

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

«__» _____ 2021р.

ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)
ЗДОБУВАЧА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за напрямом підготовки 6.051301 «Хімічна технологія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Вплив протизношувальної і депресорної присадок на фізико-хімічні
показники дизельних палив»**

Виконавець: студентка групи ХП-202М Черпак О.В. _____

Керівник: проф. Чумак В.Л. _____

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Леонов В.І.

Консультант розділу «Охорона Навколишнього середовища» _____

Бовсуновський Є.О.

Нормоконтролер: Максимюк М.Р. _____

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

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

_____ А.Д. Кустовська

« ____ » _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Черпак Ольги Василівни

Тема дипломної роботи: «Вплив протизношувальної і депресорної присадок на фізико-хімічні показники дизельних палив»

1. Тема дипломної роботи: «Вивчення впливу додатків (присадок) змащувальної і депресорної дії на фізико-хімічні показники дизельних палив», затверджена наказом ректора від 08 жовтня 2021 р. №2189/ст

2. Термін виконання роботи і захисту дипломних робіт з 11.10.2021 року по 31.12.2021 р.

3. Вихідні дані до роботи: паливо дизельне RAFFINERIA DIMILAZZO, присадки Kerokorr LA 99 та DCFi-2.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Поняття про дизельне паливо, депресорну і змащувальну здатність палив. Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

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

- отримані експериментальні і розрахункові залежності.

6. Календарний план-графік

№	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми дипломної роботи. Пошук наукової літератури за темою.	11.10.2021- 18.10.2021	
2.	Систематизація пошукового матеріалу. Робота над літературним оглядом	19.10.2021- 31.10.2021	
3.	Підготовка приладів та обладнання для проведення досліджень. Приготування розчинів для експериментів.	02.11.2021- 07.11.2021	
4.	Проведення лабораторного дослідження, одержання даних та оформлення експериментальної частини і висновків	08.11.2021- 21.11.2021	
5.	Оформлення розділу: «Охорона навколишнього середовища»	22.11.2021- 29.11.2021	
6.	Оформлення розділу: «Охорона праці»	30.11.2021- 06.12.2021	
7.	Остаточне оформлення дипломної роботи. Оформлення презентації	07.12.2021- 12.12.2021	
8.	Підготовка до захисту дипломної роботи	12.12.2021- 23.12.2021	

7. Консультанти з окремих розділів

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

Дата видачі завдання: «11» жовтня 2021 р.

Керівник дипломної роботи: _____ проф. Чумак В.Л.

Завдання прийняла до виконання: _____ Черпак О.В.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Впливу протизношувальної і депресорної присадок на фізико-хімічні показники дизельних палив»: 97 сторінок, 17 рисунків, 19 таблиць, 72 використаних джерела.

Мета дипломної роботи – дослідження впливу змащувальної присадки Kerokorr LA 99 та депресорної присадки DCFi-2 на фізико-хімічні властивості дизельного палива.

Методи дослідження - визначення змащувальної здатності за ДСТУ ISO 12156-1:2009 та граничної температури фільтрування за ДСТУ EN 116:2012 дизельного палива.

Об'єкт– дослідження впливу композиції з двох присадок на дизельне паливо.

Предмет – дизельне паливо RAFFINERIA DIMILAZZO, присадка Kerokorr LA 99 та DCFi-2.

В роботі досліджували вплив змащувальної та депресорної присадки на фізико-хімічні властивості дизельного палива. Використовували методи визначення змащувальної здатності за ДСТУ ISO 12156-1:2009 та граничної температури фільтрування за ДСТУ EN 116:2012 дизельного палива. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати для вивчення залежності концентрацій присадок, їх вплив на покращення властивостей дизельного палива.

ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, ДЕПРЕСОР, ЗМАЩУВАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ, ДЕПРЕСОРНА ПРИСАДКА, ПРОТИЗНОСНА ВЛАСТИВІСТЬ, ГРАНИЧНА ТЕМПЕРАТУРА ФІЛЬТРУВАННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1. ПОНЯТТЯ ПРО ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, ДЕПРЕСОРНУ І ЗМАЩУВАЛЬНУ ЗДАТНІСТЬ ПАЛИВ	12
1.1 Асортимент і склад дизельних палив	12
1.2 Депресорні присадки	16
1.3 Класифікація депресорів за хімічною структурою	20
1.4 Вплив фракційного і вуглеводневого складу дизельних палив на сумісність до депресорів	22
1.5 Механізм дії депресорів.....	27
1.6 Вплив сірчистих сполук на змащувальну здатність дизельних палив.....	35
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	43
2.1 Отримання депресорів	43
2.2 Отримання композиційних і багатофункціональних присадок	47
2.3 Особливості виробництва та застосування присадок	51
2.3.1 Принципові технологічні схеми виробництва депресорних присадок на основі сополімерів етилену	51
2.4 Протизносні присадки.....	57
2.5 Методи досліджень	61
2.6 Прилади для вимірювання	63
2.7 Підготовка до випробувань	65
2.8 Опрацювання результатів	67
Висновки до розділу 2	68
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	69
3.1 Одержання досліджуваних зразків.....	69
3.2 Готування зразка	69
3.3 Отримання результатів дослідження	71
Висновки до розділу 3	77

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	78
4.1.Очищення стічних вод при потраплянні туди дизельного палива	80
Розрахунок.....	81
Висновки до розділу 4.....	83
РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ.....	84
5.1. Аналіз умов праці.....	84
5.2. Розробка заходів з охорони праці.....	88
5.3. Розрахункова частина	89
Висновки до розділу 5.....	90
ВИСНОВКИ	91
СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ...	93

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ДП – дизельне паливо;

ЦЧ – цетанове число;

ГТФ – гранична температура фільтрації;

T_3 – температура застигання;

$T_{п}$ – температура помутніння;

ДФА- дифеніламін, алкілований стиролом;

АМА – алкілметакрилат;

ВА – вінілацетат.

ВСТУП

Актуальність теми. З кожним роком витрата енергії та природних ресурсів збільшуються. Це призводить до вичерпування природних ресурсів та забруднення навколишнього середовища. Великий відсоток в забруднення навколишнього середовища вносять: автомобільний транспорт, робота котелень і ТЕС, промислові підприємства, тобто об'єкти, які використовують нафтопродукти: дизельні і пічні палива, мазути та інше. Зараз спостерігається збільшення кількості автомобілів, які працюють на дизельних двигунах, адже дизельний двигун на 25-30% економічніший за карбюраторний, це призвело до збільшення виробництва дизельних палив. В більшості країн з цією проблемою борються шляхом розширення фракційного складу дизельних палив та залучення до них вакуумних фракцій.

Керуючись вимогами, які висуваються сьогодні до дизельних палив, здійснюється дослідження їхнього фракційного складу. Слід зазначити, що обтяження фракційного складу дизельних палив призводить до виникнення певних проблем, які пов'язані з екологією та роботою дизельного двигуна. Присутністю в дизелі хімічних сполук, до складу яких входять сірка чи азот, а також інші домішки, призводить до збільшення вмісту шкідливих речовин у продуктах згоряння дизельних палив, які забруднюють навколишнє середовище. Важливим компонентом забруднення навколишнього середовища є сажа та поліциклічні ароматичні вуглеводні, що утворюються в наслідок неповного згоряння палив. Поліциклічні ароматичні вуглеводні і сажа є канцерогенними речовинами [1, 2], ефективність їх впливу на організм визначається дозою та тривалістю впливу.

Щоб вирішити проблеми, що виникають під час роботи дизельних двигунів, використовують різні способи: удосконалення конструкцій двигунів, застосування дизельних палив з присадками, або поєднуючи ці два способи [3-7]. У різних країнах висуваються різні вимоги до властивостей дизельних палив. У нас дизельні палива випускають відповідно до ДСТУ 7688-2015. Їх основними характеристиками є: цетанове число, густина за температури 15 °С, температура спалаху у закритому тиглі, фракційний склад, вміст сірки, змашувальна здатність, температура помутніння і гранична температура фільтрованості. Останній показник характеризує

низькотемпературні властивості дизельних палив, ГТФ для літнього -5 °С, для зимового -20 °С і для арктичного -30 °С.[8]

Виявлено факт: якщо знизити вміст сірки і поліциклічних ароматичних вуглеводнів можливе лише технологічним шляхом (гідродearоматизація, гідроочищення), то покращення таких показників якості, як цетанове число, здатність змащування, окислювальна стабільність та низькотемпературні властивості можна тільки за рахунок використання присадок .

Для досягнення високої якості потрібно вводити присадки різного функціонального типу: цетанопідвищуючі, протидимні, депресорні, миючі, протіокислювальні, диспергуючі, інгібітори корозії, протизносні та інші. Поява дизельного палива з ультранизьким вмістом сірки (ULSD), основна перевага якого – зниження викидів оксидів сірки [9, 10], призвела до передчасного зносу паливних насосів та систем упрскування палива в автомобілях. Видалення сірки призводить до зниження змащувальної здатності дизельного палива, адже сірка є природною присадкою. Тому змащувальна здатність грає досить важливу роль в сучасних вимогах до дизельних палив.

Мета роботи. Дослідження впливу змащувальної присадки Kerokorr LA 99 та депресорної присадки DCFi-2 на фізико-хімічні властивості дизельного палива.

Об'єкт дослідження. Дослідження впливу композиції з двох присадок на дизельне паливо.

Предмет дослідження. Дизельне паливо RAFFINERIA DIMILAZZO, присадка Kerokorr LA 99 та DCFi-2.

Методи дослідження:

- визначення змащувальної здатності за ДСТУ ISO 12156-1:2009;
- граничної температури фільтрованості за ДСТУ EN 116:2012 дизельного палива.

Наукова новизна одержаних результатів.

На основі експериментальних даних та результатів обчислень отримано величини характеристик змащувальної здатності та граничної температури

фільтрації;

- Показано ефективний вплив композиції двох присадок на граничну температуру фільтрування і змащувальної здатності.

- Визначено оптимальну концентрацію для досягнення позитивних результатів

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в процесах виробництва дизельного палива. Дані результати дають можливість виготовляти якісне дизельне паливо з оптимальною собівартістю та покращеними низькотемпературними та зносими властивостями для використання їх у зимовий період та можливості використання дизельного палива з мінімальною кількістю сірки, не погіршуючи протизносних властивостей.

Особистий внесок студента у роботу. Студентка підбрала та проаналізувала наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацювала методи дослідження і самостійно провела експериментальні дослідження з визначення граничної температури фільтрування, змащувальної здатності, що містить присадки. Студентка самостійно побудувала графічні залежності та оформила дипломну роботу. Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студенткою спільно з науковим керівником.

Апробація отриманих результатів. Результати дипломної роботи були подані на XXI Міжнароду науково-практична конференція здобувачів вищої освіти і молодих учених «Політ. Сучасні проблеми науки», яка відбулась у Києві у квітні 2020 року.

Публікації. За темою дипломної роботи подані публікації на XXI Міжнароду науково-практична конференція здобувачів вищої освіти і молодих учених «Політ. Сучасні проблеми науки», яка відбулась у квітні 2020 року.

РОЗДІЛ 1. ПОНЯТТЯ ПРО ДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО, ДЕПРЕСОРНУ І ЗМАЩУВАЛЬНУ ЗДАТНІСТЬ ПАЛИВ

1.1 Асортимент і склад дизельних палив

Одним з найважливіших продуктів, що випускаються нафтопереробною промисловістю є дизельні палива, до складу яких входять середні дистилятні фракції нафти, межа википання яких від 180 до 360 °С, легкі газойлі термічного і каталітичного крекінгу, коксування та гідрокрекінгу.

Встановлено такі марки дизельного палива (за кліматичними умовами використання):

- Л — літнє, яке використовується при температурі повітря вище 5 °С;
- З — зимове, яке використовується при температурі повітря 5 °С - 20 °С;
- Арк — арктичне, яке використовується при температурі повітря нижче мінус 20 °С.

Екологічні класи дизельного палива за рівнем екологічної безпеки поділяються на: Євро3, Євро4, Євро5 .[8]

Основними експлуатаційними характеристиками дизельних палив є: займистість, фракційний склад, в'язкість, коксування, температури спалаху, помутніння і застигання, гранична температура фільтрації (ГТФ), вміст смолистих та корозійно-активних сполук. Найкращі запальні властивості мають дизельні палива, які містять багато алканів та незначну кількість аренів. Це зрозуміло, оскільки температура самозаймання у аренів найвища (близько 600 °С), а алканів вона нижче. Для того щоб відбулося займання дизельного палива без участі сторонніх джерел запалювання, необхідно, щоб температура його самозаймання була нижчою за температуру, до якої нагрівається стиснене в циліндрах повітря (порядку 500-550 °С). Для таких дизельних палив, які містять у своєму складі значну кількість алканів (нормальних парафінових вуглеводнів), період затримки та температура самозаймання виявляються нижчими порівняно з дизельними паливами, що містять меншу кількість алканів. Для оцінки запальних властивостей дизельних палив користуються цетановим числом, під яким розуміють відсотковий вміст (за обсягом)

цетану, $C_{16}H_{34}$ у суміші з альфа метилнафталіном по самозаймистості еквівалентна випробуваному паливу при порівнянні в стандартних умовах) [11]. Цетанове число цетану прийнято рівним 100, а метилнафталіна- 0. Зрозуміло, що цетанове число, що характеризує займистість дизельних палив, буде істотно залежати від хімічного складу дизельного палива, тобто від вмісту в ньому індивідуальних вуглеводнів різного хімічного будови, відрізняючись цетановими числами.

Найбільші значення цетанових чисел спостерігаються у алканів нормальної будови (нерозгалужених), у розгалужених алканів вони менші, причому тим менше, чим більший ступінь розгалуженості. Наявність у ланцюзі вуглеводню подвійного зв'язку призводить також до зниження цетанового числа. Найменші значення цетанових чисел, тобто гірші запальні властивості, спостерігаються у гомологів нафталіну. Як показала практика, нормальний запуск дизельних двигунів та їх плавна робота забезпечуються в тих випадках, коли використовується дизельне паливо з цетановим числом не нижче 45. Для підвищення цетанових чисел необхідно або змінити хімічний склад палива, збільшивши в ньому вміст нормальних алканів, або використовувати різні присадки, які прискорюють передполум'яне окислення та знижують період затримки самозаймання. Використання в якості присадок таких сполук, як пероксиди або нітросполуки, призводить до підвищення цетанового числа на 15-20 одиниць.

Однією з найважливіших характеристик дизельного палива є його фракційний склад. Від фракційного складу палива залежать його повнота згорання, а отже кількість шкідливих домішок, що утворюються при цьому і потрапляють в атмосферу, димність і ступінь нагароутворення.

Якщо в дизельному паливі міститься більша кількість легких фракцій, то у двигуні зростає тиск згорання, і він працює жорстко. У той же час обтяження палива погіршує умови розпилювання, зменшує швидкість утворення робочої суміші, призводить до підвищеного задимлення та знижує економічність двигуна.

Дуже суттєвими характеристиками дизельних палив, що визначають його низькотемпературні властивості, є температури ГТФ, помутніння та застигання. Оцінюється також седиментаційна стійкість палива із присадкою. Температурою застигання вважається така температура, за якої меніск палива, що застиг у пробірці, не зсувається при її нахилі. Деякі вважають, що цей показник неточно показує справжню T_3 палива. При лабораторному визначенні T_3 охолодження палива відбувається швидше, ніж практично при зміні погоди. Чим повільніше знижується температура, тим більше кристали парафінів і легше здійснюється їхня асоціація. Таким чином, у дійсності паливо втрачає рухливість раніше, ніж охолоджується до T_3 , визначеної в лабораторії. Також охолодження палива у величезному резервуарі відбувається повільніше, ніж у лабораторній пробірці.

ГТФ є найнижчою температурою, при якій паливо зберігає здатність прокачуватися через фільтр з встановленою швидкістю. Її визначають на лабораторному приладі, основною частиною якого є фільтр, що охолоджується - стандартна металева сітка № 004. Через нього за допомогою вакууму (залишковий тиск близько 200 мм вод. ст.) засмоктують паливо. За ГТФ приймається температура, за якої 40 мл палива фільтрується не більше однієї хвилини.

Між лабораторними методами оцінки депресорних присадок та поведінкою палива у двигуні за низьких температур кореляція спостерігається не завжди і залежить від конструкції паливної системи. Наприклад, гранична температура працездатності двигунів залежить не тільки від граничної температури фільтрації палива, але і від тонкості відсівання фільтрів. Таким чином, показник ГТФ, визначений лабораторним методом, слід сприймати з урахуванням особливостей конструкції паливної системи. З цієї причини, зокрема, низькотемпературні властивості палив з присадками оцінюються також кваліфікаційними методами на стендах із двигунами або окремими агрегатами. Під температурою помутніння T_p розуміють температуру, за якої з палива починають випадати перші кристали парафіну, які при подальшому зниженні температури ростуть, з'єднуються разом і осідають на фільтрах, через які пропускають паливо для очищення його від

механічних домішок. У зв'язку з цим при використанні дизельних палив з високою температурою помутніння виникає небезпека забиття цих фільтрів кристалами парафіну.

Важливою характеристикою дизельного палива є в'язкість, яка, крім того, визначає умови розпилювання дизельного палива. Низькозастигаючі сорти дизельного палива характеризуються, як правило, малою в'язкістю. Вони мають хорошу плинність у трубопроводах, фільтрах, насосах і форсунках, часом навіть при негативних температурах. Малов'язке паливо більш однорідне і дрібно розпорошується, завдяки чому покращуються умови випаровування, сумішоутворення та згорання. Однак використання такого палива призводить до швидкого зношування двигуна. Зазвичай в'язкість дизельного палива повинна становити при 20 °С 1,8 - 6,0 мм²/с. У той же час у малооборотних стаціонарних дизелях, де паливо може підігріватися перед подачею на згорання, можливе застосування і більш в'язких палив.

Останніми роками досить високі вимоги висувають до чистоти дизельних палив. Це пов'язано з тим, що на дизельних двигунах широко використовуються паперові фільтри тонкого очищення. Як показник, що характеризує чистоту дизельного палива, введений коефіцієнт фільтрації, який є відношенням тривалості фільтрування кожних наступних 2 мл палива до тривалості фільтрування попередніх 2 мл.

Однією з важливих вимог, що висуваються сьогодні до складу дизельних палив, є вміст у них сірки. Це цілком зрозуміло, тому що при згоранні дизельних палив, містять сірчисті сполуки, утворюються оксиди сірки (SO₂ і SO₃), які, у свою чергу, у присутності вологи утворюють сірчану кислоту, що призводить до дуже суттєвого корозійного зношування поршневих кілець і гільз циліндрів.

Більш того, сірчаний ангідрид SO₃ сприяє полімеризації нестабільних компонентів мастила, що є причиною утворення твердих відкладень на гарячих деталях двигуна і пригорання поршневих кілець. У зв'язку з тим, що на

нафтопереробних заводах існують процеси гідроочищення дизельних палив, нині дизельні палива випускаються із вмістом сірки 10 мг/кг.

Більше того, незважаючи на те, що на якість палива істотно впливає його вуглеводневий (хімічний) склад, визначаючи експлуатаційні властивості такого палива ця важлива характеристика. палива (вуглеводневий склад) у технічній документації на дизельне паливо не нормується.

Сьогодні вважають, що цетанове число є основним критерієм придатності дизельного палива. Високоцетанові палива підтримують м'яке згоряння та зменшують відносний ступінь динамічності відпрацьованих газів, особливо при низьких температурах навколишнього середовища. Низькоцетанові палива спалахують пізніше, із затримкою займання, у той момент, коли велика кількість палива вже випарувалася і, отже, готова до згоряння. У цьому стані часто неможливо підвести до ядра смолоскипа достатню кількість повітря, наслідком чого є утворення великої кількості сажі та підвищення шуму у двигуні. Все це суперечить екологічним вимогам, що висуваються в даний час, так як, наприклад, частинки сажі не тільки сприяють забрудненню навколишнього середовища, але й мають канцерогенний вплив на живі організми.

Високоякісним дизельним паливом є лише прямогінний, випуск якого у світовій практиці з кожним роком скорочується.

1.2 Депресорні присадки

Призначення депресорних присадок – зниження T_z та ГТФ дизельних палив. В основному вони застосовуються на НПЗ при виробці стандартних палив, але можуть бути використані і споживачем для поліпшення низькотемпературних властивостей палив. Останнє більше безпечно, ніж розведення палива гасом і бензином, проте вимагає знання особливостей застосування присадок, що буде розглянуто нижче. Це означає, що депресори перешкоджають виникненню кристалів парафінів, лише їх зростанню. При тривалому зберіганні палив дрібні кристали, що утворилися, осідають, і в результаті утворюється два шари: верхній, світлий, і нижній,

каламутний, збагачений парафінами. За кордоном розроблені так звані диспергатори парафінів, які слід застосовувати у композиціях із депресорними присадками.

Принцип дії n-парафіни, що містяться в паливі при зниженні температури легко кристалізуються. Початок кристалізації проявляється у помутнінні палива. Потім кристали ростуть і за певних розмірів і концентрації утворюють просторову структуру. Внаслідок цього процесу паливо втрачає рухливість і погано прокачується через трубопроводи та фільтри. Депресорні присадки взаємодіють з поверхнею кристалів, що зароджуються, і перешкоджають їх росту і асоціації. Механізм дії депресорів остаточно не вивчений. Найбільш поширені дві думки. Одне передбачає адсорбцію депресора, що лежить на поверхні кристала парафіну, інше - сокристалізацію парафіну і депресора. При адсорбції молекула депресора сорбується на поверхні кристала полярною частиною, неполярна звернена в середу та заважає зближенню кристалів парафіну та їх асоціації до впорядкованої структури. З'ясування дійсного шляху має важливого значення, оскільки визначає оптимальний шлях підбору чи розробки присадки. Який шлях має місце насправді, остаточно не визначено. Не виключено, що в залежності від будови депресора переважає той чи інший шлях, можливі змішані варіанти. Можна вважати, що присадки, що діють за механізмом адсорбції, ефективні в порівняно невеликих концентраціях порівняно з присадками, що кристалізуються з парафіном.

Практично важливо, що і в тому і в іншому випадку передбачається взаємодія молекули депресора (або її частини) з кристалом, що росте. Тому, поки кристали почали утворюватися, дія депресорів неспроможна проявитися. Це і пояснює відсутність їхнього впливу на температуру помутніння палива. Розмір кристалів парафінів у присутності депресорів становить десятки мікрометрів.

Вбудовування молекули депресора в кристал парафіну, що росте, найбільш успішним чином протікає при певних її характеристиках. Для сополімеру етилену та вінілацетату (найпоширеніший тип депресора) оптимальними є: молекулярна маса - середньовагова 5000-1000, середньо- числова 2500-5000; вміст вінілацетатних груп

30 - 40 % - і така розгалуженість, при якій число бічних метильних груп становить близько 8,5 на 100 груп CH_2 [12].

