергетики.
 79. Нетрадиційні джерела енергії.
 80. Збереження якості нафтопродуктів паливно-мастильних матеріалів.
 81. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями автомобільних бензинів (приклад наведено в дод. 7).
 82. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями авіаційних бензинів.
 83. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями дизельних палив.
 84. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями палив для реактивних двигунів.
 85. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями моторних масел.
 86. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями пластичних мастил.
 87. Скласти таблицю взаємозв'язку показників якості з експлуатаційними властивостями технічних рідин.
-
-

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Теоретические основы химмотологии / Под ред. А. А. Браткова. — М.: Химия, 1985. — 320 с.
2. Химмотология ракетного и реактивного топлив / Под ред. А. А. Браткова. — М.: Химия, 1987. — 304 с.
3. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лахши В. Л. Химмотология. — М.: Химия, 1987. — 304 с.
4. Большаков Г. Ф. Физико-химические основы применения топлив и масел. — Новосибирск: Наука, 1987. — 269 с.
5. Гайванович В. І., Топільницький П. І., Палюх В. М. Хіммотологія бензинів. — Львів: Вид-во військового ін-ту Держ. ун-ту «Львівська політехніка», 2000. — 157 с.
6. Бойченко С. В. Рациональне використання вуглеводневих палив. — К.: НАУ, 2001. — 216 с.
7. Хіммотологія: Лабораторний практикум / С. В. Бойченко, Ю. О. Бейко, В. В. Єфименко, О. С. Тітова. — К.: НАУ, 2003. — 88 с.
8. Химия нефти и газа / Под ред. В. А. Проскуракова, А. Е. Драбкина. — Л.: Химия, 1995. — 446 с.
9. Техника, технология транспорта и хранения нефти и газа / Под ред. В. Ф. Новоселова. — М.: Недра, 1992. — 320 с.
4. Глущенко И. М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. — М.: Металлургия, 1990. — 296 с.
10. Кулиев Р. Ш., Ширинов Ф. Р., Кулиев Ф. А. Физико-химические свойства некоторых растительных масел // Химия и технология топлив и масел, 1999. — № 4. — С. 36—37.
11. Гайнуллин Ф. Н., Андреев А. Е. Использование углеводородных газов в качестве моторного топлива. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. — 52 с.
12. Братичак М. М. Одержання альтернативних моторних палив із вугілля: Конспект лекцій. — Львів: ДУЛП, 1998. — 64 с.
13. Школьников В. М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.

14. *Большаков Г. Ф.* Восстановление и контроль качества нефтепродуктов. — Л.: Недра, 1982. — 350 с.
15. *Брагинский О. Б., Шлихтер Э. Б.* Мировая нефтепереработка. — М.: Academia, 2002. — 262 с.
16. *Караулов А. К., Худолый Н. Н.* Автомобильные топлива. Бензины и дизельные топлива: Справочник. — К.: Журнал «Радуга», 1999. — 214 с.
17. *Мазуров В. А.* Подземное газонефтехранилище в отложениях каменной соли. — М.: Недра, 1982. — 212 с.
18. *Броун С. И.* Нефть, газ и эргономика. — М.: Недра, 1988. — 149 с.
19. *Глоба В. М.* Спорудження нафтобаз і газосховищ. — І-Ф-К.: Наук. думка, 1994. — 199 с.
20. *Крылова Г. Д.* Основы стандартизации, сертификации, метрологии: Учебник для вузов. — М.: Аудит, ЮНИТИ, 1998. — 479 с.
21. *Зеркалов Д. В.* Економія нафтопродуктів. — К.: Техінформ, 1997. — 197 с.
22. Защита металлических сооружений от подземной коррозии // *И. В. Стрижевский, А. М. Зиневич, К. К. Никольский.* Справочник. — М.: Недра, 1981. — 293 с.
23. *Середницький Я. А., Ніронович І. О.* Протикорозійний захист магістральних трубопроводів та перспективи впровадження високоефективних ізоляційних покриттів // *Нафтова і газова промисловість*, 1995. — № 1. — С. 33—36.
24. *Рыбак Б. М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: Гостоптехиздат, 1962. — 887 с.
25. *Абдуллаев А. А.* Контроль в процессах транспорта и хранения нефтепродуктов. — М.: Недра, 1990. — 263 с.
26. *Рябцев Н. И.* Природные и искусственные газы. — М.: Химия, 1978. — 80 с.
27. Енергетичні ресурси та потоки / *А. К. Шидловський, Ю. О. Віхорєв, В. О. Гінайло та ін.; Під ред. А. К. Шидловського.* — К.: Укр. енциклопедичні знання, 2003. — 472 с.
28. *Розгонюк В. В., Хачикян Л. А., Григіль М. А. та ін.* Експлуатаційникові газонафтового комплексу. — К.: Росток, 1998. — 430 с.
29. *Бурлака Г. Г., Зиневич В. О.* Рынок нефти и нефтепродуктов на рубеже XXI века. — К.: ЗАО «ВИПОЛ», 2003. — 332 с.
30. *Гуреев А. А., Азев В. С.* Автомобильные бензины. Свойства и применение. — М.: Нефть и газ, 1996. — 444 с.
31. *Степанов А. В., Горюнов В. С.* Ресурсосберегающая технология переработки нефти. — К.: Наук. думка, 1993. — 269 с.

32. *Чулков П. В., Чулков И. П.* Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология. — М.: Политехника, 1998. — 302 с.

33. *Бойченко С. В.* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. — К.: КМУГА, 1999. — 104 с.

34. *Абузова Ф. Ф.* Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов при их транспортировке и хранении. — М.: Недра, 1981. — 260 с.

35. *Яковлев В. С.* Хранение нефтепродуктов. Проблема защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1987. — 150 с.

36. *Абросимов А. А., Гуреев А. А.* Экологические аспекты применения нефтепродуктов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. — 91 с.

37. *Фукс И. Г., Спиркин В. Г., Шабалина Т. Н.* Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле. — М.: ДГУП «Нефть и газ» ДГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. — 280 с.

38. *Буяновский И. А., Фукс И. Г., Шабина Т. Н.* Граничная смазка: этапы развития трибологии. — М.: ДГУП «Нефть и газ» ДГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2002. — 280 с.

39. *Данилов А. М.* Введение в химмотологию. — М.: «Техника», 2003. — 464 с.

Додаток 1

**Зразок оформлення титульного аркуша
пояснювальної записки**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра хімії і хімічної технології

**КУРСОВИЙ ПРОЕКТ
(домашня робота)
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

з дисципліни «Хімотологія»

Тема: Дослідження втрат нафтопродуктів від випаровування та розробка заходів з їх мінімізації

Виконав: студент 501 групи факультет
охорони довкілля Михайлов О. К.

Керівник: д. т. н., доцент Петров Д. Н.

Робота захищена: « ___ » _____ 2006 р.

Оцінка: _____

Підпис керівника: _____

Київ 2006

**Зразок оформлення завдання
на курсове проектування**

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра хімії і хімічної технології

ЗАВДАННЯ
на курсовий проект (домашню роботу)
з дисципліни «Хімотологія»

Студента: Михайлов О. К.
501 групи факультет охорони довкілля

Тема курсового проекту: Дослідження втрат нафтопродуктів від випаровування та розробка заходів по їх мінімізації

Завдання видано: «__» _____ 2006 р.

Термін захисту роботи: 23.02 — 01.05. 2006 року

Керівник: _____

Завдання прийняв до виконання _____

Зразок оформлення реферату

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до курсового проекту «Дослідження процесів втрат нафтопродуктів та розробка заходів з їх мінімізації»: 35 с., 5 рис., 5 табл., 3 додатки, 12 літературних джерел.

Об'єктами дослідження є процеси втрат нафтопродуктів, заходи з мінімізації втрат від випаровування в зоні зберігання, які масово використовуються, і перспективні — геліотепло-насосні системи.

Мета роботи — дослідження процесів втрат нафтопродуктів та розробка заходів з мінімізації втрат від випаровування в зоні зберігання.

Предметом дослідження є втрати нафтопродуктів при виконанні технологічних операцій, теплові насоси, сонячні абсорбери.

У процесі роботи проведені дослідження зміни загального коефіцієнта теплопередачі сонячного абсорбера залежно від стану поверхні, витрати теплоносія, рухомості повітря при різних кутах його нахилу до горизонту.

Дослідження проводилися на експериментальному стенді в такій послідовності: при фіксованих кутах нахилу геліоприймача, витраті теплоносія в ньому, температурі на вході змінювали швидкість набігаючого потоку повітря в аеродинамічній трубі; визначали значення коефіцієнта теплопередачі на всьому діапазоні швидкостей, змінювали фіксовані раніше параметри й знову проводили заміри, змінюючи швидкість.

ВТРАТИ, ВИПАРОВУВАННЯ НАФТОПРОДУКТІВ, ЗОНА ЗБЕРІГАННЯ, МІНІМІЗАЦІЯ ВТРАТ, ТЕПЛОВИЙ НАСОС.