Показниками ефективності є T_3 палива та ГТФ на холодному фільтрі. Оцінюється також седиментаційна стійкість палива із присадкою. Температурою застигання вважається така температура, за якої меніск палива, що застиг у пробірці, не зсувається при її нахилі. Деякі вважають, що цей показник неадекватно відбиває справжню T_3 палива. При лабораторному визначенні T_3 охолодження палива відбувається швидше, ніж практично при зміні погоди. Чим повільніше знижується температура, тим більше кристали парафінів і легше здійснюється їхня асоціація. Таким чином, у дійсності паливо втрачає рухливість раніше, ніж охолоджується до T_3 , визначеної в лабораторії. Зауважимо, втім, що охолодження палива у величезному резервуарі відбувається повільніше, ніж у лабораторній пробірці.

ГТФ є найнижчою температурою, при якій паливо зберігає здатність прокачуватися через фільтр з встановленою швидкістю. Її визначають на лабораторному приладі, основною частиною якого є фільтр, що охолоджується - стандартна металева сітка № 004. Через нього за допомогою вакууму (залишковий тиск близько 200 мм вод. ст.) засмоктують паливо. За ГТФ приймається температура, за якої 20 мл палива фільтрується не більше однієї хвилини.

Відмічено, що між лабораторними методами оцінки депресорних присадок та поведінкою палива у двигуні за низьких температур кореляція спостерігається не завжди і залежить від конструкції паливної системи. Наприклад, гранична температура працездатності двигунів залежить не тільки від граничної температури фільтрації палива, але і від тонкості відсіву фільтрів. Таким чином, показник ГТФ, визначений лабораторним методом, слід сприймати з урахуванням особливостей конструкції паливної системи.

Обмеження та недоліки. Депресори не перешкоджають утворенню мікрокристалів парафінів та розшарування палива при тривалому холодному зберіганні. В результаті утворюються два шари: нижній, збагачений кристалами

парафінів і прозорий верхній. Обидва шари рухливі, тобто про застигання палива не йдеться. Однак прокачування нижнього шару невисока. Це, зокрема, свідчить у тому що показник ГТФ практично більш важливий, ніж T_3 . Рішенням проблеми є вироблення палив відповідного групового складу або застосування депресорів у композиції з диспергаторами парафінів. Деякі вітчизняні та зарубіжні депресори збільшують коефіцієнт фільтрації (КФ) палив.

Сумісність депресорів з іншими присадками вивчена недостатньо добре, хоча існування проблеми підтверджується експериментальними даними.

Особливості застосування депресорів для коригування низькотемпературних властивостей палив:

1. Депресори дозволяють знизити T_3 і ГТФ палив, але не впливають на температуру помутніння і не можуть запобігти розшарування парафінистих палив при зберіганні нижче рекомендованих температур. При цьому утворюються дві фази: нижній каламутний шар, збагачений парафінами, верхній прозорий.

2. Механізм дії депресорів такий, що вони ефективні лише за введення до помутніння палива, тобто на початок утворення мікрокристалів парафінів. Оптимальна температура введення присадки приблизно на $10\text{ }^\circ\text{C}$ вище за температуру помутніння. Вплив температури введення депресорної присадки в паливо на її ефективність може бути представлено наступними даними, характерними для депресорів всіх типів (табл.1.1).

Таблиця 1.1

Вплив депресорної присадки на температуру

Температура, $^\circ\text{C}$			Температура, $^\circ\text{C}$		
змішування палив з присадкою	застигання палива	граничної фільтрації палива	змішування палив з присадкою	застигання палива	граничної фільтрації палива
-5	-22	-11	20	-30	-20
5	-25	-14	40	-36	-24

Оптимальним при введенні депресорної присадки у паливо на місці застосування є нагрівання. Поліпшувати помутніле паливо безглуздо.

Додаткові характеристики. Депресори деяких типів підвищують ефективність депарафінізації дизельних палив у електростатичних умовах. [13]. У робочому інтервалі температур присадка не повинна впливати на температуру помутніння палива, так як успіху електродепарафінізації в паливі повинна бути дрібнодисперсна гетерогенна фаза.

1.3 Класифікація депресорів за хімічною структурою

В якості депресорних присадок до дизельних палив може бути використана велика кількість сполук різної хімічної природи. Серед них сполуки неpolімерного типу, гомopolімери, сополімери, отримані в результаті сополімеризації двох або більше мономерів, а також численні композиції, до складу яких входять дві або кілька хімічних сполук. Часто композиції складаються з двох або декількох полімерів, іноді полімерні сполуки застосовують у поєднанні з неpolімерними добавками типу. До речі, вперше депресорні властивості були виявлені саме у сполук неpolімерного типу. Перші депресори були розроблені ще в 30-і роки ХХ століття і були алкілароматичні вуглеводні [14]. Це продукти конденсації Фріделя-Крафтса хлорованих парафінів з нафталіном, фенолами, фенантроном, антраценом та іншими ароматичними сполуками. Застосовують також і продукти конденсації нафталіну та парафінових вуглеводнів, що містять від 12 до 50 атомів вуглецю та від 5 до 25 атомів хлору. Ефективність такого депресора в дизельному паливі незначна, тому застосовують його, як правило, у композиції з іншими присадками [15, 16]. Серед депресорних присадок неpolімерного типу велику групу складають ефірні присадки-продукти реакції ненасиченої карбонової кислоти $C_{14} - C_{26}$ та багатоатомного спирту з 4-8 гідроксильними групами, наприклад моно- та тристеарат сорбітану, моно-, ди- та тетрастеарат пентаеритриту, ефіри ненасичених жирних кислот (наприклад, олеїнової) з багатоатомними спиртами (пентаеритритом) прості або складні ефіри поліоксіетиленгліколю; продукти етерифікації продукту алкіленоксиду, стиреноксиду або гліцидилового спирту та триетаноламіну, ефіри насичених жирних кислот $C_{12} - C_{30}$ (лауринової, міристинової) з ди- і триетаноламіном або етиленом і

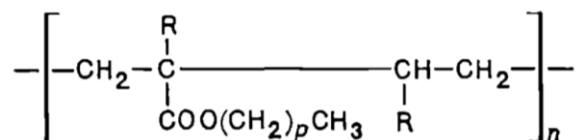
пропілєдіаміном. Як депресора такого типу запропонований і складний ефір, отриманий при взаємодії алкенілянтарного ангідриду, в алкільному радикалі якого міститься від 22 до 28 атомів вуглецю з молекулярною масою близько 442, пентаеритриту, бегенилового спирту і жирної кислоти, що містить від 20 до 22 атомів карбону. Всі перераховані компоненти використовуються для отримання цього складного ефіру в мольному співвідношенні 1: 0,5: 0,5: 0,5.

Ще одним підкласом депресорів не полімерного типу є азотовмісні депресорні присадки. Це сполуки типу алкіламінів, алкіламідів тощо. В якості алкіламінів часто використовують діалкіламіни загальної формули $\text{HN RR}'$, де R і R'-алкільні радикали, що містять від 1 до 26 атомів вуглецю, наприклад, ди-н-октадециламін. Іноді для досягнення депресорного ефекту використовують композиції, що містять різні азотовмісні сполуки, наприклад, присадка може одночасно містити 11-алканів з 12-30 атомами вуглецю та сполуки типу вторинних або третинних амінів, амідів та імідів. Вважають, що введення в дизельне паливо азотовмісних сполук суттєво зменшує можливість седиментації кристалів н-парафінів з дизельних палив при зниженні температури. Однак незважаючи на існуючі публікації з використання як депресорних присадок сполук не полімерного типу, аналіз широко застосовуваних в даний час за кордоном депресорів по їх хімічна структура показує, що значне місце серед них займають полімерні сполуки. Слід зазначити, що ще в 30-ті роки минулого століття, коли депресорні присадки до дизельних палив тільки починали розроблятися, увага синтетиків було звернено до поліетилену і його сополімерів. Це зрозуміло, оскільки структура поліметиленових ланцюгів як би моделює структуру н-алканів, присутніх у дизельних паливах. Для запобігання седиментації н-алканів при охолодженні дизельних палив до температур нижче температури помутніння їх належало «обробити за допомогою депресора, що вводиться в паливо».

Більшість розробок зі створення депресорів до дизельних палив, виконаних до початку 1980-х років, також відносяться до сополімерів етилену з вінілацетатом.

Після 1995 у літературі з'явилося досить багато повідомлень (їх потік постійно зростає) щодо використання як ефективних депресорних присадок до дизельних

палив солімерів вищих ефірів карбонових кислот, таких як алкілметакрилатів, алкілакрилатів, алкілфумаратів, алкілмалеїнатів, з різними вініловими мономерами. Крім того, полімерні композиції, що широко використовуються в останні роки, також часто містять такі сополімери [15, 16]. Інтерес до присадок, основу яких складають полімери загальної формули:



де R = H, CH₃; p > 12; R' = OCOCH₃; CN; C₆H₅ і т. д., не випадковий. Ймовірно, гнучкі бічні ланцюги такого типу полімерів, які завдяки великій довжині їх бічних ланцюгів отримали назву гребенеподібних полімерів [17], забезпечують їм кращу розчинність у дизельних паливах порівняно з сополімерами етилену з вінілацетатом, а отже, і надають більшої стабільності дизельному паливу при зберіганні. Враховуючи, що, як уже було сказано вище, знання в галузі синтезу сополімерів етилену та використання їх як депресорів до дизельних палив вже достатньо узагальнені та систематизовані, а також, беручи до уваги той інтерес, який проявляється в останні роки до сополімерів вищих ефірів карбонових кислот, і серед них, зокрема, до сополімерів вищих алкілакрилатів та алкілметакрилатів, у цій монографії буде акцентовано увагу саме на цьому класі депресорів.

1.4 Вплив фракційного і вуглеводневого складу дизельних палив на сумісність до депресорів

Ще перші спроби застосування депресорів у дизельних паливах різного фракційного складу чи різних марок показали, що залежно від типу дизельних палив ефективність одного й того самого депресора може суттєво змінюватись [15]. У той же час депресори різної хімічної структури істотно відрізняються і за депресорними властивостями введення їх у дизельне паливо однієї і тієї ж марки [16].

Дослідження щодо впливу фракційного та вуглеводневого складу дизельних палив на сумісність до різних депресорів продовжуються [4, 18, 19-21]. Відомо, що під час розробки зимових сортів дизельних палив у всьому світі широко

використовують змішання літніх сортів дизельних палив з реактивним паливом, а також з гасом чи бензином [4, 18, 19, 20]. За кордоном для зимових умов експлуатації фірми, що постачають дизельні палива, часто пропонують змішане дизельне паливо[21].

Однак використання дефіцитних гасових фракцій для покращення низькотемпературних властивостей дизельних палив не завжди економічно виправдано. Добре відомо, що ефективність депресорних присадок, тобто сумісність дизельного палива до них, визначається як сумарним вмістом н-парафінів у дизельному паливі, і їх розподілом. Було виявлено, що між низькотемпературними характеристиками (температурою помутніння, температурою застигання та граничною температурою фільтрації та сумарним вмістом н-парафінів C_{22} - C_{24}) існує лінійна залежність. В той же час дизельні палива з широким діапазоном розподілу н-парафінів за їх молекулярною масою та невисокою сумарною концентрацією н-парафінів більш чутливі до депресорних присадок, ніж палива з вузьким розподілом та високою сумарною концентрацією н-парафінів [4].

Відомо, що максимальна депресорна ефективність, наприклад сополімеру етилену з вінілацетатом, проявляється в дизельне паливо, що містить н-парафіни C_{19} - C_{22} [15]. У той же час було показано, що зміна у дизельному паливі сумарного вмісту н-парафінів від 10 до 40% майже не впливає на депресорну ефективність сополімера етилену з вінілацетатом. Подальше збільшення концентрації н-парафінів у дизельному паливі (понад 40%) призводить до різкого зниження ефективності цих депресорів у дизельному паливі [16]. Відзначається також і значний вплив складу н-парафінів дизельного палива на сумісність їх до присадок на основі сополімерів етилену з вінілацетатом [16], причому найбільший ефект зниження температури застигання за допомогою таких присадок спостерігали при вмісті високоплавких парафінів C_{21} - C_{28} . Враховуючи, що в реальних дизельних паливах є не окремі фракції н-парафінів, а їх суміші, а також те, що на ефективність сополімеру-депресора можуть впливати й інші вуглеводневі групи. Присутність у дизельних паливах великих кількостей моноароматичних вуглеводнів і менших н-парафінів зумовлює кращу

сумісність дизельних палив до присадок, причому остання залежить від вмісту н-парафінів $C_{16} - C_{28}$ [22]. Показано також, що додавання крекінг-компонентів до 8% також сприяє збільшенню ефективності присадок.

Вплив депресора на низькотемпературні властивості палив залежить від взаємодії не тільки з н-парафінами, але і зі смолистими сполуками, що містяться в паливі [23]. Для підтвердження цього припущення було проведено електрометричні дослідження. Оцінка електропровідності та потенціалу електризації сумішей залежно від вмісту в них н-парафінових вуглеводнів показала, що ці залежності носять екстремальний характер, вказуючи на структурні зміни, що відбуваються при взаємодії присадки.

На прикладі двох дизельних палив, отриманих з однієї і тієї ж сірчистої нафти прямої перегонки палива, що містить 1% сірки, і гідроочищеного, що містить, 0,1% сірки, було показано [24], що вплив вмісту гетероорганічних сполук палива на ефективність таких депресорних присадок, як сополімер етилену з вінілацетатом, поліметакрилат та ненасичений ефіронафталін, невеликий. Дуже ґрунтовне дослідження [25] впливу восьми різних сіркоорганічних сполук при сумарному їх вмісті в дизельному паливі 0,5% показала, що одночасна присутність в паливі сульфідів, дисульфідів, дибензотіофену не надає помітного впливу на ефективність дії присадок як зі зниження температури застигання, так і граничної температури фільтрації.

Зважаючи на те, що товарні дизельні палива відрізняються один від одного фракційним та вуглеводневим складом, а також знаючи, що низькотемпературні властивості дизельних палив істотно залежать від вмісту в них н-парафінів, можна запропонувати, що для кожного виду палива має існувати «своя» присадка зі своєю хімічною структурою. При дослідженні вплива фракційного та вуглеводневого складу дизельних палив на сумісність до присадок. Були досліджені дизельні палива, що відрізняються межами википання в діапазоні від 220 до 370 °С та вмістом н-парафінів від 13 до 21%, при цьому ГТФ цих зразків змінювалася від плюс 6 до мінус 3 °С. [22]

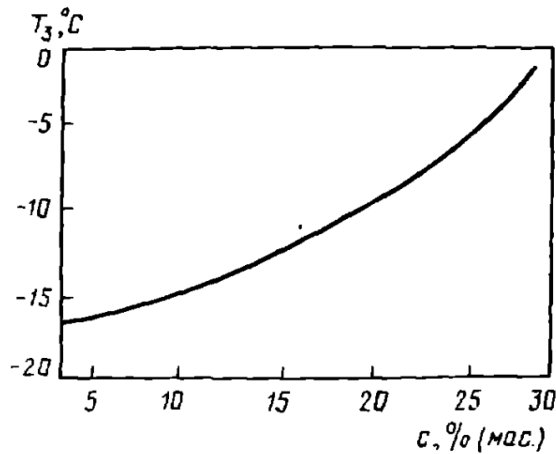


Рис. 1.1. Залежність T_3 , товарних дизельних палив від вмісту в них н-парафінів

Було розраховано співвідношення моноароматичних сполук до ди- та поліароматичним. Встановлено, що сприйнятливість дизельних палив до депресорів залежить від усіх перерахованих факторів. Дизельні палива, які мають нижчу температуру граничної фільтрації, тому що в їх складі міститься більша кількість легких компонентів, менше сприйнятливі до депресорів, ніж такі звороти дизельних палив, які містять у своєму складі меншу кількість легких фракцій, але мають ширший фракційний склад.

Сумісність дизельних палив до депресорів, як відомо, істотно знижується зі збільшенням у яких вмісту високоплавких н-парафінів $C_{16} - C_{28}$. В результаті проведених досліджень було встановлено, що чим вище співвідношення вмісту моноароматичних вуглеводнів до ди- і поліароматичних, тим сприйнятливіше таке дизельне паливо виявляється до депресора. Так, якщо це співвідношення становить від 1,2 до 1,5, то сумісність цього палива до присадки вище, ніж паливо, для якого це співвідношення становить від 0 до 1, якщо сумарний вміст н-парафінів у рази менше. Ефективність дії депресорних присадок у дизельних паливах оцінювали [22] за допомогою коефіцієнта сумісності дизельних палив до присадок:

$$K = A_M N_R / C_N, \quad (1.1)$$

де A_M - кількість моноароматичних вуглеводнів у дизельних паливах; N_R -кут нахилу кривої перегонки дизельного палива; C_N концентрація н-парафінів у паливі.

При $K > 1$ дизельне паливо має високу мумісність до депресора; при $K < 1$ низька. Таким чином, знаючи фракційний та вуглеводневий склади дизельних палив, а також вміст у ньому н-парафінів, можна заздалегідь оцінити, чи ефективно покращувати низькотемпературні характеристики такого палива до депресорної присадки незалежно від її хімічної структури. Іншими словами, за допомогою депресорної присадки не завжди і не для кожного дизельного палива можна знизити його $T_{п}$, $T_{з}$, і ГТФ. Депресори є економічно вигідним способом покращення низькотемпературних властивостей дизельних палив, що володіють певними характеристиками, зокрема фракційним та вуглеводневим складом, і навіть змістом у ньому н-парафінів. Саме ці характеристики забезпечують коефіцієнт сприйнятливості таких дизельних тонів до депресорних присадок, причому для того, щоб дизельне паливо володіло гарною сприятливістю до депресорної присадки, коефіцієнт сприйнятливості має бути більше одиниці. Часто зустрічається думка про те, що чим нижче ГТФ вихідного дизельного палива, тим легше понизити цей показник за допомогою депресорної присадки, переконливо доводячи, що на сприйнятливість дизельних палив до депресорних присадок більший вплив має фракційний склад. [22] Так, що в ширших межах википає дизельне паливо, навіть якщо його ГТФ досить висока, то ефективніше діє депресор зі зниження ГТФ (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Вплив фракційного складу дизельних палив на сприятливість їх до депресорів

Межі википання дизельних палив, °С			ГТФ дизельних палив, °С	
початок кипіння	50%	кінець кипіння	без присадки	з присадкою*
203	280	360	-2	-7
208	286	371	+6	+1
211	276	349	-4	-4
247	293	349	-1	-1

* концентрація присадки – сополімера етилену з вінілацетатом – складає 500 мг/кг

1.5 Механізм дії депресорів

Незважаючи на те, що з'ясування механізму дії депресорів досліджується вже більше 60 років, дотепер не існує єдиної точки зору чи єдиної теорії, за допомогою якої можна було б пояснити чи передбачити поведінку тієї чи іншої хімічної сполуки, що використовується як депресор в дизельних паливах. При цьому всі розуміють, що тільки знаючи механізм дії депресора, можна заздалегідь «сконструювати» за допомогою хімічного синтезу макромолекулу з такою структурою, введення якої в дизельні палива забезпечило б необхідний депресорний ефект в даному конкретному вигляді дизельного палива.

У процесі досліджень механізму дії депресорів виникали різні теорії, за допомогою яких намагалися пояснити процеси, що відбуваються в дизельних паливах при пониженні температури [16]. Найбільшу популярність серед їх набули сольватаційна та міцелярна теорії. Згідно міцелярної теорії суміш вуглеводнів (а саме такою сумішшю є дизельне паливо) представляли як сильно асоційовану рідину, у якій при асоціації молекул утворюються міцели. Знаючи, що реакції асоціативної взаємодії протікають тільки в розчині, стає відмінним, що процес утворення міцел мається на увазі при температурі вище температури застигання вуглеводневої суміші. У міру зниження температури відбувається процес іммобілізації більшості вуглеводнів, і система втрачає свою рухливість. Сольватаційна теорія передбачає взаємодію кристалів n-парафінів дизельного палива з іншими вуглеводнями, що містяться в дизельних паливах. При зниженні температури через існуючу різницю в температурах плавлення парафінів з різною довжиною вуглецевого ланцюга найбільш важкі з них (у дизельних паливах, як відомо, що містяться n-парафіни від C₆ до C₂₆) починають кристалізуватися, і навколо них за рахунок орієнтації молекул рідкої фази утворюється сольватна оболонка, що іммобілізує частину дисперсного середовища, і система втрачає рухливість. Дещо пізніше виникла теорія, яка отримала назву кристалізаційної, згідно з якою застигання дизельних палив відбувається через утворення кристалічної фази, яка виникає при пониженні температури. Кристали, що утворюються, при подальшому зниженні температури ростуть, злипаються між

собою і утворюють кристалічну сітку у вигляді каркасу, в який втягується рідка фаза, в результаті чого паливо втрачає рухливість. Ймовірно, життєздатність останньої теорії можна пояснити її більшою універсальністю, оскільки вона, поєднавши в собі основні положення обох теорій, дозволяє зрозуміти процеси, що відбуваються в дизельних паливах при зниженні температури.

Дійсно, за допомогою оптичної мікроскопії при охолодженні можна спостерігати і появу нових кристалів n-парафінів, і їх зростання, злипання та утворення кристалічного каркасу. Введення депресора, наприклад, сополімеру етилену з вінілацетатом, у дизельне паливо перешкоджає злипанню кристалів, що утворилися, і, отже, утворенню каркасу. Більше того, при введенні присадки у дизельні палива розміри кристалів парафінів зменшуються, а форма їх часто змінюється, наприклад від пластинчастої, з великою площею поверхні, до голчастої з малою. Саме цим можна пояснити вплив депресора на зниження температури застигання дизельного палива. Справді, пластинчасті кристали легше утворюють каркас ніж голчасті. Це становище було продемонстровано ще в роботах [26, 27].

Зміна поверхні кристалів n-парафінів може відбуватися двома шляхами - адсорбційним або шляхом кристалізації. Прибічники першої думки [28, 29] посилалися на роботи Жузе, проведені ще 50-ті роки [30]. Вони вважають, що присадка, адсорбуючись на кристалі парафіну полярним кінцем, «модифікує» поверхню цих кристалів. Аліфатичний радикал, який знаходиться у вуглеводневому середовищі розчинника, сприяє тому, що навколо кристала виростає хіба що «щетина» аліфатичних ланцюгів, перешкоджаючи їх зростанню та утворенню просторової сітки, у результаті застигання дизельного палива уповільнюється. Прихильники теорії кристалізації депресора з кристалами n-парафінів ще в роботах Черножукова [31, 32] вважають, що дію депресорів можна розглядати n-розхідним як в обсязі, так і на поверхні, причому при поверхневій дії частинки присадки є центрами кристалізації, при об'ємному- депресор утворює з n-парафінами змішані кристали. На його думку, молекули присадки здатні входити до складу зростаючих кристалів парафіну через наявність вуглеводневих ланцюгів, довжину яких можна порівняти з

довжиною молекул твердих парафінів. При дослідженні депресорної дії поліалкілметакрилатів було встановлено [33-35], що молекули депресора можуть залучатися до кристалів парафіну тільки в тому випадку, якщо полімерний ланцюжок має конфігурацію «палички), а не глобулярну, згорнуту в клубок.