Робочі вікна програми розрахунку фактичних витрат бензинів

Паливо в резервуарі

Дата початку: 01.10.2005 Термін групування, днів: 1 Резервуар: Резервуар №2 Тип резервуару: РВС-1000 Паливо: Бензин А98
 Дата кінця: 18.10.2005

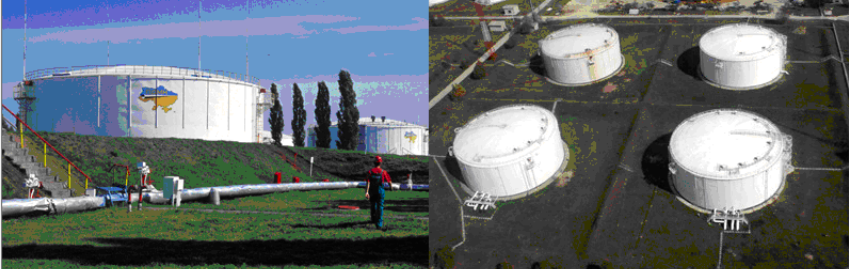
З	По	Прихід па	Видача па	Висота наливу	Об'єм палива	Великі диха:	Малі диха:	Загальні в	Заповнені
01.10.2005	01.10.2005	427.2	0	5	427.197	0	0	0	0
02.10.2005	02.10.2005	0	0	5	427.144	0	0.053	0.053	0
03.10.2005	03.10.2005	0	0	5	427.088	0	0.057	0.057	0
04.10.2005	04.10.2005	0	0	5	427.034	0	0.053	0.053	0
05.10.2005	05.10.2005	50	0	5.58	476.967	0.021	0.047	0.068	0
06.10.2005	06.10.2005	0	0	5.58	476.923	0	0.043	0.043	0
07.10.2005	07.10.2005	0	0	5.58	476.875	0	0.049	0.049	0
08.10.2005	08.10.2005	0	0	5.58	476.832	0	0.043	0.043	0
09.10.2005	09.10.2005	0	0	5.58	476.789	0	0.043	0.043	0
10.10.2005	10.10.2005	0	0	5.58	476.746	0	0.043	0.043	0
11.10.2005	11.10.2005	0	0	5.58	476.699	0	0.047	0.047	0
12.10.2005	12.10.2005	0	0	5.58	476.653	0	0.046	0.046	0
13.10.2005	13.10.2005	0	0	5.58	476.613	0	0.04	0.04	0
14.10.2005	14.10.2005	0	0	5.58	476.573	0	0.04	0.04	0
15.10.2005	15.10.2005	0	0	5.58	476.535	0	0.04	0.04	0
		477.20	7.00			0.02	0.74	0.76	0.00

Довідка Друк Переглянути Експорт Відміна

Petroleum – система моніторинга витрат від випаровування

Файл Довідники Коефіцієнти Операції Звіти Довідка

Параметри днів (малі дихання) Прихід палива Заповнення транспортних ємностей Паливо в резервуарі Операції з паливом



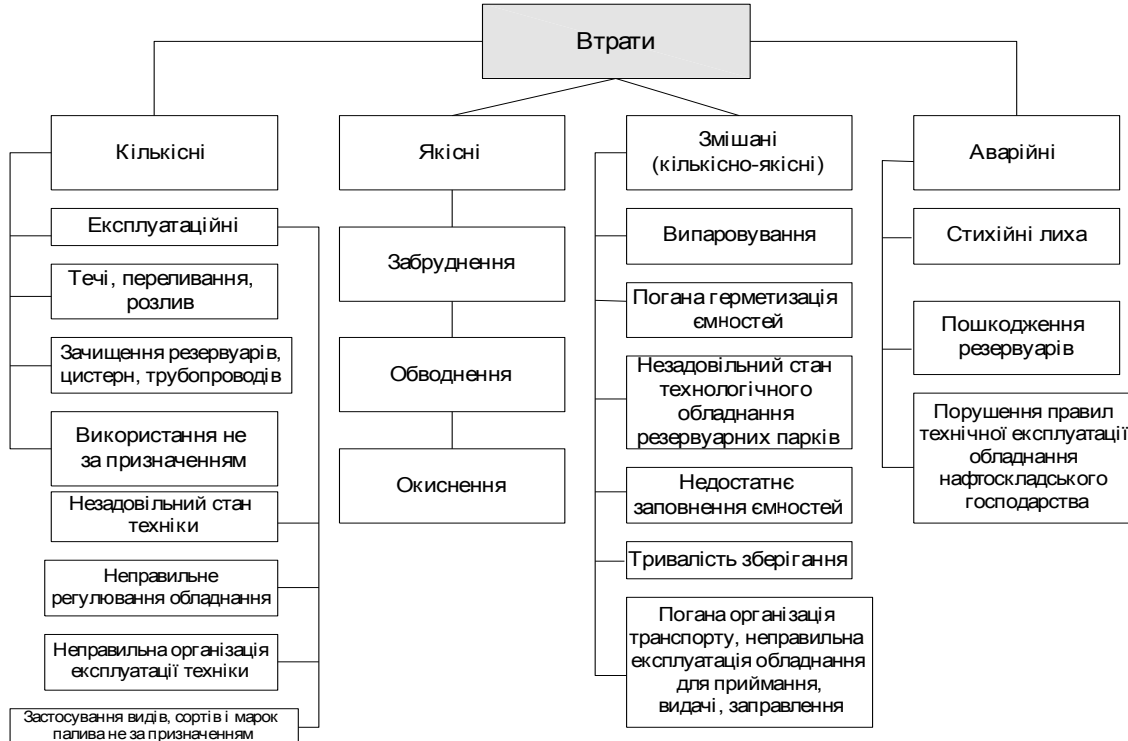
Шифр резервуару	Тип	Паливо	Тип кришки	Тип клапану	Місто
Резервуар №1	РВС-10000	Нефть	Сферична	СМДК-100	Київ
Резервуар №2	РВС-1000	Бензин А98	Конічна	СМДК-100	Київ

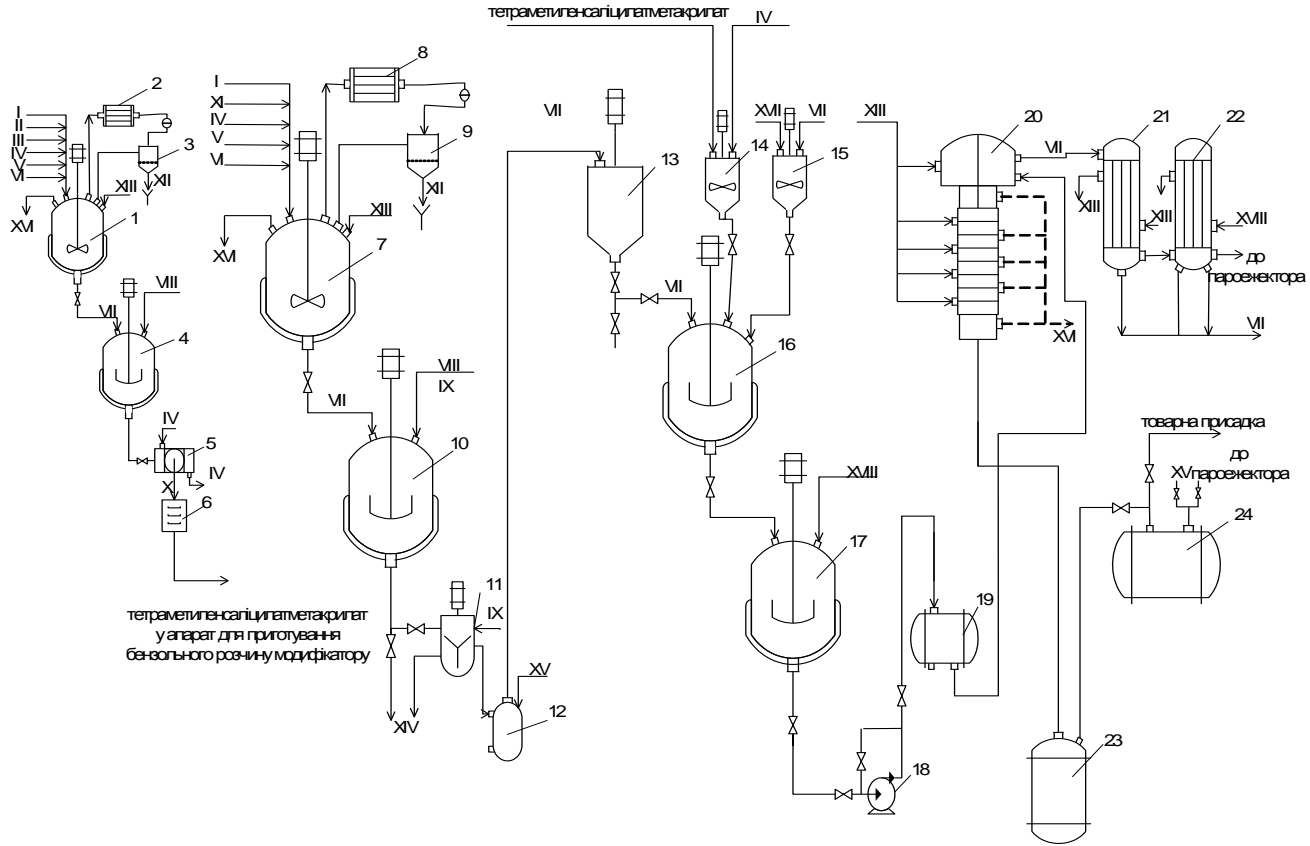
Дата	Зміна кількості палива, куб.м	Висота наливу палива, м	Кількість палива, куб.м	Сумарна убуль, куб.м
01.10.2005	427.20	5,00	427.20	0.00
02.10.2005	0,00	5,00	427.14	0.05
03.10.2005	0,00	5,00	427.09	0.06
04.10.2005	0,00	5,00	427.03	0.05
05.10.2005	50,00	5,58	476.97	0.07
06.10.2005	0,00	5,58	476.92	0.04
07.10.2005	0,00	5,58	476.87	0.05
08.10.2005	0,00	5,58	476.83	0.04
09.10.2005	0,00	5,58	476.79	0.04
10.10.2005	0,00	5,58	476.75	0.04