Розмовність думок з цього питання, ймовірно, викликана тим, що автори, захоплені ідеєю створення єдиного уявлення про механізм дії депресорів, не розглядали навіть гіпотетично ймовірність відмінностей у механізмах, які можуть виникати у зв'язку з різною структурою самих депресорів. Середовище, в якому знаходиться полімер, чи це середовище полімеризації або розчинник в який він поміщений, взаємодіє з ним, причому міжмолекулярні сили, що виникають при такій взаємодії, спричиняють утворення абсолютно нових структур, таких як сольвати, асоціати, комплекси з переносом заряду (КПЗ) і т. д. Поява цих структур істотно залежить як від природи використовуваного розчинника (наприклад, його полярності, донорно-акцепторних властивостей), і від структури полімеру, введеного до нього. Дизельне паливо має складний хімічний склад, будучи сумішшю вуглеводнів. Воно є розчинником для твердих високоплавких парафінів, що входять до складу палива, і для депресора, якому належить впливати на кристали цих парафінів. Таким чином, ефективність дії депресора залежатиме і від складу дизельного палива (природи розчинника), і від структури присадки. Дослідження надмолекулярної структури присадок на основі сополімерів етілену (етилену з вінілацетатом, етілену з алкілметакрилатами, етілену з N-вінілпіролідом) показали, що навіть сополімери, до складу яких завжди входять ланки етілену мають різну надмолекулярну структуру.

Звичайно, що вони по-різному поведуться в дизельних паливах. Більш того, навіть сополімери етілену з вінілацетатом, відрізняються вмістом ланок вінілацетату, структуруються по-різному в одних і тих же розчинниках. Тим більше ймовірно відмінність у поведінці полімерів різної хімічної структури в дизельних паливах. Методами електронної мікроскопії була досліджена [36, 37] кристалізація n-алканів у суміші метилетилкетону і толуолу в присутності сополімеру етілену з вінілацетатом

та поліалкілметакрилату. У таких модельних системах розчинників, які є поганими для досліджених полімерів, сополімер етилену з вінілацетатом, так само як і поліалкілметакрилат, виділяється раніше, будучи зародком утворювачем при кристалізації н-парафінів. Однак морфологія кристалів, що формуються під впливом цих сополімерів, різна. При введенні в дизельне паливо, як депресора сополімери етилену з вінілацетатом при зниженні температури, кристалізуючись, набувають форми тонких пірамідальних пластин, на яких агломеруються і елітактично ростуть кристали н-парафінів, повторюючи структуру сополімеру.

Це призводить до утворення агломератів кристалів у формі конуса з кутовим отвором 120° . Що стосується поліалкілметакрилатних присадок, то вони при кристалізації мають форму тонких мембран, одна сторона яких складається з ефірних груп, а алкільні радикали утворюють кристали гексагональної форми, а інша сторона мембрани складена з кінцевих метильних груп. Ці мембрани, спираючись, утворюють структури у формі циліндра або гострого конуса.

Парафіни при кристалізації цих циліндрах чи конусах продовжують нарощувати той край, де знаходяться кінцеві метильні групи. В результаті формуються об'ємні структури типу гострого конуса.

Зрозумівши механізм, яким присадка діє на основні низькотемпературні характеристики дизельних палив - температуру застигання, ГТФ і температуру помутніння, можна передбачити умови, за яких слід здійснювати синтез таких депресорів. На жаль, численні дослідження, проведені всі ці роки і в нашій країні і за кордоном і спрямовані на виявлення механізму дії присадок, не призвели до єдиної точки зору і не відповіли повною мірою на поставлені питання [38 -48].

При введенні в розчин дизельного палива депресора між парафінами дизельного палива та алкільними групами депресора виникає взаємодія. При температурах, які дозволяють парафінам у дизельному паливі перебувати у розчиненому стані, між парафінами та депресором, введеним у паливо, утворюється комплекс-асоціат, чим і пояснюється, на думку автора, спроможність депресорів

знижувати динамічну в'язкість та полегшувати прокачування різних нафтопродуктів, у тому числі і дизельних палив. При температурі нижче температури початку кристалізації парафінів взаємодія їх з молекулами депресорів йде [16] за механізмом поверхневої співкристалізації, при цьому найбільш ефективно взаємодія відбувається в тому випадку, коли депресор виділяється із розчину одночасно з парафіном. Отже, в залежності від розчинності і температури початку кристалізації сополімер може відігравати роль або власне депресора, коли він виділяється при температурі нижче температури початку кристалізації парафінів, або зародка утворювача, коли він виділяється при температурі вище температури початку кристалізації парафінів. Таке уявлення [16] дозволяє пояснити, наприклад, синергізм при дії композицій, складених із сополімерів, що володіють різною розчинністю, один з яких, що володіє кращою розчинністю в порівнянні з н-парафінами дизельних палив, відповідає за зниження температури застигання, а інший, розчинність якого гірша, ніж у парафінів дизельного палива, виконує роль зародка утворювача, відповідає за зниження граничної температури фільтрації. Що стосується температури помутніння, то, як правило, полімерні депресори не впливають на цей показник.

Незважаючи на те, що подібні уявлення не суперечать вже раніше відомим у літературі, вони таки не дають конкретної відповіді на всі поставлені раніше питання і, зокрема, на питання: чому депресори, як правило, не впливають на температуру помутніння і як пояснити різну ефективність депресорів у різних дизельних паливах? В результаті експериментів, що проводилися з різними депресорами, було виявлено, що взаємодія між депресорами та парафінами дизельного палива існує, призводячи до утворення нових структур типу асоційованих комплексів. Міжмолекулярні взаємодії між депресорними присадками на основі сополімерів вищих алкілметакрилатів з вінілацетатом та дизельним паливом доведено різними методами.

В УФ-спектрах розчинів сумішей сополімерів алкілметакрилатів з вінілацетатом та дизельного палива виявлено нову смугу поглинання в ділянці 273 нм, відсутня в спектрах індивідуальних компонентів (дизельного палива та сополімеру), що є прямим доказом взаємодії між ними, яке супроводжується

перенесенням електрона від донора-розчинника-до акцептора-сополімеру [49, 50]. Раніше проведені дослідження розчинів цих же сополімерів у толуолі та дизельному паливі методами подвійного променезаломлення в потоці в поєднанні з віскозиметрією та електронною мікроскопією також дозволили зробити висновок про утворенні сольватованого комплексу між сополімером та розчинником. в якості яких були використані толуол та дизельне паливо [51]. Більше того, автори [51] прагнули підійти до обговорення, механізму дії депресорів, починаючи з того, яким чином та в яких умовах відбуваються синтез сополімерів-депресорів та їх виділення з розчинника полімеризації, так як відомо за умови синтезу на фізико-хімічні властивості і структуру отриманих сополімерів, а отже, і їх депресорну активність.

Аналіз експериментальних результатів, одержаних з метою виявлення механізму дії депресорів різної хімічної природи, що дає можливість сформулювати наступні основні положення, що лежать в основі механізму дії сполук будь-якої хімічної природи та структури, використовуються як депресорні присадки до дизельних палив різних марок.

По-перше, необхідною умовою ефективного поліпшення низькотемпературних властивостей дизельних палив є відповідність, або, іншими словами, щоб температура початку кристалізації депресора була близька температурі початку кристалізації н-парафінів дизельного палива, тобто його температури помутніння. Така відповідність для одних депресорів, наприклад сополімерів етилену з вінілацетатом, досягається отриманням сополімерів з певними властивостями: молекулярною масою, вмістом ланок ВА в сополімері або розгалуженістю полімерного ланцюга, а для інших, наприклад для сополімерів вищих ефірів метакрилової кислоти з складом, що відповідає складу н-парафінів дизельного палива.

Другою умовою є необхідність існування в розчині дизельного палива асоційованого комплексу, утвореного між присадкою та н-парафінами дизельного палива, структура якого відповідальна за ефективність депресора. Чим міцніший такий комплекс, або чим більша його концентрація, а також чим більшу

впорядкованість має його структура, тим більш ефективно впливає депресор на всі три показники низькотемпературних властивостей дизельних палив: $T_{п}$, $T_{з}$ і ГТФ. Відомо, що температура початку кристалізації сополімерів етилену з вінілацетатом у дизельному паливі становить близько мінус 5 °С, що суттєво відрізняє її від $T_{п}$ дизельного палива марки «З». Саме цим і можна пояснити той факт, що така присадка не має необхідної ефективності в дизельних паливах марки «З», у дизельних паливах марки «Л» ця умова добре виконується, і саме в таких паливах сополімери етилену з вінілацетатом виявляють високу ефективність як депресори.

Отже, можна сформулювати такі вимоги до депресору, які мають забезпечити йому ефективне зниження кожного з показників, що характеризують низькотемпературні властивості дизельних палив: $T_{п}$, $T_{з}$ та ГТФ.

1. Для того щоб знизити $T_{п}$ дизельного палива за допомогою депресора, необхідно, щоб депресор мав здатність утворювати досить міцний (стійкий) асоціат з н-парафінами дизельного палива з високим ступенем порядку, причому міцність такого асоціату визначається упорядкованою структурою депресора. При цьому температура початку кристалізації депресора має бути близькою до $T_{п}$ дизельного палива. Дотримання цих умов дозволяє депресору утримувати н-парафіни дизельного палива як би «на плаву», заважаючи їх кристалізації і знижуючи цим $T_{п}$. Якщо ця умова виконується, то зниження ГТФ і $T_{з}$ буде наслідком?. Якщо ж умова пункту 1 не дотримується, то для прояву з'єднанням депресорних властивостей необхідне виконання другої умови.

2. Для ефективного зниження ГТФ дизельного палива необхідно, щоб температура початку кристалізації сополімеру була б вищою за температуру помутніння дизельного палива і він, сополімер, міг би з'явитися центром кристалізації, в результаті чого відбувалося б подрібнення кристалів, що випадають н-парафінів і зниження ГТФ. Якщо перші дві умови дотримуються і за допомогою депресора вдається досягти зниження і $T_{п}$, і ГТФ, то зниження $T_{з}$ вже буде наслідком. Якщо депресорна присадка не впливає ні на $T_{п}$, ні на ГТФ, то знизити $T_{з}$, можна в тому випадку, якщо температура початку кристалізації депресорної присадки буде

трохи нижче $T_{п}$ дизельного палива, тобто вона буде ще добре розчинна в дизельному паливі, час, коли з нього почнуть кристалізуватись перші парафіни, при цьому вона зможе впливати на поверхню кристалів *n*-парафінів, адсорбуючись на них і заважаючи тим самим злипанню і зростанню кристалів, що випадають парафінів.

Таким чином, для того, щоб депресорна присадка була високоефективною, тобто впливала б на $T_{п}$ дизельного палива, необхідно суворе виконання однієї умови, що зводиться до здатності утворювати міцний комплекс із парафінами дизельного палива з високим ступенем порядку.

Саме комплексоутворення забезпечує зниження $T_{п}$, а отже, та інших показників. Виходячи з цього, стає зрозумілим, чому, як правило, депресор не надає вплив на $T_{п}$ літніх сортів дизельних палив і лише в рідкісних випадках впливає на $T_{п}$ зимових сортів (тільки в тих випадках, коли структура присадки дозволяє утворювати міцні асоціації з *n*-парафінами дизельних палив).

Виходячи з цих поглядів, стає зрозуміло, що навіть теоретично суттєво знизити $T_{п}$ літніх сортів дизельних палив, коли його $T_{п}$ не вище мінус 5 °С, за допомогою депресора найоптимальнішої структури не можна, тому що навіть при схильності депресорної присадки до утворення асоціатів з *n*-парафінами дизельного палива міцність цих асоціатів через досить високої $T_{п}$ літнього дизельного палива буде незначна, і більшість сополімеру виявиться не пов'язаною в комплекс. Отже, виходить, що можливості використання депресорних присадок зниження $T_{п}$ не безмежні і, для того щоб вплинути на цей показник, необхідно створювати такі сорти дизельних палив, для яких вихідна $T_{п}$ була б якомога нижче - мінус 13, мінус 19, мінус 25 °С і т. д. Значного ефекту зниження ГТФ вдається досягти з допомогою таких сополімерів етилену з вінілацетатом, фізико-хімічні властивості яких забезпечують температуру початку його кристалізації вище, ніж температура початку кристалізації *n*-парафінів дизельного палива марки «Л». Для того щоб досягти високої ефективності депресора за двома показниками ($T_{з}$ і ГТФ), воліють використовувати композиції, що складаються з суміші двох сополімерів етилену з вінілацетатом, що відрізняються за своїми фізико-хімічними характеристиками.

Один сополімер, що має температуру початку кристалізації нижче, ніж $T_{\text{п}}$ дизельного палива, ефективно сприяє зниженню ГТФ, за механізмом модифікації поверхні кристала n-парафінів, коли присадка знаходиться в розчині, а інший з температурою початку кристалізації вище, ніж $T_{\text{п}}$ дизельного палива, ефективно знижує ГТФ. На $T_{\text{п}}$ дизельних палив ці сополімери впливу не надають і, судячи з особливості їхньої структури, не можуть надавати. Таким чином, при синтезі або виборі лепресорної присадки до конкретних марок дизельних палив в даний час слід керуватися двома основними факторами.

По-перше, з особливістю депресора брати участь в утворенні асоційованого комплексу в дизельному паливі та, по-друге, відповідністю його розчинності у дизельному паливі розчинності у ньому n-парафінів.

1.6 Вплив сірчистих сполук на змащувальну здатність дизельних палив

Сукупність властивостей палива, які впливають на знос пар, що працюють в середовищі даного палива, називають змащувальною здатністю [52. С. 17]. Згідно з визначенням закордонних колег, «змащувальна здатність – це кількісна характеристика здатності палива впливати на тертя і знос двох поверхонь, що рухаються відносно один одного під впливом прикладеного навантаження» [53. С. 157]. З двох дизельних палив з однаковою в'язкістю найбільшою змащувальною здатністю володіє паливо, що викликає менше тертя і знос поверхонь, що контактують [54. С. 53]. У дизельних двигунах паливо виконує роль мастильного матеріалу для плунжерних насосів, запірних голок, штифтів та інших малодоступних деталей паливної і регулюючої апаратури, що дозволяє уникнути спорудження додаткової масляної системи.

Змащувальна здатність значною мірою визначається складом палива і не є однозначною функцією в'язкості. Інтенсивність тертя і зносу деталей також залежить від конструктивних і експлуатаційних особливостей паливної системи, механічного зусилля, що додається, точок дотику тертьових поверхонь і властивостей матеріалу, з якого вони зроблені [54. С. 53]. Зміна будь-якого з цих параметрів може викликати зміну інтенсивності тертя та зносу поверхонь, що контактують.

Перші дослідження з вивчення змащувальної здатності палив були проведені на заході у 1960-х роках. у зв'язку зі швидким зношуванням деталей реактивних двигунів при використанні реактивного палива, що пройшло гідроочищення [55. С. 18].

Для вирішення проблеми швидкого зносу паливних насосів нафтопереробні компанії та виробники паливних насосів проводять дослідження змащувальної здатності дизельних палив. Зокрема, компанія «Shell» проводить стендові та дорожні випробування впливу малосірчистих палив на довговічність паливної апаратури легкових та великовантажних автомобілів. Так, із десяти випробуваних легкових автомобілів під час використання дизельних палив із вмістом сірки 0,001% неприпустимі втрати ефективності чи катастрофічні механічні ушкодження спостерігалися при пробігу 3,2–12,8 тис. км. При використанні палива із вмістом сірки 0,005% вихід з ладу паливної системи спостерігався під час пробігу 4,8–30 тис. км. Насоси, які раніше працювали на звичайному паливі, виходили з ладу при більшому пробігу автомобіля.

Було встановлено, що позитивний вплив в'язкості палива пов'язаний з великим вмістом гетероатомних сполук у більш в'язких паливах. При цьому сама в'язкість не є визначальною характеристикою змащувальної здатності, так як у вузлах тертя паливної апаратури зазвичай відсутні умови для гідродинамічного мастила і частіше має місце граничне тертя.

При збільшенні кислотності до 1,5 мг КОН на 100 мл палива відбувалося значне поліпшення протизносних властивостей палива, подальше збільшення кислотності трохи збільшувало протизносні властивості. Між вмістом води в дизельному паливі та його протизносними властивостями встановлено лінійний негативний зв'язок.

Для алканів зі збільшенням довжини ланцюга позитивний ефект підвищення змащувальної здатності зменшується. Введення алкенів не істотно впливає на змащувальну здатність. Алкани ізобудови мають великі значення діаметра плями зносу (ДПЗ). Ароматичні вуглеводні позитивно впливають на протизносні властивості дизельних палив вже при невеликих концентраціях.

Залежність діаметра плями зносу від вмісту загальної сірки для літніх товарних дизельних палив, отриманих на різних нафтопереробних заводах, але мають близькі фізико-хімічні показники та різний вміст сірки (рис. 1.3). Для дизельних палив із вмістом сірки 0,05% і менш характерним є діаметр плями зносу 485–455 мкм, для концентрацій 0,1–0,2% діаметр плями зносу становить 310–370 мкм.

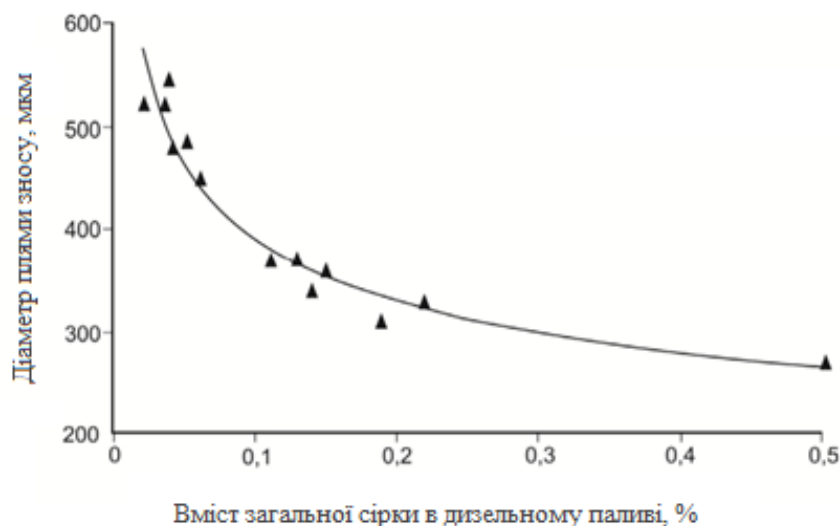


Рис. 1.3. Залежність змащувальних властивостей дизельних палив від вмісту загальної сірки

Ступінь позитивного впливу ароматичних вуглеводнів на протизносні властивості палив зменшується у ряді поліциклічних – біциклічних – моноциклічних, що пояснюється кращою адсорбованістю на поверхні металу поліциклічних та біциклічних ароматичних вуглеводнів [52. С. 22]. Також встановлено, що зі зниженням 50- та 95% точок перегонки палив діаметр плями зносу помітно збільшується. Зношування металу в низькосірчистих паливах з полегшеним фракційним складом збільшується в 3-4 рази в порівнянні з літніми дизельними паливами з вмістом сірки 0,05%, що пов'язано з відсутністю висококиплячих полярних гетероатомних сполук, що створюють хемосорбційні плівки, що зменшують тертя.

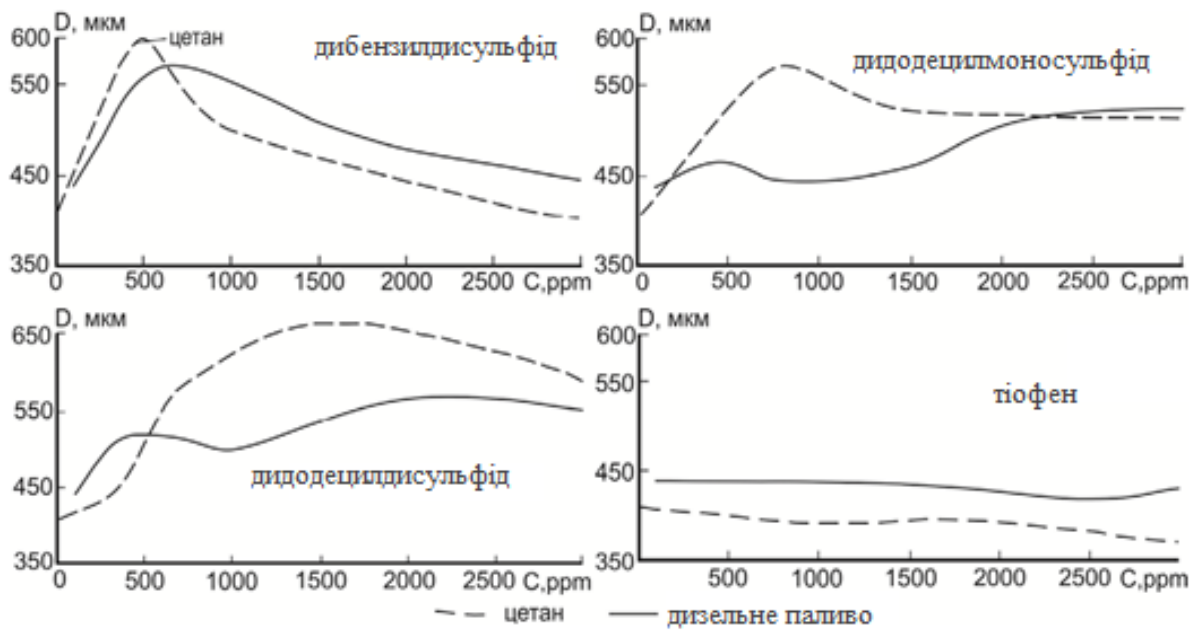


Рис. 1.4. Залежність діаметру плями зносу від концентрації сірковмісних з'єднань в цетані і дизельному паливі.

Усі вивчені органічні сульфідні у концентраціях до 500 ppm помітно погіршують протизносні властивості цетану та малосірчастого дизельного палива (рис. 1.4). Знос металу був вищим у разі розчинів сульфідів в цетані. Вивчені дисульфідні у вказаному діапазоні концентрацій більшою мірою погіршують протизносні властивості, ніж дидодецилмоносульфід. Вплив тіофену у вивченій області концентрацій на протизносні властивості незначний. Для всіх вивчених вплив меркаптанової сірки на протизносні властивості цетану та зразків гідроочищеного дизельного палива з залишковим вмістом сірки 3 та 100 мг/кг було вивчено для діапазону концентрацій сірки 0–250 мг/кг. В отриманих залежностях (рис. 1.5) для всіх зразків встановлено наявність максимуму в області концентрації меркаптанової сірки 100 ppm та мінімуму при концентрації близько 150 ppm. З усіх вивчених сполук меркаптани більшою мірою погіршують протизносні властивості дизельних палив.

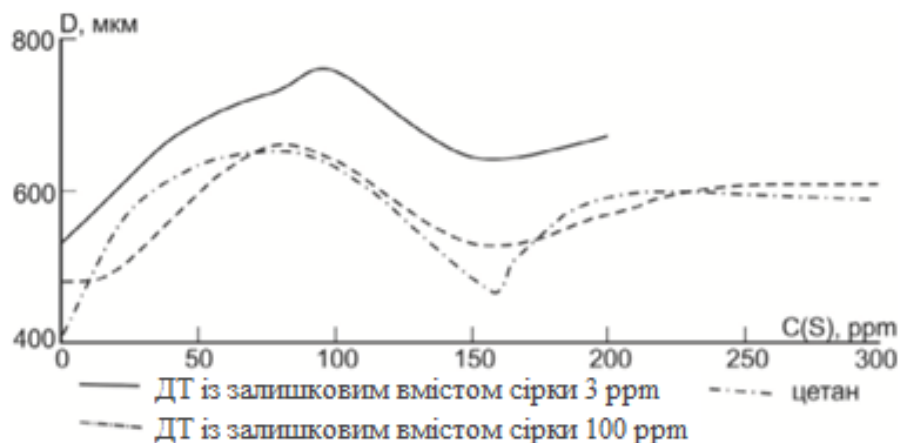


Рис. 1.5. Залежність діаметру плями зносу від концентрації меркаптанової сірки в гідроочищеному паливі із залишковим вмістом сірки 3 і 100 мг/кг і цетані.

Також встановлено відмінність характеристик отриманих залежностей для модельних сумішей та промислових палив, що пояснюється наявністю в останніх великої кількості кисневмісних сполук, таких як жирні та нафтенові кислоти, які мають високі протизносні властивості.

Утворені сульфати руйнують структуру трибошарів, які грають роль прокладки між деталями, що труться. Найбільша кількість сульфідів утворюється у разі меркаптанів.

У роботі [56. С. 254–264] автори досліджують залежність змащувальної здатності дизельних палив від фізико-хімічних характеристик палива. Встановлено, що для палив із вмістом сірки менше 200 мг/кг із 12 фізико-хімічних показників складу дизельного палива (густина, кінематична в'язкість, вміст азоту, вміст сірки, початкова точка кипіння, кінцева точка кипіння, вміст лінійних алканів, вміст циклоалканів, вміст моноароматичних вуглеводнів, вміст діароматичних вуглеводнів) статистично значимими для регресійної моделі виявилися три фактори - в'язкість (ν), вміст азоту (CN), вміст циклоалканів (CP):

$$WSD = 657,658 - 39,097 \cdot \nu - 0,361 \cdot CN + 3,175 CP, \quad (1.2)$$

де WSD – діаметр плями зносу.

На поверхні деталей, що труться, при контакті з паливом утворюється граничний шар, що володіє специфічними властивостями. Цей дуже тонкий граничний шар – товщиною менше 1 мкм – виконує функції мастильної плівки. Він запобігає безпосередньому контакту поверхонь тертя, при цьому зменшуються сила тертя і знос самих деталей. Утворення мастильної плівки пов'язане з великою активністю поверхневого шару металу. Атоми металу, розташовані на поверхні, мають вільні зв'язку, не компенсовані сусідніми атомами. Завдяки цьому поверхня металу здатна притягувати з палива насамперед поверхнево-активні речовини. Ароматичні структури мають делокалізовані π -орбіталі, які можуть взаємодіяти з електронами провідності металу [54. С. 55].

У процесі тертя утворюються продукти окислення та вторинні структури, пов'язані з деструкцією вуглеводневих сполук. Мастильні плівки є не тільки результатом взаємодії компонентів палив та металів, але й продуктами цих окисних та деструктивних процесів, що відбуваються на поверхні тертя. Характер їх перебігу та інтенсивність визначаються режимом тертя, складом та активністю компонентів палива [52. с. 32].

Недостатньо добре експериментально вивчена роль ароматичних сполук сірки у формуванні протизносних властивостей дизельних палив. Ряд дослідників передбачає відсутність будь-якого впливу цих сполук на змащувальну здатність. Також недостатньо добре вивчено механізм утворення трибошарів для меркаптанів, органічних сульфідів та дисульфідів.

Вивчення цих механізмів сприяє кращому розумінню зміни протизносних властивостей дизельних палив у процесах їх переробки.

При застосуванні екологічно безпечних дизельних палив із вмістом сірки не більше 0,05 % необхідно вводити до складу таких палив протизносних, антикорозійних та антистатичних присадок. Депресорні присадки у складі дизельних палив все ширше застосовуються у поєднанні з диспергаторами та ініціаторами горіння [53].

Результати вивчення експлуатаційних властивостей палив з новими присадками, дані їх випробувань та досвід застосування виявили низку проблем хімотологічного характеру, вирішення яких необхідне для забезпечення раціонального, економічно ефективного та екологічно безпечного застосування сучасних палив. Було з'ясовано, що введення різноманітних присадок у існуючі композиції моторних палив, які знайшли широке застосування в двигунах, як дизельного, так і карбюраторного типів, призводить до суттєвого зниження екологічного навантаження на біологічні системи міст.

Крім зменшення забруднень, що виділяються в процесі згоряння та неповного згоряння автомобільних палив, розробляються компоненти, що дозволяють у разі скоротити зношування деталей самого двигуна, що втрачають свою міцність в ході експлуатації. Такими додатковими компонентами є протизносні присадки.

Розроблено також паливну композицію та спосіб експлуатації двигуна з займанням від стиску.

1. Паливна композиція на основі у/в дистильованого дизельного палива з вмістом сірки 0,05 мас. % або менше, з додаванням невеликої кількості присадки, що є один або більше складний ефір монокарбонової кислоти і моно- або полігідроксиспірту з вмістом у кислоті 2-50 атомів вуглецю, моноспирт являє собою алкіловий спирт з вмістом 1-6 атомів вуглецю, полігідроксиспирт $R_2(OH)_y$, де y - ціле число > 1 , R_2 - заміщена або незаміщена поліметиленова група I в складних ефірах полігідроксиспиртів не всі гідроксильні групи етерифіковані з утворенням складного ефіру.

2. Монокарбонова кислота R_1COOH (R_1 - гідроксикарбідна група).

3. R_1 містить 10-30 атомів вуглецю і являє собою алкіл або алкеніл з 1-3 подвійними зв'язками.

4. Спирт є гліцерин.

5. Спирт є моноолеатом гліцерину.

6. Композиція (як паливо використовується дизельне паливо) для зниження зносу інжекторного насоса двигуна під час його роботи.

Вивчено також протизносну ефективність комплексів 2-метилентіобензил-4-алкілфенолятів з різними металами в пентаеритритовому ефірі. Діаметр плями зносу зменшується від до $Cu > Zn > Fe > Ni > 3 > Cu$ [5].

Висновки до розділу 1

Таким чином, розширення досліджень з виявлення впливу складу дизельних палив на їх сумісність до депресорів відкриває нові шляхи раціонального використання дизельних палив за умов експлуатації дизельних двигунів.

Технічний результат [16], досягнення якого забезпечує введення протизносної присадки для малосірчистого дизельного палива, полягає у покращенні її функціональних властивостей; задоволенні вимог щодо емульсійних характеристик та відсутності утвореної емульсії «паливо-вода»; стабільності хімічного складу з урахуванням синтетичного сировини; високими протизносними властивостями в умовах спільного застосування в малосірчистому дизельному паливі з цетанопідвищувальною присадкою.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Отримання депресорів

В сучасні депресорні присадки до дизельних палив, як правило, входять полімерні сполуки. Серед них і гомополімери, і сополімери, а також три- і навіть тетрасополімери. Зрозуміло, що процес гомополімеризації, тобто полімеризації одного мономера, призводить до отримання полімеру з певним комплексом фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Ці властивості, особливо експлуатаційні, можна суттєво розширити за допомогою самого процесу синтезу шляхом залучення в макромолекулярний (полімерний) ланцюг двох або кількох сомономерів різної хімічної природи.

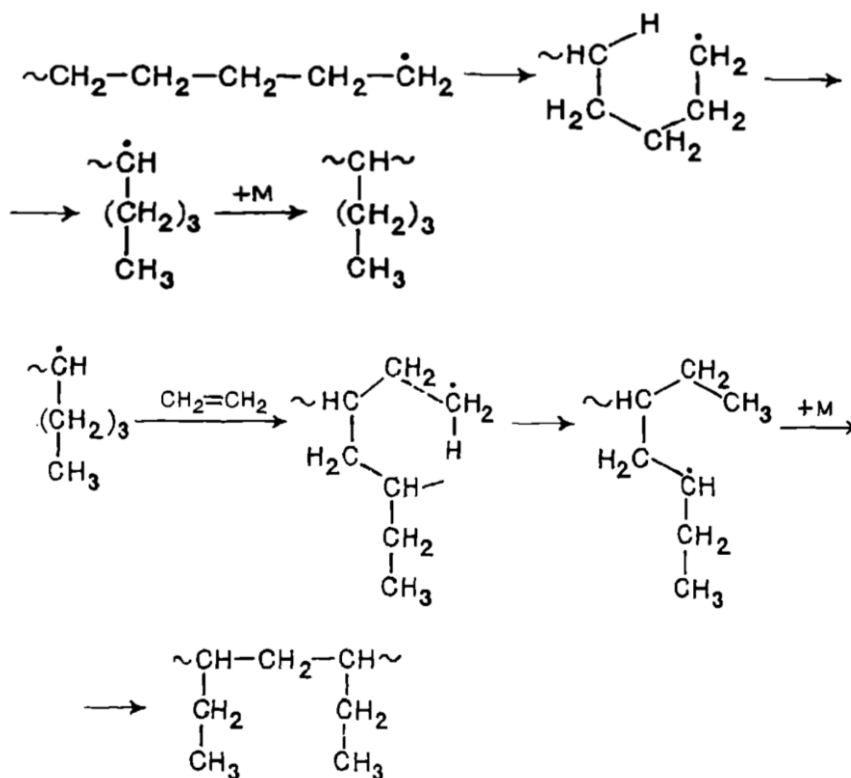
Єдиною вимогою, що пред'являються до сомономерів при цьому, буде їхня здатність вступати в реакцію полімеризації, так як деякі мономери, незважаючи на присутність у них молекулі етиленового подвійного зв'язку, з низки причин не здатні призвести до утворення гомополімерів.

Способи отримання депресорів, що широко використовуються у світовій практиці, основу яких складають сополімери етилену з вінілацетатом, давно відомі [57]. Це радикальна сополімеризація етилену з вінілацетатом при високому (близько 150 МПа) і середньому (близько 30 МПа) тисках, в результаті чого отримують сополімери з різними фізико-хімічними властивостями, зокрема з різним вмістом ланок вінілацетату і молекулярною масою, завдяки чому ці сополімери мають різною ефективністю у дизельних паливах. Сополімери етилену з вінілацетатом та їх застосування як депресорних присадок в дизельних паливах присвячено більше 1000 патентів.

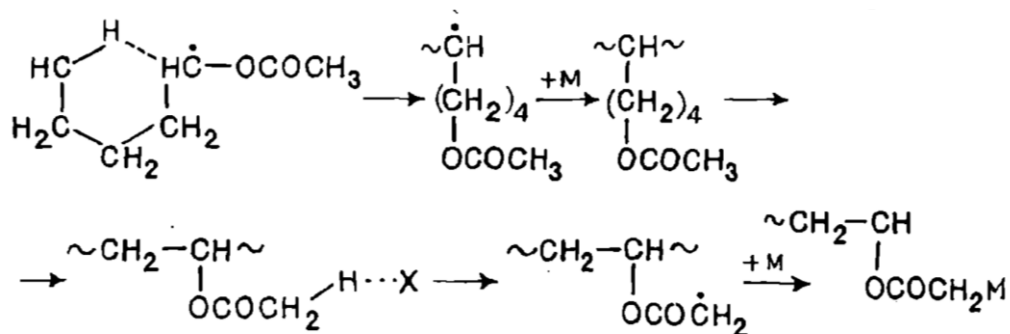
Кінетична поведінка мономерів (етилену та вінілацетату) при їх спільній полімеризації відрізняють такі особливості. По-перше, було встановлено аномальне приєднання молекул вінілацетату до макрорадикалу за принципом «голова-голова», а не «голова-хвіст», як це має місце при класичній поведінці мономерів у реакціях сополімеризації. По-друге, однією з найважливіших особливостей сополімеризації

етилену з вінілацетатом є реакції передачі ланцюга, що призводять до отримання макромолекул із розгалуженою структурою.

При радикальній полімеризації етилену при високому тиску (близько 150 МПа) відбуваються реакції внутрішньомолекулярної передачі ланцюга:



Вінілацетат, як правило, бере участь у наступних реакціях:



Проте основними реакціями, відповідальними за утворення розгалужених полімерів, як показали структурні дослідження, є не реакції за участю вінілацетату, а перші дві, причому роль реакцій передачі ланцюга в утворенні розгалужених полімерів зростає із підвищенням температури [58-60]. Ймовірно, при температурах близько 250 °С, які використовуються для проведення синтезу сополімерів етилену з

вінілацетатом при високому (~ 150 МПа) тиску, роль реакцій передачі ланцюга, що призводять до отримання полімерів розгалужена структура буде досить значною.

Розширення асортименту дизельних палив, а також пошук нових економічно вигідних і зростаючих технологічних процесів, які потребують використання надлишкових тисків, високих температур або складних каталітичних систем, всі ці обставини стали вирішальними для того, щоб в останні десять років на світовий ринок широким потоком в якості депресорних присадок полієфірного типу використовують гомо- і сополімери ефірів ненасичених моно- і дикарбанових кислот, сополімери цих ефірів з вініловими ефірами жирних кислот, вищими α -олефінами, ароматичними мономерами, гетероциклічними вініловими сполуками та ін. Для суттєвого поліпшення низькотемпературних властивостей дизельних палив дуже ефективними є сополімери алкілакрилатів, алкілфумаратів або алкілмалеїнатів з вінілацетатом, а також сополімери малеїнового ангідриду з α -олефінами, в ланцюжку яких міститься 10-24 атома вуглецю, або сополімери стиролу з вініловими мономерами типу метилметакрилату або вінілацетату.

Вже згадувалося що полієфірні присадки - це присадки перспективні вже тому, що вони, мають здатність знижувати температуру помутніння дизельних палив, що надзвичайно важливо, оскільки це призводить до суттєвої економічності. Спосіб отримання присадок полієфірного типу відрізняється від способу отримання депресорів, основу яких складають сополімери етилену, насамперед тим, що гомо-і сополімеризація ефірів карбонових і дикарбанових кислот протікає при атмосферному тиску та невисоких температурах. Сополімеризація алкілових ефірів карбонових і дикарбанових кислот протікає за механізмом радикально-координаційної сополімеризації, тобто за таким механізмом, згідно з яким в сополімеризації беруть участь комплексно пов'язані мономери (комплекси утворюють мономери або з зростаючим полімерним ланцюгом, або між собою), або з розчинником також. В одних випадках, наприклад при співполімеризації вищих алкілових ефірів метакрилової кислоти з вінілацетатом, що протікають за таким механізмом, процеси сприяють формуванню сополімеру з упорядкованою

структурою, яка є відповідальною за прояв цими сополімерами високої депресорної активності при введенні їх у дизельні палива, на відміну від сополімерів етилену з вінілацетатом, які одержують за механізмом звичайної, а не ускладненої реакціями комплексоутворення, радикальної сополімеризації та які ускладнюються лише виплеснулися присадки іншої хімічної структури - поліефірного типу. Спосіб одержання яких значно простіше, ніж для сополімерів етилену, хоча б тому, що не вимагає використання високих тисків та температур. реакціями передачі ланцюга. Різними механізмами сополімеризації можна пояснити той факт, що в залежності від умов синтезу сополімери етилену з вінілацетатом виходять з різними фізико-хімічними властивостями: різним складом, середньою молекулярною масою, розгалуженістю, які зрештою і визначають їхню депресорну активність. Було встановлено [51], процес комплексу утворення між алкілметакрилатами та вінілацетатом відбувається вже на стадії змішування сомономерів, то склад сополімеру зазвичай також не залежить від умов синтезу, а визначається складом комплексу, що утворюється.

Найбільш яскравим представником сополімерів, одержуваних за таким механізмом, є сополімери малеїнового ангідриду. Малеїновий ангідрид як сомономер цікавий тим, що через стеричні труднощі не здатний полімеризуватися за радикальним механізмом. Однак при полімеризації його з іншими вініловими мономерами він утворює, як правило, чергуються сополімери складу 1: 1 (мол.), причому відповідальним за утворення таких сополімерів, що чергуються, є реакції комплексоутворення між сомономерами або між зростаючими радикалами і мономерами [52, 53, 54-56].

Цікавим є той факт, що так само як і малеїновий ангідрид, діефіри малеїнової кислоти, отримані за реакцією етерифікації малеїнового ангідриду вищими жирними спиртами, мають невисоку активність при сополімеризації. причому так само, як і для малеїнового ангідриду, це пов'язано з просторовою конфігурацією заступників, в результаті чого виникають стеричні труднощі, що заважають радикальній полімеризації. При дослідженні радикальної сополімеризації діефірів малеїнової

кислоти з вінілацетатом було також виявлено утворення сополімерів, що чергуються, складу 1:1 (мол.), хоча і з невеликим виходом (близько 20% (мас.)).

Таким чином, для сополімерів вищих карбонових ефірів кислот експлуатаційні властивості, тобто можливість використання їх як депресорних присадок до дизельних палив, визначаються насамперед комплексно радикальним механізмом їх сополімеризації, відповідно до якого відбувається утворення сополімерів з упорядкованою структурою, яка, у свою чергу, і забезпечує прояв цими сополімерами депресорного ефекту при введенні їх у дизельні палива як присадки до них.

2.2 Отримання композиційних і багатофункціональних присадок

В останні роки все частіше при експлуатації дизельних палив у дизельних двигунах знаходять застосування не індивідуальні з'єднання, а композиції, що складаються з двох або більше компонентів. Навіть у межах одного хімічного класу та серед присадок однакового функціонального призначення в останні роки перевагу віддають композиціям. Це зрозуміло, оскільки значно легше досягти поліпшення різних показників одночасно, шляхом поєднання з'єднань, які в силу своїх індивідуальних особливостей виявляють максимальну активність впливу на той чи інший показник. Поєднання цих сполук, зрозуміло, можливі лише в тих випадках, коли вони, по-перше, добре змішуються один з одним і з дизельним паливом, і, по-друге, приготована з них суміш (композиція), яку компоненти входять в спеціально підібраних оптимальних співвідношеннях, при введенні її в дизельні палива має синергічний ефект. Саме явище синергізму, коли ефективність композиційної присадки при введенні її в дизельні палива значно перевищує ефективність кожного з її складових компонентів, а не є сумою від складання ефективностей кожного з компонентів окремо, і є відмінністю композиційних присадок від так званого пакета присадок.

Вимоги до пакету присадок обмежуються тим, щоб компоненти, що входять до складу пакету, були взаємно розчинними або змішуваними і розчинялися в дизельних паливах, а також, щоб дія кожного з компонентів не пригнічувала дію окремих його складових. Для пакетів присадок характерне одержання таких ефектів, які

забезпечують окремі складові пакета без взаємного впливу той чи інший показник, характеризує ефективність дії.

Спосіб отримання композиційних присадок, передбачає стадію змішування компонентів композиції у певному співвідношенні, при певній температурі та у певному розчиннику.

Оптимальними вважаються такі умови: співвідношення компонентів, температура, розчинник, при яких досягається максимальний синергічний ефект. Спосіб отримання композиційних присадок практично однаковий незалежно від їх функціонального призначення і передбачає у загальному вигляді перераховані вище стадії.

При розробці композиційних присадок, що прискорюють процеси горіння дизельних палив, широко використовують поєднання солей різних металів, наприклад барію та кальцію. Такі присадки сприяють одночасному зниженню димності, а також кількості оксидів азоту, сірки, вуглецю та інших шкідливих викидів. Слід зазначити, що в перший період створення композицій з метою використання їх як депресорів широко використовували поєднання сополімерів однієї хімічної природи, наприклад, сополімерів етилену з вінілацетатом, різного складу і молекулярної маси, кожен з яких виявляв максимальну ефективність зі зниження температури застигання, ГТФ, а в композиції забезпечував максимальне поліпшення обох показників, що характеризують низькотемпературні властивості.

З розвитком спрямування створення композиційних присадок, з початку 80-х років, все частіше створюють композиції, що складаються з компонентів різної хімічної структури. Іноді в композиційних присадках можуть поєднуватися полієфірний компонент з депресором неолімерного типу. В якості полієфірного компонента застосовують сополімери і полімери вищих ефірів метакрилової кислоти, малеїнової, ітаконової, фумарової або бегенової кислот, алкільних груп яких міститься не менше 14 атомів вуглецю. Поєднання у складі композиційних депресорів саме сополімерів етилену з вінілацетатом із полієфірами не випадково. Ще за

результатами ранніх робіт, присвячених дослідженню механізму дії депресорів в дизельних паливах [47, 48], можна було припустити, що механізм взаємодії сополімерів, до складу яких входять ланки етилену та ненасичених мономерів, з н-парафінами дизельних палив відрізняється від механізму дії депресорів, основу яких складають полієфіри.

Прикладами таких композиційних депресорних присадок є такі, до складу яких входять, наприклад, сополімер етилену з ізобутиленом (з молекулярною масою близько 20 000) і поліалкілметакрилат, в алкільній групі якого міститься 16-18 атомів вуглецю з молекулярною масою близько 200, або складаються з сополімеру діалкіл (C_{16} - C_{18}) фумарату з вінілацетатом, або сополімер діалкіл (C_{16} - C_8) фумарату з алкіл (C_{12} - C_{16}) метакрилатом. При цьому зазначається, що введення до складу композиційних присадок сополімеру вищих алкілових ефірів карбонових або дикарбонових кислот сприятливо впливає на зниження такого важливого показника з низькотемпературних властивостей дизельних палив, як гранична температура фільтрації. Навіть для палив обтяженого фракційного складу з граничною температурою фільтрації плюс 1 °С введення таких композицій сприяє зниженню цього показника на 8-10 °С. Для дизельних палив з вузьким діапазоном кипіння, для яких температура початку кипіння 20 °С і 90% фракції та кінця кипіння відповідно становлять 198, 343 та 367 °С, ефективність полієфірного депресора зростає при використанні в композиціях з поліоксиалкіленовими ефірами, що містять два алкільних радикали з 10-30 атомами вуглецю і залишок поліокси (C_{14}) алкіленгліколю; з азотовмісними полярними сполуками або сополімерами етилену, що діють як інгібітори зростання кристалів.

Для покращення плинності дистильованих та залишкових палив розроблена композиція, що включає: а) складні полієфіри продуктів конденсації алкенів (C_{18} - C_{44}) бурштинового ангідриду, C_4 - C_{12} – полі- і монокарбонової аліфатичної насиченої кислоти (C_{19} - C_{45}), б) полімер ненасиченого складу, наприклад сополімер діалкілфумарату і вінілацетату, та в) сополімер C_{22} - C_{28} - олефіну з дикарбановими кислотами, етерифікований спиртами (наприклад, сополімер олефіну з малеїновим

ангідридом). Для дизельних палив, отриманих з парафіністих нафт, які практично не піддаються обробці за допомогою багатьох існуючих депресорних присадок, запропонована композиція, що складається з компонента, що покращує плинність аліфатичного спирту з 8-28 атомами вуглецю та сополімеру α -олефіну (C_{10-30}) з малеїновим ангідридом, ступінь полімеризації якого становить 1- 100, і другого компонента, що являє собою низькомолекулярний олефін із середньою молекулярною масою 1000 - 20 000 і продукт реакції названого поліолефіну (наприклад, поліетилену) і малеїнового ангідриду. Компонент (а) синтезують таким чином, щоб сума середньої кількості атомів вуглецю, що містяться в алкільній групі олефіну з самої довгим ланцюгом, і середнього числа атомів вуглецю, що містяться в найдовшому вуглеводневому ланцюгу аліфатичного спирту, дорівнювала 22-40. Введення зазначеної композиції, що містить компоненти (а) і (б) у співвідношенні 10:0,1, парафіністі палива перешкоджають виділенню парафінів при низьких температурах, а також усувають можливість засмічення паливопроводів і фільтрів.

Перш ніж перейти до розгляду способу отримання багатофункціональних присадок, спробуємо визначити: що таке багатофункціональні присадки, чи можуть бути композиційними і чим вони відрізняються від інших присадок.

З самої назви «багатофункціональні» зрозуміло, що маються на увазі такі сполуки, які при введенні їх у дизельні палива забезпечують покращення різних експлуатаційних характеристик дизельних палив. Наприклад, це можуть бути присадки, одночасно зменшують димність відпрацьованих газів, вміст оксидів азоту, вуглецю і сірки, а також кількість нагару, що утворився на поршневих кільцях дизельного двигуна після спалювання в ньому дизельного палива. Більш того, це можуть бути присадки, які, поряд з вищезазначеними властивостями мають ще й властивості миючих та антикорозійних та інших присадок. Найпростіший і широко використовуваний спосіб - це створення присадок, коли кожен компонент, що входить до його складу, виконує свою функцію, впливаючи на ті чи інші характеристики дизельних палив. Однак суміш - це не багатофункціональна присадка, а лише механічна суміш різних за своїм функціональним призначенням присадок.

Багатофункціональний характер дії присадок в дизельних паливах повинен бути забезпечений або шляхом введення в молекулу однієї хімічної сполуки різних функціональних груп, відповідальних за прояв цим з'єднанням властивостей багатофункціональних присадок до дизельних палив, або шляхом створення такої композиції, в якій кожен із складових компонентів виконував би свою роль по поліпшенню тих чи інших властивостей або експлуатаційних показників. Об'єднані разом, у складі однієї композиційної присадки, ці компоненти посилюють дію один одного, приводячи до появи синергічного ефекту.

2.3 Особливості виробництва та застосування присадок

2.3.1 Принципові технологічні схеми виробництва депресорних присадок на основі сополімерів етилену

Говорячи про депресори з різною хімічною структурою, враховуючи особливості синтезу, кінетику процесу отримання, виявляючи відмінні риси механізму їх дії, зіставляючи ефективність різних депресорних присадок, ми часом забуваємо про те, що ж у кожному конкретному випадку мається на увазі під словом «присадка». У зв'язку з цим часто виникає плутанина у результатах, причому особливо це помітно під час обговорення ефективності у кожному окремому випадку та у самому понятті. Запитання термінології при сучасному різноманітті понять здатні як вносити ясність (наприклад, у самому слові «депресор» вже закладено визначення від англійського "depression", тобто знижувати), так і набір.

Наявні нині на світовому ринку численні присадки мають різну товарну форму. Це і розчини, емульсії та таблетки. Незалежно від товарної форми присадки до складу завжди входить так звана «активна речовина», тобто той полімер або сополімер, який володіє депресорною ефективністю. При цьому розчинником, що входить до складу присадки, може грати роль або простого розріджувача, або взаємодіяти з активною речовиною за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії, що виникають між ними, тим самим часом підвищувати ефективність найактивнішої речовини.

Принципова відмінність у технологічних схемах виробництва депресорних присадок на основі сополімерів етилену полягає в тому, що в одних випадках

сополімеризацію етилену з вінілацетатом здійснюють за періодичним процесом, відповідно до якого передбачається використання середнього тиску (~ до 30 МПа) і невисоких температур (нижче 150 °С), причому процес здійснюють у середовищі органічного, як правило, ароматичного розчинника. В інших випадках використовують безперервну технологічну схему. Безперервний процес сополімеризації етилену з вінілацетатом здійснюють при високому тиску (100-200 МПа) та високих температурах (вище 150 °С). У зв'язку з тим, що в результаті безперервного процесу, який здійснюють відсутність розчинника, можливе отримання полімерів з високою молекулярною масою, нерозчинних в жодному з розчинників, які можуть виходити в результаті утворення поперечних зв'язків усередині полімерних молекул, то для запобігання такому явищу в процес вводять регулятори молекулярної маси.

При отриманні присадок на основі сополімерів етилену періодичного процесу використовується доступне обладнання. Процес досить простий у апаратурному так і у технологічному оформленні.

У реактор з перемішувачем пристроєм автоклавного типу завантажують розчинник і вінілацетат, після цього температуру реакційної суміші підвищують до необхідного значення (70 - 150 °С), а тиск доводять до необхідного (10-30 МПа) з допомогою етилену. Ініціатор, який необхідний для початку радикальної сополімеризації етилену з вінілацетатом, можна подавати періодично або безперервно протягом 1- 5 год у вигляді розчину в розчиннику і вінілацетаті. Для підтримки тиску протягом усього періоду процес «живлять» етиленом, який вводять додатково. Після закінчення процесу реакційну суміш направляють в сепаратор для виділення з неї сополімеру. Далі, як вже було згадано, сополімер розчиняють у розчиннику для отримання розчину присадки з відомим вмістом у ній активної речовини.

Відповідно до цієї технології в якості розчинника використовують циклогексан, бензол, толуол, ксилол, гексан, гептан та ін. В якості ініціаторів-пероксида типу дибензоїлпероксид або азосполуки. Варіюючи умови синтезу, можна отримувати

сополімери з різними фізико-хімічними властивостями, складом і молекулярною масою, які забезпечують відповідну депресорну ефективність цих сополімерів у дизельних паливах. Наприклад, сополімер етилену з вінілацетатом, у складі якого міститься 26,5% ланок вінілацетату, виявляє максимальну ефективність за показником «гранична температура фільтрації» в дизельних паливах. Такий сополімер можна отримати, проводячи процес при тиску 27 МПа і температурі 130 °С в середовищі циклагексану і використовуючи як ініціатор три-бутилпербензоат. З іншого боку, відомо [57], що сополімер, що містить 12% ланок вінілацетату, виявляє максимальну ефективність за показником «температура застигання» і для отримання такого сополімеру необхідна температура процесу близько 150 °С і тиск 30 МПа. Здається малоімовірним, що зміна тиску на 3 МПа викличе таку суттєву відмінність у складі отриманих сополімерів, тим більше, що в роботі [57] не йдеться про те, яка точність виміру цього параметра. Таким чином, варіюючи умови сополімеризації етилену з вінілацетатом, а саме тиск і температуру, поряд з розчинником та ініціатором, можна домогтися отримання сополімеру з певними фізико-хімічними властивостями.

Схема дослідно-промислової установки процесу отримання сополімерів етилену з вінілацетатом, наведені на рис. 2.1. Більш сучасною технологією, що забезпечує високу швидкість реакції, є безперервний процес отримання сополімерів етилену з вінілацетатом. Технологічна схема такого процесу аналогічна схемі виробництва поліетилену високого тиску. Принципова схема безперервного процесу отримання сополімерів етилену з вінілацетатом представлена на рис. 2.2. Вихідний етилен під тиском 1-2 МПа при 10-40 °С надходить у ресивер 1, де змішується з зворотним газом низького тиску, а також з киснем, який використовується як ініціатор. Спеціальний пристрій забезпечує рівномірне змішування і строго дозує подачу кисню з етиленом.

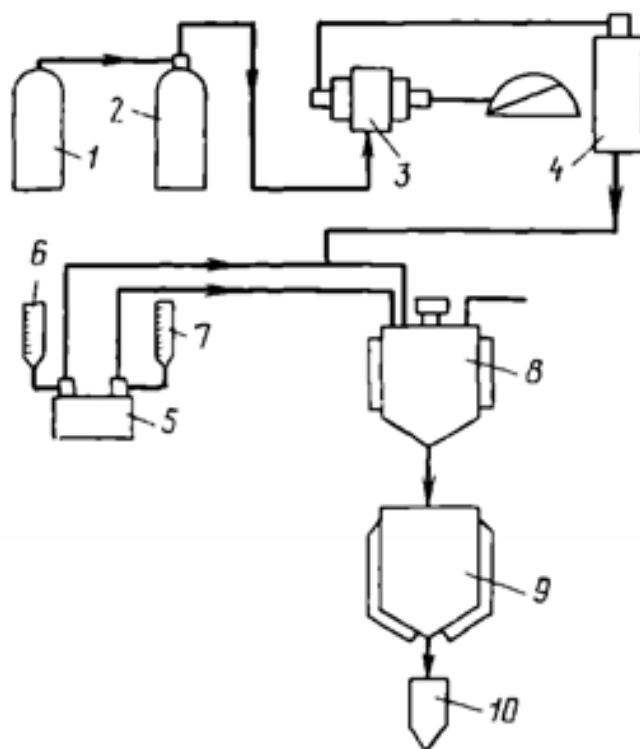


Рис. 2.1. Принципова схема процес отримання сополімерів етилену з вінілацетатом: лабораторна установка при середньому тиску: 1 – балон з етиленом; 2 – балон – буфер; 3 – компресор; 4 – мастиловідділювач; 5 – насос двохступеневий; 6 – бюретка для вінілацетату і розчинника; 7 – бюретка для ініціатора; 8 – реактор з мішалкою; 9 – сепаратор; 10 – приймач.

Газова суміш стискається в компресорі першого каскаду 2 до тиску 15-20 МПа, далі з'єднується з потоком зворотної суміші етилену з вінілацетатом високого тиску, в яку введено вінілацетат із ємності 12. Отримана робоча суміш стискається в компресорах другого каскаду 3 до тиску 140 - 150 МПа і направляєється в реактор 4. Якщо в якості ініціатора використовують не кисень, а пероксид, безпосередньо перед реактором в реакційну суміш рекомендується вводити розчин ініціатора в нейтральному розчиннику [58]. У реакторі 4 трубчастого типу реакційна суміш спочатку розігрівається до температури початку реакції (близько 170 - 190 °С), а потім починається процес сополімеризації, в результаті температура зростає до 200 - 250 °С. Конверсія мономерів в результаті сополімеризації становить 10-20%. Сополімер, що утворився разом з непрореагували мономерами через дроселюючий вентиль, встановлений в кінці реактора, надходить у відділник проміжного тиску 5, де при 14-20 МПа і 180-230° С більшість мономерів відокремлюється від розплаву сополімеру.

Розплав сополімеру з нижньої частини надходить у відділ низького тиску 6, в якому при 0,1-0,5 МПа і 180-230 °С з сополімеру виділяється решта частини непрореагованих мономерів.

Суміш мономерів, що не прореагували, виділених у проміжку низького тиску, циркулює далі. Суміш етилену з вінілацетатом з верхньої частини відокремлювачі проміжного тиску 5, пройшовши систему холодильників і сепараторів, в яких відокремлюється від розчиненого в ній низькомолекулярного сополімеру, надходить на всмоктування компресора другого каскаду. Мономерна суміш з верхньої частини відокремлювача низького тиску направляється на багатоступеневе охолодження, на якому спочатку знаходиться низькомолекулярний сополімер, а потім сконденсований вінілацетат. Етилен, очищений таким способом і містить невелику кількість вінілацетату, надходить у ресивер 10 і після змішування його з газоподібним модифікатором, якщо такий використовується, стискається бустерним компресором 11 і направляється на всмоктування до компресора першого каскаду.

Розплав сополімеру з нижньої частини відокремлювача низького тиску 6 поступає в екструдер 7, з якого транспортується в змішувач 15, в якому при температурі близько 100 °С відбувається розчинення сополімеру в дозованій кількості розчинника, що надходить, в результаті чого виходить сополімерна присадка.

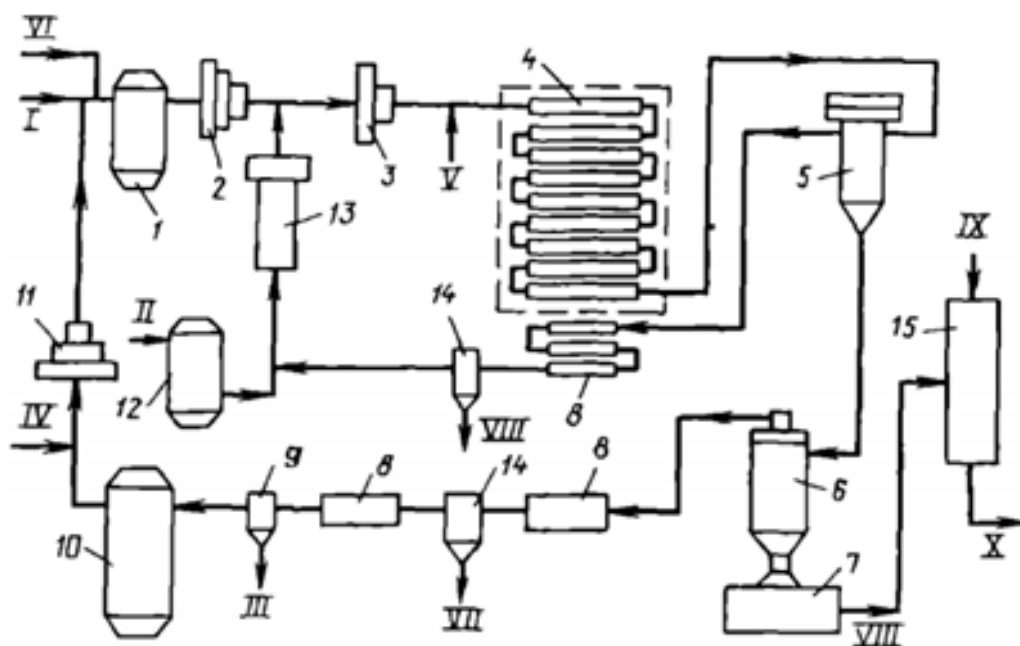


Рис. 2.2. Схема безперервного процесу отримання сополімерів етилену з вінілацетатом при високому тиску: 1,10 – ресивер; 2,3 – компресори першого і другого каскаду; 4 – трубчастий реактор; 5, 6, 9, 14 – відділювачі; 7 – екструдер; 8 – холодильник; 11 – компресор; 12 – ємність вінілацетату; 13 – колона; 15 – змішувач; I – етилен; II – вінілацетат; III – зворотній вінілацетат; IV – модифікатор; V – ініціатор; VI – кисень; VII – низькомолекулярний сополімер; VIII – сополімер; IX – розчинник; X – депресорна присадка.

Апаратне оформлення безперервного процесу сополімеризації етилену з вінілацетатом під високим тиском може бути представлено реакторами двох типів: або трубчастим або автоклавним [58, 59]. Трубчастий реактор - це послідовно з'єднані труби високого тиску, що мають сорочки для теплоносія. Діаметр труб - від 30 до 60 мм, а довжина реактора - від декількох сотень до тисячі і більше метрів.

Сополімеризація в такому реакторі відбувається при температурі, тиску, концентрації ініціатора, що постійно змінюються, та сополімеру. Тепло відводиться через стінку реактора та за рахунок розігріву реакційної суміші. Цей реактор діє за принципом витіснення. Автоклавний реактор з мішалкою - це вертикальний, товстостінна циліндрична посудина з відношенням довжини до діаметра від 20: 1 до 2: 1, в якому за допомогою швидкохідної мішалки (частота обертання якої становить $1000-1500 \text{ хв}^{-1}$) здійснюється перемішування реакційної суміші. За принципом дії - це реактор змішування.

Більшість сополімерних присадок отримують сополімеризацією етилену з вінілацетатом в трубчастому реакторі при тиску 150-200 МПа і температурах 200-250 ° С присутності мікродоз кисню або пероксидного ініціатора. Для регулювання молекулярної маси, вводять передавачі ланцюга: водень, пропан, пропілен, ацетальдегід, метилетилкетон та інші сполуки. При використанні в якості передавача ланцюга пропілену та α -олефіну змінюється не тільки молекулярна маса, але й розгалуженість сополімерів, що сприяє підвищенню депресорній ефективності присадок, одержуваних на основі таких сополімерів. У цьому випадку зазвичай отримують потрібні сополімери, так як α -олефіни функціонують при сополімеризації як передавачі ланцюга, і як сополімери.

Сополімер етилену з вінілацетатом, що володіє депресорною ефективністю в дизельному паливі, можна отримувати і при тиску 10-30 МПа та температурі 220-250 ° С без розчинника або передавача ланцюга [16]. Однак сополімери, синтезовані в таких умовах, містили фракцію з молекулярною масою вище 10 , що істотно впливало на коефіцієнт фільтрації дизельних палив при введенні в них такої присадки і не дозволяло використовувати ці сополімери як депресори дизельних палив.

2.4 Протизносні присадки

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

1. Знос клапанів у двигунах, що працюють на неетильованому бензині. При переході на бензини, що не містять свинцю, власники автомобільної техніки зіткнулися з підвищеним зношуванням клапанів, виготовлених з м'якої сталі, які встановлювалися на двигунах старих моделей. Знос клапанів приводив до зменшення компресії в циліндрі і, відповідно, втрати потужності, перевитрати палива, підвищення токсичності. Однак у нових двигунах проблема зносу не стоїть, тому протизносні присадки для них не потрібні. Цей напрямок можна вважати мало перспективним.

2. Зношування деталей паливної апаратури глибокогідроочищених дизельних та реактивних палив. Це актуально з різким зниженням концентрації сірки у дизельних паливах. Багато сірчистих сполук, що містяться в паливах, переважно сульфіди та бензотіофени, характеризуються досить високими протизносними властивостями.

Тому з їх видаленням мастильні властивості палив суттєво погіршуються. Насамперед виходять з ладу паливні насоси.

Наприклад, при дорожніх випробуваннях автомобілів, що працюють на паливі з 0,001% сірки, вихід насосів з ладу спостерігався через 3-13 тис. км, а на паливі із вмістом сірки 0,005 % - через 5-30 тис. км (при передбачуваному терміні служби насоса 250 тис. км). При використанні присадок термін служби насосів може бути збільшений на порядок [60]. Протизносні властивості важливі. За принципом дії антикорозійні присадки аналогічні протизносним - і ті і інші повинні утворювати на поверхні міцну захисну плівку. Тому вони і були і спочатку запропоновані для поліпшення змащувальних властивостей дизельних палив. Деякі присадки цього асортименту, наприклад Kerokorr LA-99 та Hitec-580 отримали допуск до застосування в Україні.

Показниками ефективності є коефіцієнт тертя, середній діаметр плям зносу та критичне навантаження до заїдання, що визначаються на лабораторних машинах тертя різної конструкції. Крім того, можуть проводитися тривалі стендові випробування на насосах та безпосередньо двигунах. При цьому можуть визначатися інші показники, наприклад вагове зношування деталей та ін.

У дослідних цілях використовується більше десятка різних методів оцінки протизносних властивостей.

До стандартів на дизельні палива увійшли два: HFRR (high frequency reciprocating rig) - стенд зі зворотно-поступальними коливаннями високої частоти та Bosle. Перший метод широко використовується в Європі і включений до стандарту EN-590 Diesel fuel. Requirement and methods of test») і відповідно в українське ДСТУ

ISO «ПАЛИВО ДИЗЕЛЬНЕ. Оцінювання змащувальної здатності з використанням пристрою зворотно-поступального руху (ПВЗР)».

Протизносні присадки до дизельних палив оцінюють також факультативно - на сумісність з водою та моторними оліями.

Сумісність із водою перевіряють, досліджуючи стабільність емульсії, отриманої перемішуванням 10 мл води з рН = 7 і 90 мл палива з присадкою, взятою в потрібній концентрації.

Якщо протягом доби емульсія розшаровується повністю або з утворенням тонкої плівки на межі поділу фаз, присадка вважається такою, що витримала випробування. Сумісність з моторним маслом досліджують, нагріваючи рівні кількості присадки та олії (по 10 мл) при 90 ° С протягом 3 діб. Суміш повинна залишатися однорідною, а її розчин у 500 мл палива добре фільтруватися.

Сумісність з іншими присадками. Протизносні присадки для здійснення своєї функції повинні сорбуватися на поверхнях, що труться. Цьому процесу заважає наявність інших присадок, які вступають у конкуренцію за поверхню. Тому в присутності алкілнітратів, депресорів різної хімічної природи та інших присадок з великою спорідненістю до металевої поверхні ефективність протизносних присадок знижується. Один із прикладів наведено нижче [61] (Табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Ефективність присадок

Присадка	Концентрація, ppm	Діаметр плями зносу, мкм	Товщина плівки, % до еталону
Без присадки	-	535	2
Протизношувальна	50	266	74
Депресорно-диспергуюча	350	463	25
Суміш присадок: протизношувальна+ депресорно-диспергуюча	50 350	365	55

Зі положення виходять, збільшуючи концентрацію протизносних присадок у 2-5 разів. У деяких випадках можливий підбір присадок, сумісних між собою. Наприклад, протизносні присадки не поєднуються з алкілнітратами, але поєднуються з промоторами займання на основі органічних пероксидів.

Сумісність з водою забезпечують, вводячи до складу присадки деемульгатор, бажано на основі вуглеводневого розчинника. Типові результати оцінки сумісності з водою та моторним маслом протизносних присадок можна знайти в літературі [71].

Недоліки та особливості. Нафтові кислоти викликають корозію металів, яка помітно проявляється за температури вище 200 °С.

Додаткові переваги. Нафтові кислоти та їх солі – цінні продукти, що мають різноманітне застосування. Натрієві солі використовуються як деемульгатори, а їх 40%-й водний розчин, відомий під назвою НР (нафтова ростова речовина) - як стимулятор росту рослин. Мідні та цинкові солі кислот - ефективні протигнильні засоби.

Багато протизносних присадок виявляють хороші антиіржавильні властивості, що пояснюється їх висаджуванням на поверхні, у результаті утворюється міцний сорбційний шар. Власне, перші протизносні присадки фірми BASF підбиралися серед антикорозійних та мали маркування Kerokorr.

Застосування та перспективи. Починаючи з 2003 р. заводи виробляють дизельні палива, що за вмістом сірки відповідають нормам Євро-3 (не більше 350 ppm сірки), а з 2005 р. - норм Євро-4 і 5 (не більше 50 і 10 ppm відповідно).

Робочі концентрації протизносних присадок у малосірчистих дизельних паливах залежать від вмісту сірки, а також характеристик самих палив. Наприклад, в зимових, легших і, отже, більш «сухих» паливах для досягнення одного і того ж результату потрібно більше присадки. Крім того, ефективність протизносних присадок сильно впливає наявність присадок інших типів, що характеризуються високою поверхневою активністю. Протизносні присадки для здійснення своєї функції повинні сорбуватися на поверхнях, що труться. Наявність інших присадок,

які вступають у конкуренцію за поверхню, цьому заважає. Тому в присутності алкілнітратів, депресорів різної хімічної природи та інших присадок з великою спорідненістю до металевої поверхні ефективність протизносних присадок знижується. Їх концентрації доводиться збільшувати в 3-5 разів. Наявні дані дозволяють припустити, що для досягнення необхідних характеристик палив середня концентрація протизносних присадок в них може бути рівна 0,025% .[62].

Токсичність . Нафтові кислоти порівняно малотоксичні для людини і тварин. ГДК - 5 м г/м³. Однак ще на початку ХХ століття відзначалася висока токсичність нафтових кислот для риб, у зв'язку з чим вміст цих сполук у водоймищах повинен бути різко обмежений.

2.5 Методи досліджень

Метод визначення граничної температури фільтрованості на холодному фільтрі ДСТУ EN 116:2012.

Частину проби палива охолоджують за певних умов і відтягують у піпетку за допомогою керованого розрідження через стандартний фільтр. Під час наступного охолодження палива процедуру повторюють з кожним зниженням дослідної температури на 1 °С. Випробування проводять до сповільнення протікання палива, щоб час, який необхідний для заповнення піпетки , буде перевищувати 60 с, або паливо вже не буде повністю стікати у випробувальну місткість раніше, ніж відбудеться охолодження на 1°С. Позначають температуру, за якої було розпочато останню фільтрацію, як ГТФ.

Оцінювання змащувальної здатності з використанням пристрою високочастотного зворотно-поступального руху (ПВРЗ).

Зразок рідини для випробування заливають у випробувальний резервуар, у якому підтримують задану температуру випробування. Закріплену сталеву кулю утримують у вертикально змонтованому затискному патроні та рухають під прикладеним навантаженням уздовж горизонтально встановленої нерухомої сталевій пластинки. Випробувальна куля коливається з незмінною частотою та довжиною

руху, при тому межа поділу між нею і пластиною повністю занурена в рідину. Металургійні властивості кулі та пластини, температура, навантаження, частота і довжина руху є точно визначеними. Значення температури та вологості навколишнього середовища впродовж випробування використовують для коригування вимірюного розміру сліду зношування, утвореного на випробувальній кулі, за величиною відхилення умов навколишнього середовища від нормальних. Відкоригований діаметр сліду зношування є мірою змащувальної здатності рідини.

Вологість і температура має свої обмеження і використання приладу для правильних значень можливе лише при правильно підібраних характеристиках.

(рис 2.2).

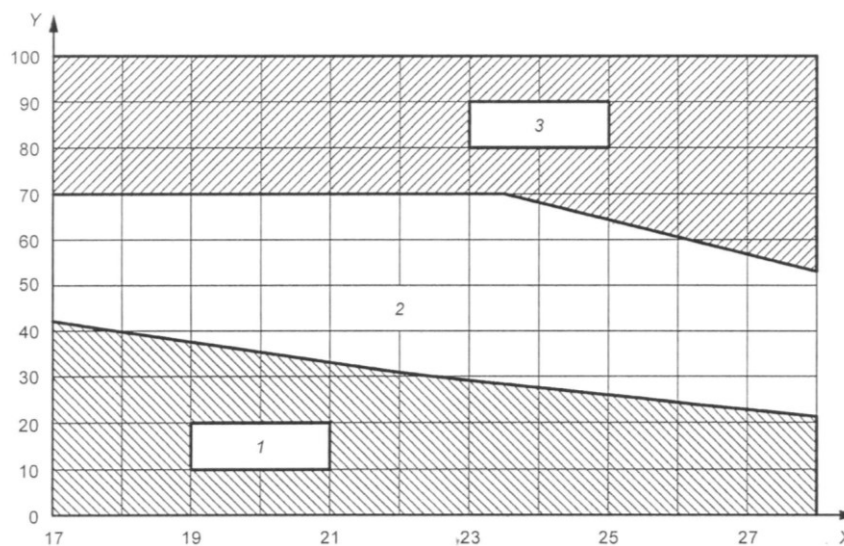


Рис 2.2. Характеристики повітря лабораторії: X – температура повітря, °С; Y – відносна вологість, %; 1 – недопустимий діапазон характеристик (надто сухо); 2 – допустимий діапазон характеристик; 3- недопустимий діапазон характеристик (надто волого).

При випробуваннях за методом HFRR сталеву кульку під навантаженням 20 кПа ($0,2 \text{ кг/с м}^2$) за допомогою вібратора здійснює зворотно-поступальні рухи з амплітудою 1 мм і частотою 50 Гц по пластині, поміщеній у середовище. Випробування проходять при температурах 60 і 25 °С (враховується, що у двигуні паливо перебуває у нагрітому стані). Пляма зносу, що утворюється заміряють по двох діаметрах (у напрямку руху та поперек) і обчислюють середнє. Потім поправку вносять на температуру і вологість повітря, і отриманий кінцевий результат D є характеристикою даного зразка. Нормою протизносних властивостей дизельного

палива за EN-590 та ДСТУ 7688:2015 є $D < 460$ мкм. Додатковим показником є товщина мастильної плівки, що утворилася на поверхні тертя. Її оцінюють у відносних величинах, для чого заміряють електричну напругу між деталями, що труться. Чим товстіша і міцніша плівка, тим менша напруга. За стандарт береться напруга між деталями до початку випробування.

2.6 Прилади для вимірювання

Прилад, який застосовувався в для дослідження змащувальних властивостей дизельного палива зображено на рис.2.3.



Рис. 2.3 Високочастотна поршнева установка HFRR (High Frequency Reciprocating Rig)
Технічні характеристики приладу зазначено нижче (Табл.2.2).

Технічні характеристики Високочастотної поршневої установки HFRR

Навантаження, що задається	1 - 10 Н
Контактний тиск	до 1,4 ГПа
Частота	10 - 200 Гц
Довжина ходу	від 20 мкм до 2,0 мм
Температурний діапазон навколишнього середовища	до 150°C
Об'єм тестової проби	2 мл
Джерело живлення	100-240 В, 50/60 Гц, 80 ВА
Вага (блок керування)	8 кг
Розміри (В x Ш x Г) (блок керування)	150 мм x 305 мм x 380 мм
Вага (механічний блок)	24 кг
Розміри (В x Ш x Г) (механічний блок)	195 мм x 150 мм x 330 мм

Принцип роботи даного приладу полягає в тому, що кулькові та пластинчасті зразки прикріплюють до верхнього та нижнього тримачів, які потім прикріплюються до приладу. Потім на них наноситься досліджуване паливо. Випробувальне навантаження прикладається за допомогою підвішеної ваги, умови тестування встановлюються в програмному забезпеченні ПК або автоматично, залежно від налаштувань, встановлених користувачем. Під час випробування, кулька треться до пластини і сила тертя вимірюється за допомогою п'єзоперетворювача сили та записується програмою. Після закінчення тесту вимірюють пляму зносу на м'ячі для визначення змащувальної здатності зразка.

Для визначення депресорних властивостей дизельного палива використовувався прилад показаний на рис.2.4.



Рис. 2.4 Автоматичний аналізатор граничної температури фільтрування AirSTAR CFPP

Технічні характеристики приладу зазначено нижче (Табл.2.3).

Таблиця 2.3

Технічні характеристики Автоматичний аналізатор граничної температури фільтрування AirSTAR CFPP

Детектування потоку зразка	3 лазерних детектора
Температурний діапазон	від + 65 ° C до -105 ° C
Вимірювання температури	С або ° F; датчик РТ100 клас А, автоматичне виявлення датчика з вбудованими даними калібрування. Поставляється зі стандартним сертифікатом калібрування.
Вакуум	Мікропроцесорне управління; постійний і динамічний настроюються профілі.
Інтерфейс	2 x USB, 2 x LAN
Екран	Кольоровий сенсорний екран 7,9 "
Електроживлення:	100-264 В, 50/60 Гц, 150 Вт
Габарити (Ш x В x Г)	160 x 590 x 350 мм
Вага	25 кг

2.7 Підготовка до випробувань

Для того, щоб приступити до дослідження змащувальних властивостей дизельного палива, потрібно підготувати прилад (Високочастотна поршнева

установка). Необхідно промити та висушити пластину та кульку, які вже закріплені в фіксаторах (рис. 2.5)

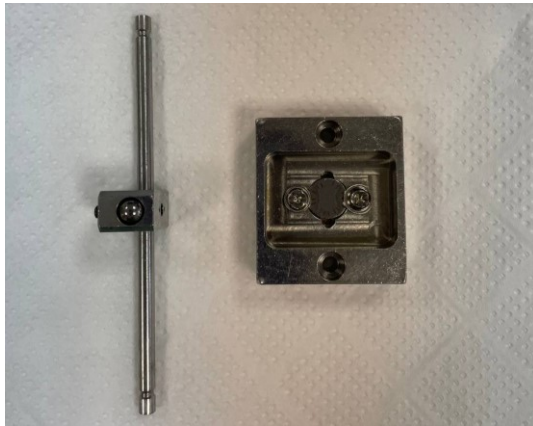


Рис.2.5 Кулька та пластину, які підготовлюються перед роботою

Після чого все в встановлюється в прилад та перевіряються параметри середовища в шафі, де знаходиться прилад. Якщо всі параметри відповідають нормі, заливають досліджуваний зразок і запускається система(рис2.6).



Рис. 2.6 Вигляд готової установки.

Для підготовки приладу для проведення дослідження депресорних властивостей палива необхідно ввімкнути прилад, промити вимірювальний блок в гептані і просушити (рис.2.7).



Рис.2.7 Вимірювальний блок CFPP Head

Промивання вимірювального блоку здійснюється в автоматичному режимі, після чого прилад готовий до використання.

2.8 Опрацювання результатів

Розраховують середній діаметр сліду зношування, D (в мікрометрах) рівнянням:

$$D = (x + y) / 2, \quad (2.1)$$

де x – ширина сліду в перпендикулярному до коливань напрямку, мкм; y – довжина сліду в паралельному до коливань напрямку, мкм.

Початковий абсолютний тиск насиченої водяної пари P_1 (в кПа) розраховують:

$$P_1 = B_1 \cdot \frac{10^v}{750}, \quad (2.2)$$

де B_1 – відносна вологість на початку випробування, %;

$$v = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_1}, \quad (2.3)$$

де T_1 – температура повітря на початку випробування, °С.

Кінцевий абсолютний тиск насиченої водяної пари P_2 (в кПа) розраховують:

$$P_2 = B_2 \cdot \frac{10^v}{750}, \quad (2.4)$$

де B_2 – відносна вологість у кінці випробування, %;

$$v = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_2}, \quad (2.5)$$

де T_2 – температура повітря в кінці випробування, °С.

Середній абсолютний тиск насиченої пари під час випробування, за рівнянням:

$$P = \frac{P_1 + P_2}{2}. \quad (2.6)$$

Відкориговане значення діаметру сліду зношування $D_{1,4}$ в мкр розраховується:

$$D_{1,4} = D + K \cdot (1,4 - P), \quad (2.7)$$

де $K = 60$ для невідомих зразків палива.

Збіжність складає 63 мкм.

Вимірювання депресорних властивостей палива за допомогою автоматичного аналізатора ГТФ AirSTAR CFPP здійснюється в автоматичному режимі та не потребує додаткових розрахунків. Всі результати дослідження показано на екрані приладу.

Висновки до розділу 2

В даному розділі було описано методи та зразки досліджень. Розглянуто технології виробництва певних присадок. Також описано та показано прилади, на яких проводилися дослідження змащувальної та депресорної здатності дизельного палива. Показано підготовку приладів перед роботою та опрацювання результатів.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Одержання досліджуваних зразків

Паливо дизельне RAFFINERIA DIMILAZZO, Італія, ULSD 10 ppm, літнє, має погані характеристики, які є не задовільними, тому саме його обрано для проведення досліджень з метою покращення його характеристик за допомогою присадок.

Присадки, що використовувались в експерименті:

- змащувальна Kerokorr LA 99 (являє собою суміш жирних кислот);
- депресорна DCFi-2 (являє собою сополімер етилену та полівінілацетату).

3.2 Готування зразка

- Дослід 1

Для змащувальної присадки оптимальні концентрації присадки 50-200 ppm [63], вибрано такі концентрації: 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm. Спочатку готувався зразок з найвищою концентрацією присадки в паливі, для того щоб в подальшому шляхом розбавлення досягались нижчі концентрації присадок. На літру палива додавалось 0,2 мл присадки – 200 ppm. Зразки з подальшим розбавленням для потрібних концентрацій вказано в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Концентрація змащувальної присадки в паливі

Концентрація, ppm	Дизельне паливо, мл	ДП+присадка, мл
150	2,5	7,5
100	5	5
50	7,5	2,5

- Дослід 2

Для депресорної присадки оптимальні концентрації присадки 200-1000 ppm [64], вибрано такі концентрації 50 ppm, 500 ppm, 750 ppm, 1000 ppm. Спочатку готувався зразок з найвищою концентрацією присадки в паливі, для того щоб в подальшому шляхом розбавлення досягались нижчі концентрації присадок. На літру

палива додавалось 1 мл присадки – 1000 ppm. Зразки з подальшим розбавленням для потрібних концентрацій вказано в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Концентрація депресорної присадки в паливі

Концентрація, ppm	Дизельне паливо, мл	ДП+присадка, мл
750	15	45
500	30	30
250	45	15

Підготовка зразка до випробування

- Дослід 1

Паливо струшують, відбирають 2 мл у дозатор і наливають у ємність. (рис 3.1)

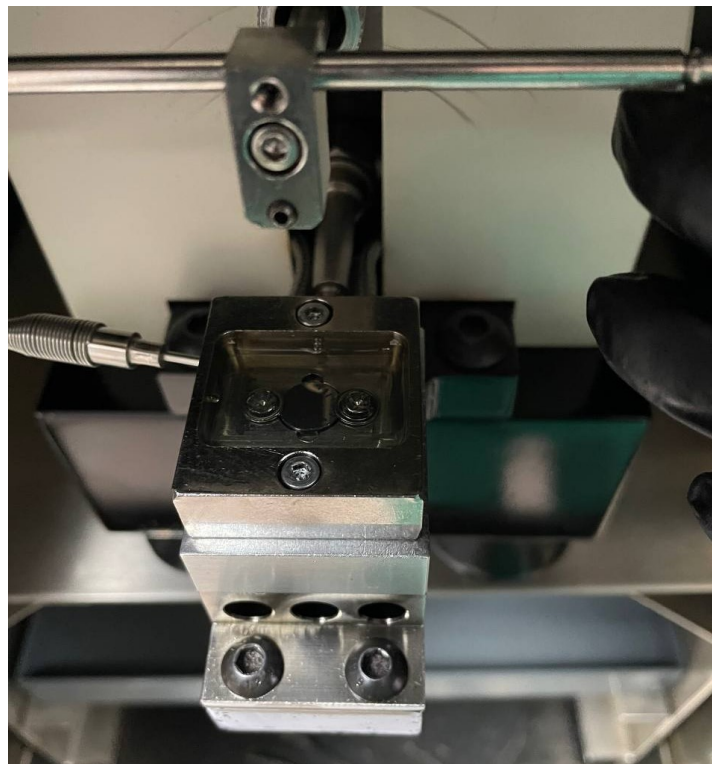


Рис. 3.1. Установлена куля і пластина, паливо залите в ємність.

- Дослід 2

Приблизно 50 см³ зразка фільтрують за температури лабораторного приміщення, але у жодному разі не нижче ніж 15 °С, через сухий фільтрувальний папір. Відбирається 40 мл проби у мірний стакан.

3.3 Отримання результатів дослідження

Дослід 1

Підготовлені зразки наливаються в прилад, закривається шафа та нажимається старт. Дослідження триває 75 хвилин, проводилися дві паралелі для точності результатів.

Отримані результати наведено нижче.

Таблиця 3.3

Зразок без присадки

	1 дослід		2 дослід	
	початок	кінець	початок	кінець
Температура	22,3	22,4	23,7	23,5
Вологість	42,1	54,1	38,1	51,6
х/у	521	406	498	401
Результат	470		456	

Таблиця 3.4

Зразок з присадкою 50 ppm

	1 дослід		2 дослід	
	початок	кінець	початок	кінець
Температура	22,1	22,9	23,8	23,7
Вологість	39,2	48,5	34,0	49,3
х/у	374	315	364	299
Результат	357		343	

Таблиця 3.5

Зразок з присадкою 100 ppm

	1 дослід		2 дослід	
	початок	кінець	початок	кінець
Температура	23,2	23,2	23,3	23,1
Вологість	35,8	49,2	36,6	56,5
х/у	329	289	356	307
Результат	321		329	

Зразок з присадкою 150 ppm

	1 дослід		2 дослід	
	початок	кінець	початок	кінець
Температура	22,9	21,8	24,3	23,5
Вологість	33,8	59,0	37,9	52,2
х/у	299	264	324	276
Результат	291		305	

Зразок з присадкою 200 ppm

	1 дослід		2 дослід	
	початок	кінець	початок	кінець
Температура	24,1	24,4	24,1	23,6
Вологість	37,3	58,0	37,0	51,5
х/у	306	273	260	213
Результат	287		242	

На графіку показано залежність змащувальної здатності від концентрації присадки (Рис 3.2).

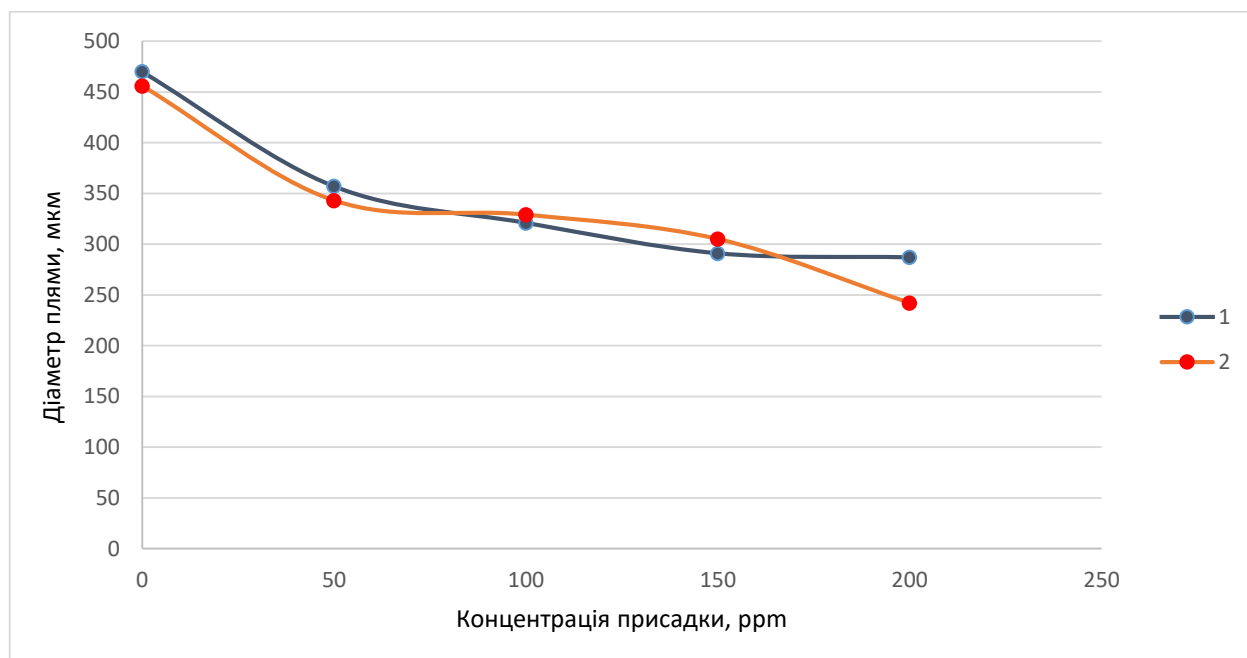


Рис. 3.2 Залежність змащувальної здатності від концентрації присадки

Дослід 2

Підготовлене, відфільтроване паливо в стакані встановлюється в вимірювальний бло та запускається прилад. Тривалість дослідження залежить від температури. Отримані результати вимірювань наведено нижче.

Таблиця 3.8

Паливо без присадки

температура бані,		поточна температура проби, °С	максимальна температура проби, °С	заповнення, с	стікання, с	час досліду, с
задана	фактична					
-34,0	-34,1	10	12,4	5,7	4,8	00:06:45
-34,0	-34,4	9	10,8	5,7	4,9	00:08:19
-34,0	-34,0	8	9,4	5,7	5,1	00:09:36
-34,0	-34,2	7	8,2	5,7	5,2	00:10:45
-34,0	-34,8	6	7,1	5,7	5,3	00:11:51
-34,0	-34,4	5	6,1	5,7	5,4	00:12:55
-34,0	-34,6	4	5,0	5,8	5,5	00:14:00
-34,0	-34,9	3	4,0	5,8	5,6	00:15:06
-34,0	-34,6	2	3,1	5,8	5,7	00:16:15
-34,0	-34,4	1	2,1	5,8	5,8	00:17:26
-34,0	-34,4	0	1,1	5,9	6,0	00:18:41
-34,0	-34,8	-1	0,2	6,3	6,1	00:20:01
-34,0	-34,3	-2	-0,8	10,2	6,2	00:21:28
-34,0	-34,4	-3	-2,8	60,0	-	00:23:12

Таблиця 3.9

Паливо з присадкою 250 ppm

температура бані,		поточна температура проби, °С	максимальна температура проби, °С	заповнення, с	стікання, с	час досліду, с
задана	фактична					
-34,0	-33,4	10	12,1	5,7	4,7	00:06:36
-34,0	-33,7	9	10,5	5,6	4,8	00:08:06
-34,0	-34,5	8	9,2	5,6	4,9	00:09:21
-34,0	-34,6	7	8,0	5,6	5,1	00:10:28
-34,0	-33,8	6	6,9	5,6	5,1	00:11:31
-34,0	-33,8	5	5,8	5,6	5,2	00:12:34
-34,0	-34,0	4	4,8	5,7	5,4	00:13:36
-34,0	-33,7	3	3,8	5,7	5,6	00:14:41
-34,0	-33,7	2	2,8	5,7	5,7	00:15:48
-34,0	-34,5	1	1,8	5,7	5,8	00:16:57
-34,0	-34,0	0	0,9	5,7	5,9	00:18:09

-34,0	-33,7	-1	-0,1	5,7	6,0	00:19:26
-34,0	-33,8	-2	-1,1	5,8	6,1	00:20:47
-34,0	-34,0	-3	-2,0	5,8	6,2	00:22:14
-34,0	-34,7	-4	-3,1	5,9	6,3	00:23:52
-34,0	-34,2	-5	-4,1	6,2	6,5	00:25:44
-34,0	-33,4	-6	-5,0	6,4	6,8	00:27:42
-34,0	-34,6	-7	-5,9	6,7	7,0	00:29:44
-34,0	-34,4	-8	-6,8	7,0	7,2	00:31:33
-34,0	-33,5	-9	-7,8	7,3	7,7	00:34:16
-34,0	-34,6	-10	-8,7	7,7	8,3	00:36:53
-34,0	-34,1	-11	-9,6	8,2	8,8	00:39:43
-34,0	-34,3	-12	-10,7	8,8	9,7	00:42:51
-34,0	-34,1	-13	-11,7	9,6	10,7	00:46:24
-34,0	-33,7	-14	-12,5	10,7	14,6	00:50:29
-34,0	-33,4	-15	-13,7	12,7	13,0	00:55:20
-34,0	-34,7	-16	-14,6	16,2	13,3	01:00:31
-34,0	-34,1	-17	-14,9	26,7	11,0	01:06:29
-34,0	-33,4	-18	-17,2	60,0	-	01:13:36

Таблиця 3.10

Паливо з присадкою 500 ppm

температура бані,		температура проби, °С	максимальна температура проби, °С	час заповнення, с	стікання, с	час досліду, с
задана	фактична					
-34,0	-33,4	10	13,3	5,7	4,6	00:07:35
-34,0	-34,0	9	11,3	5,7	4,8	00:09:17
-34,0	-33,8	8	9,8	5,7	4,9	00:10:38
-34,0	-34,5	7	8,6	5,7	5,0	00:11:48
-34,0	-34,6	6	7,4	5,7	5,1	00:12:54
-34,0	-33,7	5	6,4	5,7	5,2	00:13:58
-34,0	-33,4	4	5,3	5,7	5,3	00:15:02
-34,0	-34,4	3	4,3	5,7	5,4	00:16:07
-34,0	-34,4	2	3,4	5,8	5,5	00:17:13
-34,0	-33,5	1	2,4	5,8	5,6	00:18:22
-34,0	-33,9	0	1,4	5,8	5,7	00:19:33
-34,0	-33,7	-1	0,5	5,8	5,8	00:20:48
-34,0	-33,4	-2	-0,5	5,8	6,0	00:22:09
-34,0	-33,3	-3	-1,5	5,9	6,1	00:23:36
-34,0	-33,4	-4	-2,5	5,9	6,3	00:25:12
-34,0	-34,1	-5	-3,5	6,1	6,5	00:26:58
-34,0	-34,5	-6	-4,6	6,5	6,7	00:28:54
-34,0	-34,1	-7	-5,4	6,8	7,0	00:30:57
-34,0	-33,3	-8	-6,2	7,0	7,2	00:32:58
-34,0	-34,5	-9	-7,1	7,3	7,4	00:35:14
-34,0	-34,2	-10	-8,1	7,7	7,8	00:37:46
-34,0	-34,0	-11	-8,9	8,1	8,4	00:40:30
-34,0	-34,2	-12	-9,9	8,7	8,8	00:43:32

-34,0	-33,4	-13	-10,9	9,3	9,6	00:46:51
-34,0	-34,5	-14	-11,8	10,2	11,0	00:50:42
-34,0	-34,7	-15	-12,6	11,1	13,0	00:55:04
-34,0	-34,1	-16	-13,5	12,7	13,9	01:00:02
-34,0	-33,5	-17	-13,8	15,3	16,5	01:05:29
-34,0	-33,3	-18	-14,6	23,0	11,6	01:11:47
-34,0	-33,5	-19	-18,1	60,0	-	01:19:08

Таблиця 3.11

Паливо з присадкою 750 ppm

температура бані,		температура проби, °С	максимальна температура проби, °С	час заповнення, с	стікання, с	час дослідю, с
задан а	фактичн а					
-34,0	-34,6	10	13,2	5,7	4,6	00:07:35
-34,0	-33,4	9	11,4	5,7	4,8	00:09:17
-34,0	-34,6	8	10,0	5,7	4,9	00:10:38
-34,0	-34,6	7	8,8	5,7	5,0	00:11:48
-34,0	-34,6	6	7,6	5,7	5,1	00:12:54
-34,0	-34,6	5	6,6	5,8	5,2	00:13:58
-34,0	-34,5	4	5,6	5,8	5,3	00:15:02
-34,0	-34,6	3	4,6	5,8	5,4	00:16:07
-34,0	-33,3	2	3,6	5,8	5,5	00:17:13
-34,0	-34,5	1	2,6	5,8	5,6	00:18:22
-34,0	-34,3	0	1,7	5,9	5,7	00:19:33
-34,0	-34,6	-1	0,8	5,9	5,8	00:20:48
-34,0	-34,6	-2	-0,1	5,9	6,0	00:22:09
-34,0	-34,6	-3	-1,1	5,9	6,1	00:23:36
-34,0	-34,4	-4	-2,0	6,0	6,3	00:25:12
-34,0	-33,8	-5	-2,9	6,2	6,5	00:26:58
-34,0	-34,0	-6	-3,8	6,6	6,8	00:28:54
-34,0	-33,6	-7	-4,7	6,9	7,1	00:30:57
-34,0	-33,3	-8	-5,6	7,3	7,3	00:32:58
-34,0	-33,5	-9	-6,5	7,5	7,5	00:35:14
-34,0	-34,7	-10	-7,5	7,8	7,9	00:37:46
-34,0	-34,4	-11	-8,4	8,2	8,3	00:40:30
-34,0	-34,6	-12	-9,5	8,7	9,1	00:43:32
-34,0	-34,4	-13	-10,4	9,3	9,6	00:46:51
-34,0	-34,3	-14	-11,0	10,0	11,6	00:50:42
-34,0	-33,3	-15	-11,8	10,8	13,0	00:55:04
-34,0	-34,7	-16	-12,4	11,8	18,2	01:00:02
-34,0	-33,8	-17	-13,2	13,0	35,0	01:05:29
-34,0	-34,2	-18	-16,3	14,9	23,4	01:11:47
-34,0	-33,7	-19	-17,9	17,7	7,4	01:19:08
-34,0	-34,6	-20	-16,5	19,5	12,1	01:18:47
-51,0	-50,7	-21	-20,9	60,0	-	01:23:37

Паливо з присадкою 1000 ppm

температура бані,		температура проби, °С	максимальна температура проби, °С	час заповнення, с	стікання, с	час досліду, с
задана	фактична					
-34,0	-34,7	10	12,7	5,8	4,7	00:05:05
-34,0	-33,9	9	11,1	5,8	4,8	00:06:30
-34,0	-34,1	8	9,8	5,7	4,9	00:07:42
-34,0	-34,1	7	8,6	5,8	5,1	00:08:47
-34,0	-34,3	6	7,5	5,8	5,2	00:09:50
-34,0	-34,0	5	6,4	5,8	5,3	00:10:52
-34,0	-33,9	4	5,4	5,8	5,4	00:11:54
-34,0	-33,3	3	4,4	5,8	5,5	00:12:57
-34,0	-33,6	2	3,4	5,8	5,6	00:14:02
-34,0	-33,4	1	2,4	5,9	5,7	00:15:09
-34,0	-34,6	0	1,5	5,9	5,8	00:16:19
-34,0	-34,1	-1	0,5	5,9	5,9	00:17:33
-34,0	-34,7	-2	-0,5	5,9	6,0	00:18:51
-34,0	-33,8	-3	-1,4	6,0	6,1	00:20:15
-34,0	-34,1	-4	-2,5	6,0	6,3	00:21:49
-34,0	-33,4	-5	-3,6	6,2	6,5	00:23:38
-34,0	-33,6	-6	-4,6	6,5	6,8	00:25:41
-34,0	-33,4	-7	-5,6	6,8	7,1	00:27:51
-34,0	-33,7	-8	-6,4	7,1	7,3	00:29:53
-34,0	-33,8	-9	-7,2	7,4	7,5	00:31:59
-34,0	-34,3	-10	-8,1	7,7	7,8	00:34:18
-34,0	-34,5	-11	-9,0	8,1	8,2	00:36:51
-34,0	-33,9	-12	-9,9	8,6	8,7	00:39:44
-34,0	-34,3	-13	-11,0	9,1	9,4	00:42:50
-34,0	-33,4	-14	-11,9	9,8	10,2	00:46:23
-34,0	-33,5	-15	-12,8	10,6	11,4	00:50:21
-34,0	-34,1	-16	-13,6	11,5	14,3	00:54:52
-34,0	-34,6	-17	-14,5	12,7	22,0	00:00:06
-34,0	-34,2	-18	-15,1	14,0	25,0	01:06:19
-34,0	-34,5	-19	-16,1	15,6	17,3	01:13:33
-34,0	-50,9	-20	-17,3	18,1	16,2	01:21:25
-51,0	-50,9	-21	-18,2	21,9	15,9	01:26:09
-51,0	-50,9	-22	-18,2	24,9	15,9	01:29:41
-51,0	-51,7	-23	-18,2	42,0	15,9	01:33:02
-51,0	-51,3	-24	-18,2	32,2	17,3	01:36:23
-51,0	-51,9	-25	-19,5	60,0	-	01:40:03

На графіку показано залежність ГТФ від концентрації присадки (Рис.3.3).

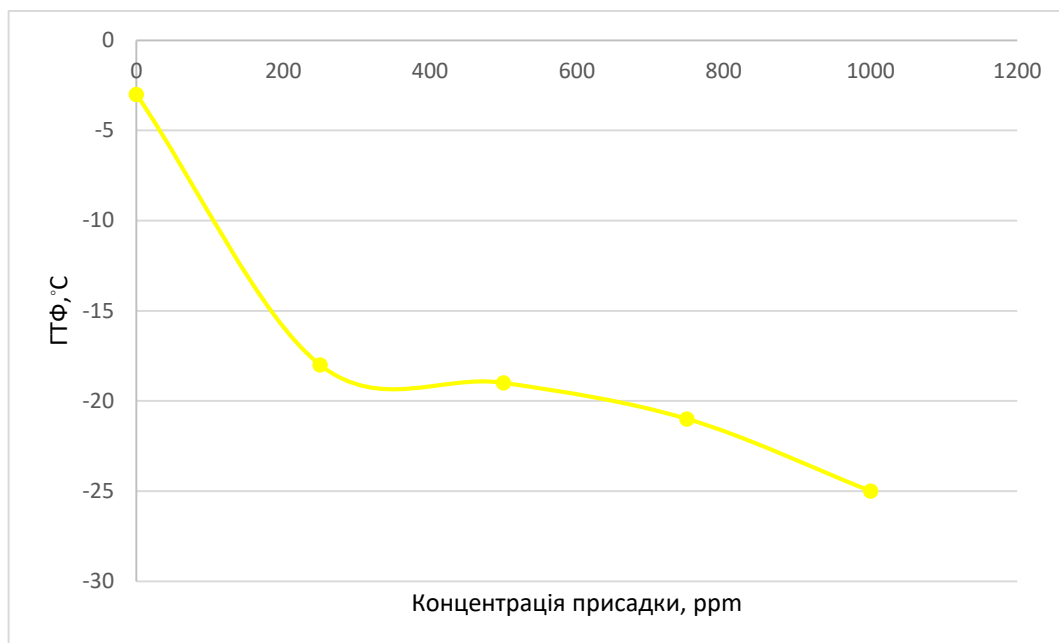


Рис. 3.3 Залежність ГТФ від концентрації присадки

Висновки до розділу 3

В даному розділі показано використання двох присадок, для поліпшення характеристик, таких як змащувальна здатність та пониження граничної температури фільтрування.

Таким чином, за допомогою присадки Kerokorr LA 99 досягли хороших результатів змащування, навіть при мінімальній концентрації присадки, середня різниця становить 113 мкм. При максимальній концентрації присадки, середня різниця становить 198 мкм.

При додатковому вмісті депресорної присадки, спостерігається покращення показників ГТФ. Слід зазначити, що для того, щоб з даного літнього палива зробити зимове, потрібні вищі концентрації присадки: 750 ppm – - 21 °C, 1000 ppm - -24 °C.

Дослідження також показало те, що змащувальна присадка не впливає на інші властивості дизеля і цілком легко поєднується з депресорною присадкою.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Дизельне паливо має більшу токсичність ніж бензин, але маючи низьку випаровуваність, у пароподібному стані він проявляє менш отруйні властивості на організм, ніж бензин. Зараз приділяють особливу увагу зниженню токсичності відпрацьованих газів дизелю через розширення сфер застосування та збільшення кількості механічних засобів з дизельними двигунами.

4.1 Вплив парів вуглеводневих сумішей на довкілля та людину

Усі втрати дизельного палива класифікуються на такі види:

Кількісні втрати відбуваються в результаті витоків, розливів, неповного зливу транспортних ємностей і резервуарів.

Ці втрати стають можливими при негерметичності стінок і днищ резервуарів, несправності запірної арматури, недотриманні технології проведення операцій і несправності контрольно-вимірювального обладнання. До втрат слід віднести і неповний злив нафтопродуктів, особливо в'язких, що походять через конструктивні дефекти транспортних ємностей (недостатній ухил днища ємності до зливного патрубку), налипання нафтопродуктів і утворення плівки на стінках ємності, для стікання якої необхідно додатковий час.

Якісно-кількісні втрати відбуваються при випаровуванні нафти і нафтопродуктів. В результаті випаровування з дизельного палива губляться легкі вуглеводні.

Втрати від випаровування відбуваються при витісненні пароповітряної суміші з газового простору резервуарів і транспортних ємностей в атмосферу внаслідок:

- заповнення резервуара нафтопродуктом (так звані втрати від «великих подихів»);
- підвищення тиску в газовому просторі вище тиску спрацьовування дихального клапана в результаті добових температурних коливань газового простору і поверхні нафтопродукту і за рахунок зміни тиску атмосферного повітря («малі дихання»);

– додаткового насичення газового простору парами нафтопродукту після закінчення викачування («зворотний видих»);

– вентиляції газового простору при наявності двох і більше отворів в даху або корпусі резервуара, розташованих на різних рівнях.

Якісні втрати виникають в результаті змішування, забруднення, обводнення, окислення нафтопродуктів.

Під природним збитком розуміються втрати, що є наслідком недосконалості існуючих на даний час засобів і технології прийому, зберігання, відпуску та транспорту продуктів. При цьому допускається лише зменшення кількості при збереженні якості в межах заданих вимог. Природний збиток може бути також обумовлений зміною фізико-хімічних властивостей нафтопродукту або впливом метеорологічних факторів.

Рівень забруднення повітря класифікується класом розпаду речовин, які виділяються при роботі двигуна внутрішнього згорання.

Пари палива, що можуть виділятися становлять від 3 до 25 мг/м³ залежно від режиму роботи.

Токсичність нафтопродуктів і газів, що виділяються з них, визначається, головним чином, поєднанням вуглеводнів, що входять в їх склад (ароматичні вуглеводні, феноли і т. д.).

Найбільш шкідливою для організму людини є комбінація вуглеводню і сірководню. В цьому випадку токсичність виявляється швидше, ніж при ізольованій їх дії. Всі вуглеводні впливають на серцево-судинну систему і на показники крові (зниження вмісту гемоглобіну і еритроцитів), також можливо ураження печінки, порушення діяльності ендокринних залоз. Особливості дії дизельного палива пов'язані з її складом. Велику дію надає паливо на шкіру, викликаючи дерматити і екзему.

Граничні вуглеводні, що є у паливі, хімічно найбільш інертні, але все таки

токсичні. Із збільшенням числа атомів вуглецю сила наркотичної дії їх росте, зате власна дія ослабляється нікчемною розчинністю у воді і крові. Характерна нестійкість реакцій центральної нервової системи, що виникає під впливом пари вуглеводнів. Це виявляється не тільки при високих, але і при низьких (пирогових) концентраціях.

4.2 Очищення стічних вод від дизельного палива

Найпоширенішими механічними методами очистки навколишнього середовища є локалізація розливу, збір забруднень за допомогою шнекових, всмоктуючи, переливних (порогових) гідродинамічних пристроїв (з використанням відцентрових сил).

Для очистки промислових вод в промисловості найбільшого поширення набули відстоювання, фільтрування та центрифугування.

Відстоювання – найбільш простий і часто вживаний спосіб виділення із стічних вод грубодисперсних домішок, які під дією гравітаційної сили осідають на дні відстійника або спливають на його поверхні.

Перед відкачуванням води, що відстоялася, з резервуару спочатку відводять нафту, що спливла, і випавший осад, після чого відкачують освітлену воду. Для видалення осаду на дні резервуару влаштовують дренаж з перфорованих труб.

До фізико-хімічних методів очищення стічних вод від нафтопродуктів відносять флотацію, коагуляцію і сорбцію.

Флотація – процес молекулярного прилипання частинок забруднень до поверхні розподілу двох фаз (вода – повітря, вода – тверда речовина). Процес очищення нафтопродуктів флотацією полягає в утворенні системи "частинки забруднень – бульбашки повітря", що спливає на поверхню та утилізується. За принципом дії флотаційні установки класифікуються таким чином:

- флотація з механічним диспергуванням повітря,
- флотація з подачею повітря через пористі матеріали,

- електрофлотація,
- біологічна флотація.

Очищення стічних вод від нафтодомішок флотацією полягає в інтенсифікації процесу спливання нафтопродуктів при обволіканні їх частинок пухирцями повітря, що подається в стічну воду. В основі цього процесу лежить молекулярне злипання частинок масла і пухирців тонкодиспергованого у воді повітря. Утворення агрегатів «частинка - пухирці повітря» залежить від інтенсивності їх зіткнення один з одним, хімічної взаємодії речовин, що знаходяться у воді, надмірного тиску повітря в стічній воді і т.п. Залежно від способу утворення пухирців повітря розрізняють декілька видів флотації: напірну, пневматичну, пінну, хімічну, біологічну, електрофлотацію і т.д.

Розрахунок

При висоті $H = 3,1$ м та діаметрі джерела викиду $d = 0,3$ м величина максимальної приземної концентрації C_m визначається за допомогою виразу наведеного у роботі [54]:

$$C_m = \frac{AMFn\eta}{H^{4/3}} \cdot \frac{d}{8V_1} \quad (4.1)$$

де A – коефіцієнт, що залежить від температурної стратифікації атмосфери та визначає умови горизонтального та вертикального розсіювання атмосферних домішок, для європейської території $A = 160$; M – маса викидів шкідливої речовини, що надходить в навколишнє середовище за одиницю часу, г/с; F – коефіцієнт, що враховує швидкість осідання шкідливих речовин в атмосфері, для газоподібних речовин; n – коефіцієнт, що враховує умови виходу газів з джерела; η – коефіцієнт, що враховує вплив рельєфу місцевості на розсіювання домішок; V_1 – об'ємна витрата газоповітряної суміші, $V_1 = 0,5$ м³/с.

Для визначення n розраховують V_m за формулою:

$$V_m = 1,3 \frac{W_0 d}{H}, \text{ де } W_0 = \frac{4V_1}{\pi d^2}$$

При $V_m \leq 0,3$ $n = 3$

При $0,3 < V_m \leq 2$ $n = 3 - \sqrt{(V_m - 0,3)(4,36 - V_m)}$ (4.2)

При $V_m > 2$ $n = 1,$

$$W_0 = \frac{4 \cdot 0,5}{3,14 \cdot 0,09} = 7,07 \text{ м/с}$$

$$V_m = 1,3 \frac{7,07 \cdot 0,3}{3,1} = 0,88.$$

У цьому випадку $n = 3 - \sqrt{(0,88 - 0,3)(4,36 - 0,88)} = 1,6$

За допомогою виразу (1.6) з врахуванням (1.7) визначається значення максимальної приземної концентрації, мг/м³:

$$C_M = \frac{160 \cdot 0,3 \cdot 1 \cdot 1,94 \cdot 1 \cdot 0,3}{3,1^{4/3} \cdot 8 \cdot 0,5} = 3$$
 (4.3)

Розрахунок максимальних приземних концентрацій шкідливих речовин, характерних для проаналізованих процесів очищення, проведених за виразами (1.5 – 1.8), представлено у зведеній табл.4.1.

Таблиця 4.1

Концентрації шкідливих речовин

Речовина	Клас небезпечності	ГДК, мг/м ³	М, г/с	C _М , мг/м ³
Дизельне паливо	4	300	0,3	3

$$Risk = 1 - e^{-\frac{\ln 0,84}{ГДК_{MPK_3}} \cdot C} \quad (4.4)$$

$$Risk = 1 - e^{-\frac{\ln 0,84}{300}} = 0,00058 = 5.8 \cdot 10^{-4}$$

Висновки до розділу 4

Рівень ризику виникнення токсичного ефекту відносно невисокий, що відповідає середньому значенню ризику у соціальному середовищі.

У зв'язку з наявністю у відпрацьованих газах токсичних речовин, які суцього впливають як на організм людини так і на навколишнє середовище потрібно вводити методи застереження. Розробка методів по зменшенню токсичності відпрацьованих газів може проводитись за наступними основними напрямками: удосконалення конструкції двигуна, урахування експлуатаційних факторів, використання нетрадиційних (альтернативних) палив, додавання присадок в паливо. Останній напрямок покращення екологічних показників дизельного палива мінімальним вмісту сірки не погіршуючи експлуатаційних параметрів двигуна.

РОЗДІЛ 5 ОХОРОНА ПРАЦІ

Підприємства, що працюють зі шкідливими речовинами повинні забезпечити безпечні умови праці для своїх співробітників.

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

5.1. Аналіз умов праці

Робоче місце - місце постійного або тимчасового перебування працівника під час його трудової діяльності.

Для проведення дослідів, що стосуються даної дипломної роботи використовувалось робоче місце в лабораторії товариства з обмеженою відповідальністю "Науково-виробниче об'єднання" Технологія. Процеси. Контроль". Приміщення лабораторії має довжину, яка становить 5,5 м та ширину 4 м, сумарна площа 22 м². Висота хімічної лабораторії становить 3.10 м, отже об'єм приміщення – 68.2 м³. Кількість робочих місць в даній лабораторії – два. Відповідно до норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше 4,5 м², а об'єм – не менше 15 м³, фактично ж площа, відведена для одного працівника у цій лабораторії складає 11 м² і 34,1 м³. Згідно норм, значення площі та об'єму, що приходяться на одного працівника становлять 6 м² і 18 м³ відповідно, отже, можна зробити висновки, що робоче приміщення відповідає вимогам СНиП 2.09.02-85 [69].

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

Шкідливі і небезпечні чинники, відповідно до державного стандарту, за своєю дією та природою впливу поділяться на такі класи: хімічні, фізичні, біологічні та психофізіологічні. Вони можуть викликати загальні, місцеві або віддалені в часі негативні наслідки на організм людини. До фізичних належить мікроклімат, рівень

освітлення та шум. І як окремий вид шкідливі і небезпечні чинники виділяють електробезпеку.

В нашому випадку досліди проводились із дизельним паливом, що належить до четвертого класу безпеки. Під час роботи з дизельним паливом застосовувались засоби індивідуального захисту та типовими галузевими нормами: спецодяг, шкіряні черевики, комбіновані рукавиці, захисні окуляри типу ЗН, засоби захисту органів дихання згідно з НПАОП 24.0-3.01-04.

Мікроклімат виробничого приміщення

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

Параметри мікроклімату:

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

Впродовж часу досліджень температура коливалася в межах від 21,4°С до 22,6°С. Вологість – від 50% до 61%. Швидкість руху повітря 0,1 м/с. Що відповідає вимогам ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99. Прилади що використовувалися для вимірювання: гігрометр психрометричний ВИТ-2, ПрАТ «Склоприлад», барометр-анероїд БАММ-1, ВАТ, Сафоновський завод «Гидрометприлад» РФ, Газоаналізатор WINTACT WT8806.

Допустимі мікрокліматичні умови - поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину можуть викликати зміни теплового стану організму, що швидко минають і нормалізуються та супроводжуються напруженням механізмів терморегуляції в межах фізіологічної адаптації. При цьому не виникає ушкоджень або порушень стану здоров'я, але можуть спостерігатися дискомфортні тепловідчуття, погіршення самопочуття та зниження працездатності.

Таблиця 5.1

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

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Холодний	21-23	20-24	40-60	Не більше 75	0,1	не більше 0,2
Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27 ⁰ С	0,1	0,3-0,1
Існуючі умови на робочому місці	21-22		59		0,1	

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

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

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в стоячому положенні, іноді в сидячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень.

Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

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

- 1) надзвичайно небезпечні;

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

В нашому випадку досліди проводились із дизельним паливом, що належить до четвертого класу безпеки. Під час роботи з дизельним паливом застосовувались засоби індивідуального захисту згідно з НПАОП 24.0-3.01-04 та типовими галузевими нормами: спецодяг, шкіряні черевики, комбіновані рукавиці.

Освітлення

Освітлення приміщень виконане світильниками та люмінісцентними лампами, які вибрані з нормативним рівнем освітлення та архітектурним рішенням. Згідно з вимогам ДБН В.2.5-28:2018 передбачено штучне загальне робоче освітлення в напрузі 220 В всіх приміщень лабораторій. Рівень освітленості є достатнім у відповідності ДБН В.2.5-28:2018. Управління освітленням передбачене – вимикачами за місцем.

Шум

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99. [70].

Небезпека ураження електричним струмом

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

Електрична мережа в хімічній лабораторії товариства з обмеженою відповідальністю "Науково-виробниче об'єднання" Технологія. Процеси. Контроль": кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 220 В, частота струму – 50 Гц. Електроприймачі відносяться до 3 категорії за класифікацією ПУБ.

При виконанні дослідної частини дипломної роботи електромережі та електроприлади знаходилися у справному стані [71].

5.2. Розробка заходів з охорони праці

Пожежна безпека

Згідно з ДБН В. 2.5-56-2014 приміщення обладнане система пожежної сигналізації, оповіщення та системою передавання тривожних сповіщень типу 2.

Системи пожежної сигналізації призначені для виявлення пожежі на початковій стадії, формування керуючих сигналів на відключення системи вентиляції, включення оповіщення системи про пожежу, видачі сигналу на пульт централізованого спостереження пожежної безпеки міста.

Система оповіщення про пожежу другого типу - світло-звукова. Є сповіщувач пожежний автоматичний димовий СПД-3, сповіщувач пожежний тепловий ТПТ-3, сповіщувач пожежний ручний СПР ТІРАС, оповіщувач пожежний світлозвуковий ОЗС-2, сповіщувач пожежний світловий ОАС-1.

У приміщенні лабораторії знаходяться вогнегасник ВП-9 (ДСТУ 3675-98) – 1 шт. Ця кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO 3941-87, якими передбачене обов'язкова наявність вогнегасника на 50 м^2 площі підлоги для приміщень [72].

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

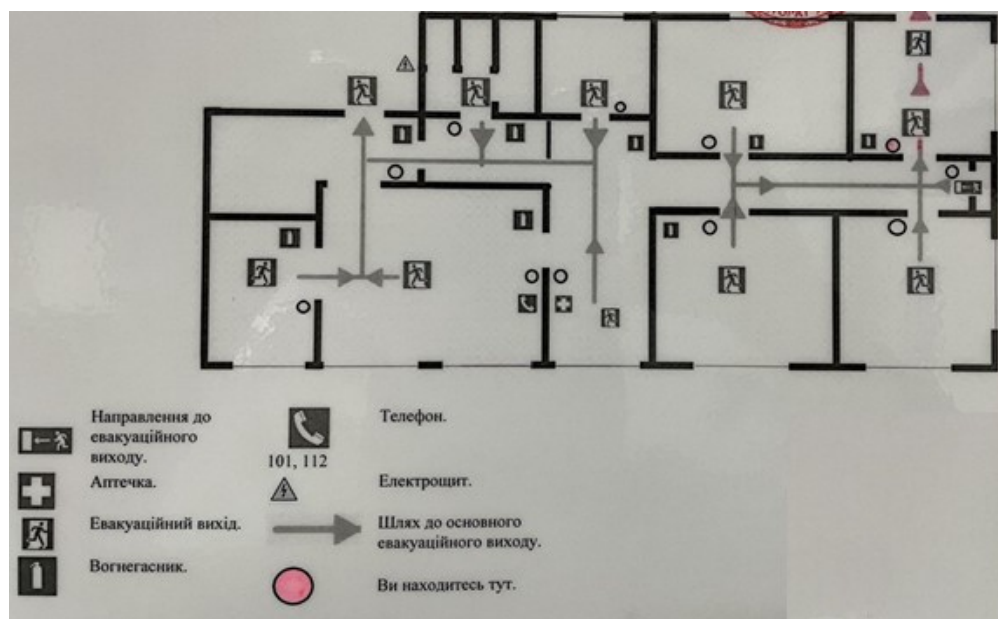


Рис. 5.1. План евакуації у випадку пожежі

Для гасіння пожеж в початкових стадіях є первинні засоби пожежегасіння, а саме: пісок, переносні або пересувні вогнегасники згідно з ДСТУ 3675-98 і ДСТУ 3734-98.

5.3. Розрахункова частина

Дизельне паливо містить у своєму складі певну кількість вибухонебезпечного речовин, які можуть випаровуватись та накопичуватись в приміщенні, тому доцільно розрахувати повітрообмін в приміщенні.

Шкідлива речовина: дизельне паливо.

Клас безпеки за ГОСТ 12.1.007-76 : 4.

Температура повітря, t_0 C = 21,8

Атмосферний тиск, $P = 760$ (мм рт. ст.) = 101,325 (кПа).

Гранично допустима концентрація за ГОСТ 12.1.005-76, ГДК. = 300 (мг/м³).

Середнє значення концентрації:

$$C_{\text{вим}} = \frac{\sum n C_i}{n} = 201,7 \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

Перерахунок до нормальних умов

$$C_H = C_{\text{вим}} * \frac{(273+t)*101.3}{293*P} * K = 201.7 * \frac{(273+21.8)*101.3}{293*101.325} * 1 = 202,89 \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

Похибка 25%: $0,25 \times C_H = 50,72$ (мг/м³)

Результат: $C_H \pm 0,25 C_H = 202,89 \pm 50,72$ (мг/м³)

Визначення необхідного повітрообміну

При розрахунку прийнято, що середня концентрація шкідливої речовини в виробничому приміщенні становить визначену в досліді середню концентрацію $C_{\text{вим}}$:

$$C = C_{\text{вим}} = 201,7 \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

Об'єм виробничого приміщення: $V = 68,2$ м³

Кількість шкідливої речовини, яка виділяється в виробничому приміщенні:

$$G = \mu BC = 2 * 68,2 * 201,7 = 27511,88 \text{ мг/год.}$$

Приймаємо, що концентрація шкідливої речовини в припливному повітрі становить 30% від ГДК, тобто:

$$q_{\text{пр}} = 0,3 * (\text{ГДК}) = 0,3 * 300 = 90(\text{мг/м}^3)$$

Для заданого розрахунку $q_{\text{в}} = 300(\text{мг/м}^3)$

Для цих умов необхідний для даного приміщення повітрообмін становить

$$L = \frac{G}{q_{\text{в}} - q_{\text{пр}}} = \frac{27511,88}{300 - 90} = 131,01 \text{ м}^3 \text{ г/год}$$

В приміщенні лабораторії використовується система вентиляції ВРАН 6-3.15В повітрообмін якого становить 240 м³ г/год, що в свою чергу достатньо для нормальної вентиляції приміщення в якому здійснюється робота з дизельним паливом.

Висновки до розділу 5

Впродовж часу досліджень температура коливалася в межах від 21,4°C до 22,6°C, вологість – від 50% до 61%, швидкість руху повітря 0,1 м/с, що відповідає вимогам ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99. Під час роботи з дизельним паливом застосовувались засоби індивідуального захисту згідно з НПАОП 24.0-3.01-04. Рівень освітленості є достатнім у відповідності ДБН В.2.5-28:2018. Згідно з ДБН В. 2.5-56-2014 приміщення обладнане система пожежної сигналізації, оповіщення та системою передавання тривожних сповіщень типу 2. Для гасіння пожеж в початкових стадіях є первинні засоби пожежегасіння згідно з ДСТУ 3675-98 і ДСТУ 3734-98.

Шкідлива речовина, з якою проводилась робота – дизельне паливо, що відноситься до 4 класу небезпеки. ГДК, якого становить 300 мг/м³. Розрахований повітрообмін в лабораторії, який дорівнює 131,01 м³ г/год і використовується система вентиляції ВРАН 6-3.15В повітрообмін якого становить 240 м³ г/год, що в свою чергу достатньо для нормальної вентиляції приміщення в якому здійснюється робота з дизельним паливом.

ВИСНОВКИ

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Аналізуючи наукову літературу, встановлено, що змащувальна і депресорна властивості є важливими властивостями дизельного палива; від яких залежить мінімальний вміст сірки у паливі та довговічність, швидкий запуск двигуна в різних погодних умовах.

2. Щоб покращити температуру замерзання дизельних палив потрібно додавати до них спеціальні депресорні присадки, що усувають кристалізацію палива при низьких температурах (збільшують температуру замерзання) та не погіршують властивості дизеля; щоб покращити тертя деталей у дизельних двигунах, потрібно додати змащувальну присадку.

3. Для поліпшення низькотемпературних показників дизельних палив в роботі використовували депресорну присадку DCFi-2; для поліпшення змащувальної здатності використовували присадку Kerokorr LA 99.

4. Об'єктами дослідження було дизельне паливо RAFFINERIA DIMILAZZO, Італія, ULSD 10 ppm, літнє.

5. В результаті проведених досліджень з визначення граничної температури фільтрування установили, що депресорна присадка у концентраціях 750-1000 ppm, зробила з літнього палива зимове. Різниця у температурах склала 15 і 23 °С.

6. В результаті проведених досліджень з визначення змащувальної здатності установили, що присадка Kerokorr LA 99, навіть при мінімальних концентраціях дуже добре виконує свою роботу, середня різниця при 50 ppm становить 113 мкм. При максимальній концентрації присадки – 200 ppm, середня різниця становить 198 мкм.

7. Композиція з обох присадок підтвердила свою характеристику: змащувальна присадка впливає лише на змащувальну властивість і не інгібує інші присадки, що містяться в паливі.

8. Провівши аналіз робочого приміщення на предмет його розмірів, освітлення, мікроклімату, шуму, концентрації шкідливих речовин можна

зауважити, що всі показники відповідають стандартним вимогам.

В роботі також наведено застереження щодо пожежної безпеки та плану евакуації в разі пожежі. Розраховано повітрообмін та вентиляційну систему.

СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Cloyd N. Ferguson* Cancer. How can chemist help//Chem. Educ. V. 52, № 11. 688 (1975).
2. Воликов А. Н. Сжигание газового и жидкого топлив в котлах малой мощности. Л.: Недра, 1989. 160 с.
3. Саблина З. А., Гуреев А. А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия, 1977. 256 с.
4. Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1977. 206 с.
5. Тертерян Р. А., Башкотова С. Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 66 с.
6. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 237 с.
7. Данилов А. М., Энглин Б. А., Сельина А. А. Оптимизация качества топлив присадками и добавками. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1988. 64 с.
8. Режим доступа: http://ksv.do.am/GOST/DSTY_ALL/DSTU2/dstu_7688-2015.pdf
9. *Margaroni D.* Fuel Lubricity / D. Margaroni // Industrial Lubrication and Tribology. — Vol. 50. — 1998. — P. 108—118.
10. *Development of Laboratory Tests to Predict the Lubricity Properties of Diesel Fuels and their Application to the Development of Highly Refined Diesel Fuels* / [C. Bovington, R. Caprotti, K. Meyer, H. A. Spikes] // Tribotest. — Vol. 2. — 2006. — P. 93—112
11. Химия нефти и газа//Под ред. В. А. Проскурикона и А. Е. Драпкина. Л.: Химия, 1981. 359 с.
12. *Тертерян Р. А.* Депрессорные присадки к топливам, нефтям и маслам. М.: Химия, 1990. 348 с.
13. *Агаев С. Г., Яковлев Н. С, Гультяев С. В.* / / Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 3. С. 488-493.

14. Техничко-экономические показатели нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1986. Вып. 5. С. 2-8.
15. Тертерян Р. А., Башкотова С. Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 66 с.
16. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия, 1990. 237 с.
17. Платэ Н. А. .. Шибает В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 с.
18. Митусова Т. Н., Веретенникова Т. Н., Прибыткова Н. М. //Химия и технология топлив и масел. 1984. .NQ 5. С. 22-·23.
19. Митусова Т. Н., Зубова М. А., Прибыткова Н. М. и др. //Сб. трудов ВНИИ НП. Вып_ 61. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. С. 37-44.
20. Митусова Т. Н. Разработка и внедрение дизельных печных, судовых и котельных топлив с депрессорными присадками: Дисс.... докт. техн. наук: 05.17.07. М., 1992. 343 с.
21. Stramp J. //Automotive Engineering. 1984. V. 92. N 12. P. 54-58.
22. Car G., Zivkovic A., Jakopotic C 1. //Goriha i maziva. 1983. V. 22. N 1. P. 19-31.
23. Толстова Г. В. 11 др. //Химия и технология топлив и масел. 1980. N.1 2. С. 38-41.
24. Лебедев С. Р.. Березин Р. М.. Чертков Я. Б. //Химия и технология топлив и масел. 1975. N.1 10. С. 52.
25. Веретенникова Т. Н. и др. //Моторные. реактивные и котельные топлива: Труды ВНИИ НП. 1977. Вып. 20. С. 134-139.
26. Holder G. A. .. Winkler J //J. Inst Petrol. 1965. N 499. P. 228 252.
27. Holder G. A., Winklel· Y //J. Macromol. Sci. 1970. д 4. N 5. P. 1049-1055.
28. Petinelli L. C. !/Revue de l'insl. Francais du Petrole, 1979. V. 34. N 5. P. 771-790.
29. Price R. C., //J. Inst. Petrole. 1971. N 57. P. 104-109.

30. Жузе Т. П. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов. М.: Гостоптехизлаг. 1949. С. 149.
31. Черножуков Н. И., Крейп С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. М.: Гостонттехиздат, 1959.
32. Черножуков Н. И. Нефтяное хозяйство. 1922. М 5.
33. Шахпаронов М. И., Петрова А. А., Гршшт А. Н. Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 2.с. 288.
34. Шахпароиов М. И.//ДАН СССР. 1966. Т. 167. N2 2.
35. Шахпарошн; М. И., Петрова А. А .. Гршиин А. П.//Вестник Московского Университета. М.: Химия, 1966. М 3.
36. Denis I. Rev. Inst. Franc. Petr. 1987. У. 42. N 3. P. 385 -400.
37. Denis I. Additive Schmierst. und Arbeitsflussigk. 5 Int. Kollog. Esslingen. 1986. Bd. 2. S. 8.6/1 8.6/14.
38. Фремель Т. В., Тертерян Р. А., Лившиц С. Д. Юнович М. Ю.//Нефтехимия. 1988. Т. 28. N2 2. С. 257-263.
39. Бориан К., Дейч К. Труды 11 Международного симпозиума «Исследование механизма действия присадок», Галле. 1976. С. 371-378.
40. Беккер Л. Доклад на li Международном симпозиуме «Исследование механизма действия присадок». 1976. С. 379-391.
41. Ившюв В. И., Торнер Р. В., Фремель Т. В., ЛивштЩ С. Д.//Химия и технология топлив и масел. 1982. .NQ 4. С. 40-41.
42. Ившюв В. И., Торпер Р. В., Фремель Т. В., Шапкина Л. Н.//Сб. трудов ВНИИНП. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. Вып. 41. С. 100-105.
43. Иванов В. И., Торпер Р. В., Фреме,Ъ Т. В., Душечкип А. П.//Химия и технология топлив и масел. 1983. М 7. С. 40-41.
44. Фремель Т. В. и др.//Нефтехимия. 1987. Т. 27, М 6. С. 834-840.
45. Энглин Б. А. и др. Доклад на II международном симпозиуме «Исследование механизма действия присадок». Галле, 1976. С. 392 --407.
46. Фремель Т. В., Юнович М. Э., Лившиц С. Д., Душечкин А. П.//Сб. трудов ВНИИНП. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. Вып. 61. С. 80.

47. *Gilhy G. W*: Chemicals in the oil industry Ed. P. H. Ogden. The proceedings of a Symposium organised by North west region of the Industr. Div. of the Royal Society of Chemistry Univ. of Manchester, 22-24 March.
48. Lorensen L. E. // *Amer. Chem. Soc. Preprints (Div. Petrol. Chem.)* 1962. V. 7. N 4. P. 1361 -1369.
49. Башкотова С. Т., Васильева Е. Н., Безгина А. М., Шапкина Л. Н. // Сб. трудов ВНИИ НП. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. Вып. 61. С. 53-65.
50. Башкотова С. Т., Тертерян Р. А., Безгина А. М. 11 др. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Радикальная полимеризация». Горький: ГГУ, 1989. с. 38.
51. Мекеницкая Л. И., Башкотова С. Т., Семенов О. Б. // *Высокомолек. соед.* 1988. (А). Т. 30. № 3. С. 549-553.
52. Башкотова С. Т. Радикально-координационная сополимеризация винилциклогексановых мономеров с малеиновым и хлормалеиновым ангидридами: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.06. М., 1972. 135 с.
53. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 256 с.
54. Башкотова С. Т., Клейнер В. И., Стоцкан Л. Л., Кренцель Б. А. // *Высокомолек. соед.* Т. 11 (А). 1969. N.1 12. С. 2603.
55. Башкотова С. Т., Ожерельев В. И., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л., Кренцель Б. А. // *Высокомолек. соед.* 1972. Т. 11 (А). N.1 12.. С. 2731.
56. *Stotskaya L. G., Bashkatova S. J: et all* // *J. Pol. Sci.* 1973. У. 6. N 42. P..2372.
57. Иванов и др. // *Химия и технология топлив и масел.* 1984. М 10. С. 12-14.
58. Веселовская Е. В. и др. Саполимеры этилена. Л.: Химия. 1983. 222 с.
59. Поляков А. В. и др. Полиэтилен высокого давления. Л.: Химия, 1988. 198 с.
60. Митусова Т. Н., Полина Е. В., Калинина М. В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М.: Техника, 2002. 64 с

61. Митусова Т. П., Логинов С. А., Полина Е. В., Рудяк К. В., Капустин В. М., Луговской А. Н., Вышгородний Б. Н. // Химия и технол. топлив и масел. 2002. № 3. С. 24-25.
62. Данилов А. М., Паронькин В. П., Меркин А. А. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2008. № 2. С. 20-22.
63. Режим доступа: <https://chimtec.ru/product/dizel/lube/kerokorr-la-99c>
64. Режим доступа: <https://www.pachemtech.eu/index.php/ua/dodatki-do-paliw-i-biopaliw-ua/side-dodatki-do-on-ua/398-pachem-d-cfi-2>
65. Нефтяные моторные топлива: экологические аспекты применения / А.А. Александров [и др.] / Под ред. А.А. Александрова, В.А. Маркова. М.: ООО НИЦ «Инженер», ООО «Онико-М», 2014. 691 с.
66. Горбунов В.В., Патрахальцев Н.Н. Исследование работы дизеля КАМА3740 при использовании водотопливной эмульсии // Вестник РУДН. Инженерные исследования. 2004. № 2. С. 16-19 .. Марков В.А., Стремяков А.В., Поздняков Е.Ф. Усовершенствование распылителя форсунки дизеля // Автомобильная промышленность. 2010. № 5. С. 11-15.
67. Марков В.А., Баширов Р.М., Габитов И.И. Токсичность отработавших газов дизелей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 376 с.
68. Марков В. А., Савельев М. А., Селиванов А. В. Способ улучшения экологических показателей дизелей // Автомобильная промышленность. 2014. № 8. С. 8-10.
69. Русаловський А.В. Основи охорони праці. – К.: НАУ, 2006. – 21 с.
70. Жидецький В.Ц. Основи охорони праці. – Львів: Афіша, 2005. – 318 с.
71. Білецький В.С. Мала гірнича енциклопедія. Том 2. – Донецьк: Донбас, 2007. -652 с.
72. Андріішин М.П., Марчук Я. С., Бойченко С.В. Газ природний, палива та оливи. – Одеса: Астропринт, 2010. – 230 с.