**Приклад оформлення таблиці
розрахункових і експериментальних даних**

Найменування палива	Густина при 20 °С	В'язкість при 20 °С	Висота некіптявого полум'я, мм, визначена			Вміст, % мас.		Теплота згорання нижча, Q_n , кДж/кг, визначена			Фракційний склад, °С			Усереднена температура кипіння, °С	Маса нагару, г	Люмінометричне число, визначене		
			експериментально	аналітичним методом	різниця	ароматичних вуглеводнів	сірки	експериментально	аналітичним методом	різниця	10 %	50 %	98 %			експериментально	аналітичним методом	різниця

Узагальнена класифікація втрат нафтопродуктів





Вступ	3
Загальні положення	5
МОДУЛЬ 1. Хімотологія палив	7
Лабораторна робота № 1 Дослідження процесу горіння паливно-повітряних сумішей	7
Лабораторна робота № 2 Дослідження хімічної стабільності палива	14
Лабораторна робота № 3 Дослідження фізичної стабільності автомобільних і авіаційних бензинів.	21
Лабораторна робота № 4 Визначення біологічного забруднення палив для реактивних двигунів	25
МОДУЛЬ 2. Хімотологія технічних рідин	34
Лабораторна робота № 1 Дослідження впливу води на фільтрування палива	34
Лабораторна робота № 2 Дослідження протизносних властивостей палив для реактивних двигунів	42
Лабораторна робота № 3 Визначення ароматичних вуглеводнів у складі бензинів	50
Лабораторна робота № 4 Визначення втрат палива від випаровування	58
Лабораторна робота № 5 Розрахунок складової втрат від випаровування	64
Домашня робота	83

МОДУЛЬ 3. Система допуску паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин до серійного виробництва і використання	86
Лабораторна робота № 1	
Дослідження в'язкісних властивостей масел	86
Лабораторна робота № 2	
Дослідження термоокиснювальної стабільності масел	91
Лабораторна робота № 3	
Дослідження піноутворюючої здатності масел	95
Лабораторна робота № 4	
Визначення адсорбційних характеристик адсорбентів, що використовуються в системах уловлювання летких фракцій нафтопродуктів	98
Лабораторна робота № 5	
Визначення молекулярної маси полімерів, виділених з поліметакрилатних присадок	107
Лабораторна робота № 6	
Дослідження стабільності високомолекулярних в'язкісних присадок	114
МОДУЛЬ 4. Організація раціонального використання палив і мастильних матеріалів	118
Лабораторна робота № 1	
Визначення вмісту механічних домішок у нафтопродуктах	116
Лабораторна робота № 2	
Визначення вмісту сірки в нафтопродуктах	121
Лабораторна робота № 3	
Визначення температури краплепадіння пластичних мастил	125
Лабораторна робота № 4	
Визначення колоїдної стабільності пластичного мастила	128
Лабораторна робота № 5	
Визначення корозійності палива на мідній пластинці	132
Лабораторна робота № 6	
Визначення коефіцієнта фільтрованості дизельного палива	134
МОДУЛЬ 5. Курсовий проєкт	138
<i>Список літератури</i>	145
<i>Додатки</i>	148

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК