

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

АЛЬТЕРНАТИВНІ МОТОРНІ ПАЛИВА ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ

ПІДРУЧНИК

*Затверджено Вченою радою
КПІ імені Ігоря Сікорського як підручник
для здобувачів освіти за спеціальностями
G 3 — Електрична інженерія,
G 1 — Хімічні технології та інженерія,
G 11 — Машинобудування*

КИЇВ
КПІ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО
2026

*Гриф надано Вченою радою КПІ імені Ігоря Сікорського
(протокол № 11 від 10 листопада 2025 р.)*

Рецензенти:

Целищев О. Б. — доктор технічних наук, професор (Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля);

Гринишин О. Б. — доктор технічних наук, професор (Національний університет «Львівська політехніка»).

Автори:

Бойченко Сергій Валерійович, академік УНГА, д-р техн. наук, проф.;

Пушак Андрій Пилипович, академік УНГА;

Шевченко Олена Борисівна, член-кор. УНГА, канд. техн. наук., доц.;

Григоров Андрій Борисович, д-р техн. наук, проф.;

Шкільнюк Грина Олександрівна, канд. техн. наук;

Яковлева Анна Валеріївна, канд. техн. наук., старший дослідник;

Рібун Вікторія Степанівна, канд. техн. наук;

Топільницький Петро Іванович, академік УНГА, канд. техн. наук., доц.

Відповідальний редактор

Листовицки Л. К., кандидат технічних наук, доцент

Альтернативні моторні палива. Властивості та якість. Підручник для
Б 77 здобувачів освіти за спеціальностями G 3 — Електрична інженерія, G 1 — Хімічні технології та інженерія, G 11 — Машинобудування / за заг. ред. професора С. В. Бойченка. — Київ: «SBA Print», 2026. — 327 с. (ілюстрації)

ISBN 978-617-7594-48-1

У підручнику викладено основи теорії та практики раціонального використання альтернативних моторних палив. Використання альтернативних моторних палив позиціонується як спосіб розширення бази енергоресурсів, зміцнення енергетичної безпеки держави, а також як один із способів зменшення впливу на навколишнє середовище. Створено навчально-методичну базу для набуття студентами знань та умінь щодо раціонального прийняття оптимальних рішень щодо обґрунтування та вибору альтернативного палива у кожному конкретному випадку експлуатації технічних засобів транспорту та об'єктів енергетики. В основу фундаментальних знань покладено хімотологічну концепцію життєвого циклу палива, його якості та взаємозв'язку з експлуатаційними властивостями, а також технічними характеристиками техніки.

Підручник призначений для здобувачів вищої освіти різних рівнів, спеціальність яких стосується тематики раціонального використання альтернативних моторних палив. Окрім того, підручник буде корисним для інженерно-технічних працівників галузей нафтоперероблення та паливозабезпечення, енергетики, енергетичного та галузевого машинобудування, захисту довкілля.

ISBN 978-617-7594-48-1

© С.В. Бойченко, А.П. Пушак, О.Б. Шевченко, А.Б. Григоров,
І.О. Шкільнюк, А.В. Яковлева, В.С. Рібун, П.І. Топільницький, 2026.
© КПІ імені Ігоря Сікорського, 2026.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	7
ВСТУП	9
1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ	12
Завдання для самостійної роботи	31
2. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ РЕФОРМУЛЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ І АВІАЦІЙНИХ БЕНЗИНІВ	32
2.1. Основи технології виробництва, властивості та якість автомобільних бензинів	32
2.2. Основи виробництва та використання спиртових палив	41
2.3. Особливості використання спиртових сумішей в двигунах внутрішнього згорання	47
2.4. Основи технології виробництва авіаційних бензинів	54
2.5. Виробництво авіаційного бензину з відновлюваної сировини	56
2.5.1. Виробництво авіаційного бензину ФТ-синтезом	58
2.5.2. Виробництво авіаційного бензину синтезом MtG	61
2.6. Хімічний склад авіаційних бензинів	63
2.7 Використання оксигенатів в авіаційних бензинах	66
Завдання для самостійної роботи	72
3. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ БІОГЕННИХ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ	74
3.1. Основи технологій одержання біогенних дизельних палив	76
3.1.1. Теоретичні основи технологічного процесу	79
3.1.2. Каталізатори для виробництва біогенних дизельних палив	80
3.1.3. Технологічні установки для одержання біогенних дизельних палив	82
3.1.4. Некаталітичне виробництво біогенних дизельних палив	90
3.2. Властивості та якість біогенних дизельних палив	90
3.3. Практичні рекомендації для раціонального використання біогенних дизельних палив	99
Завдання для самостійної роботи	100

4. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ	101
4.1. Загальні відомості про альтернативні палива для повітряно-реактивних двигунів	103
4.2. Нормативно-технічна база у сфері застосування альтернативних авіаційних палив	104
4.3. Сировина для виробництва альтернативних палив для повітряно-реактивних двигунів	108
4.4. Технологічні процеси та сировина для виробництва альтернативних палив для повітряно-реактивних двигунів	111
4.4.1. Виробництво авіаційного палива ФТ-синтезом	112
4.4.2. Виробництво авіаційного палива гідропереробленням естерів та жирних кислот (HEFA)	113
4.4.3. Виробництво синтетичного ізо-парафінового керосину (фарнезану)	114
4.4.4. Виробництво авіаційного палива переробленням спиртів (Alcohol-to-Jet)	115
4.4.5. Виробництво інших видів альтернативних авіаційних палив	117
4.4.6. Виробництво електропалив (е-палив)	118
4.5. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних ФТ-синтезом	119
4.6. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних гідропереробленням естерів і жирних кислот (HEFA)	121
4.7. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних гідроочищенням ферментованих цукрів (фарнезану)	123
4.8. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних переробленням спиртів	124
4.9. Аналіз властивостей палив для ГТД, одержаних переробленням спиртів з вмістом ароматичних вуглеводнів	126
Завдання для самостійної роботи	128
5. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ МОТОРНИХ ПАЛИВ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ	129
5.1. Основи технології перероблення полімерних твердих побутових відходів у паливо	131

5.2. Вплив швидкості термічної деструкції полімерної сировини на вихід продуктів деструкції.....	134
5.3. Вплив швидкості деструкції полімерної сировини на властивості отриманих продуктів	137
5.4. Якість вузьких паливних фракцій (ВПФ).....	143
5.5. Властивості компаундованого палива	154
5.6. Загальні принципи проєктування виробництва моторних і котельних палив з вторинної полімерної сировини	160
5.7. Технологічна схема перероблення полімерної сировини в компоненти моторних палив	163
5.8. Технологічна схема продукування композиційних авіаційних бензинів з полімерної сировини	168
5.9. Правила безпечної експлуатації установки переробки полімерної сировини в компоненти моторних палив	173
5.10. Схема компаундування моторних палив.....	175
Завдання для самостійної роботи	177
6. МІКРОБІОЛОГІЧНА СТІЙКІСТЬ ТРАДИЦІЙНИХ І АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ.....	179
6.1. Мікробіологічне забруднення моторних палив	181
6.2. Умови розвитку мікробіологічного забруднення в моторних паливах.....	186
6.3 Вплив мікробіологічного забруднення на хімотологічну надійність роботи техніки	196
6.3.1. Вплив мікробіологічного забруднення на якість палив.....	198
6.3.2. Вплив мікробіологічного забруднення палив на роботу техніки. Мікробіологічна корозія	201
6.3.3. Методи виявлення мікробіологічного забруднення палив	205
6.4. Механізм біодеструкції моторних палив	208
6.5. Видовий склад мікроорганізмів-деструкторів	220
6.6. Методи забезпечення мікробіологічної стабільності моторних палив	225
Завдання для самостійної роботи	231
7. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ ГАЗОПОДІБНОГО МОТОРНОГО ПАЛИВА.....	233
7.1. Вуглеводневі газоподібні моторні палива.....	233

7.2. Газоподібне водневе паливо	241
7.3. Біогенне газоподібне паливо (біогаз).....	246
7.3.1. Сировина для виробництва біогазу.....	248
7.3.2. Виробництво біогазу	251
7.3.3. Технологічні особливості процесів анаеробного зброджування ...	255
7.3.4. Конструктивні особливості резервуарів та біогазових установок.....	259
7.3.5. Продукти анаеробного зброджування	261
Завдання для самостійної роботи	266
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	267
ДОДАТОК А	279
ДОДАТОК Б.....	280
ДОДАТОК В.....	281
ДОДАТОК Г.....	282
ДОДАТОК Д.....	283
ДОДАТОК Е.....	284
ДОДАТОК Є.....	285
ДОДАТОК Ж	286
ДОДАТОК З	287
ДОДАТОК И	288
ДОДАТОК І.....	301
ДОДАТОК К	318
ДОДАТОК Л	319
ДОДАТОК М.....	320
ДОДАТОК Н	321
ДОДАТОК О	322
ДОДАТОК П	323

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АБ	—	авіаційний бензин
АМП	—	альтернативне моторне паливо
АСКП	—	авіаційне скраплене паливо
АТФ	—	аденозинтрифосфорна кислота
БДП	—	біодизельне паливо
ВЖК	—	вільні жирні кислоти
ВПФ	—	вузька паливна фракція
ГДК	—	гранично допустима концентрація
ГДФ	—	гуанозинтрифосфат
ГТД	—	газотурбінний двигун
ГТФ	—	гуанозиндифосфат
ДВЗ	—	двигун внутрішнього згорання
ЕЖК	—	естери жирних кислот
ЕТБЕ	—	етилтретбутиловий ефір
ЄС	—	Європейський Союз
ЗПГ	—	зріджений природний газ
ККД	—	коефіцієнт корисної дії
КПГ	—	компримований природний газ
ЛА	—	літальний апарат
ЛБФ	—	легка бензинова фракція
МЕА	—	Міжнародна енергетична асоціація
МЕЖК	—	метилові естери жирних кислот
МТАЕ	—	метилтретаміловий ефір
МТБЕ	—	метилтретбутиловий ефір
НПФ	—	насосно-фільтраційний пункт;
НТП	—	науково-технічний прогрес
ОЧ	—	октанове число
ПА	—	пропан автомобільний
ПАР	—	поверхнево-активні речовини
ПБА	—	пропан-бутан автомобільний

ПВХ	–	полівінілхлорид
ПЕ	–	поліетилен
ПЕВТ	–	поліетилен високого тиску
ПЕНТ	–	поліетилен низького тиску
ПЕТ	–	поліетилентерефталат
ПММ	–	паливно-мастильні матеріали
ПП	–	поліпропілен
ППС	–	паливно-повітряна суміш
ПРД	–	повітряно-реактивний двигун
ПС	–	полістирол
САП (SAF)	–	стале авіаційне паливо (Sustainable Aviation Fuel)
СПГ	–	стиснений природний газ
СНВ	–	стиснений нафтовий газ
ТЕС	–	тетраетилсвинець
ТПВ	–	тверді побутові відходи
ФАД	–	флавінаденіндинуклеотид
ЦТК	–	цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса)
ЦЗЛ	–	централізоване заправлення літака
ЦІ	–	цетановий індекс
ЦЧ	–	цетанове число
ШПФ	–	широка паливна фракція
ЕРА	–	U.S. Environmental Protection Agency (Управління з охорони довкілля США)
HEFA	–	hydroprocessed esters and fatty acids
SIP	–	synthesized isoparaffins
AtJ-SPK	–	alcohol-to-jet synthesized paraffinic kerosene
AtJ-SKA	–	alcohol-to-jet synthesized kerosene with aromatics

ВСТУП

Підручник призначений для здобувачів освітнього ступеня «Магістр» за спеціальностями G 3 – Електрична інженерія, G 1 – Хімічні технології та інженерія, G 11 – Машинобудування, зокрема, які вивчають освітні компоненти за сертифікатними програмами «Інжиніринг та автоматизація водневих енергетичних систем і технологій», «Інжиніринг та автоматизація паливно-енергетичних систем і біоенергетичних технологій», також буде корисним для студентів освітнього ступеня «Бакалавр» за міждисциплінароною освітньою програмою «Енергоощадне обладнання біопаливних та водневих технологій».

Підручник складається з вступу, 7 розділів та 17 додатків. Розділ 1 присвячений загальним питанням виробництва та споживання альтернативних моторних палив у сучасному світі, їх класифікації та основним характеристикам. У Розділі 2 розглянуто технології виробництва альтернативних автомобільних та авіаційних бензинів, а також показники їх якості. У Розділі 3 викладено особливості виробництва та використання біогенних дизельних палив. Розділ 4 присвячений питанням перспектив розроблення та використання альтернативних авіаційних палив та огляду їх основних характеристик. У Розділі 5 висвітлено аспекти перероблення вторинних полімерних матеріалів на альтернативні моторні палива, зокрема, бензини та дизельні палива. У Розділі 6 розглянуто аспекти забезпечення якості альтернативних моторних палив, зокрема, підтримання їх мікробіологічної стійкості на етапах їх життєвого циклу. Розділ 7 присвячений особливостям використання газоподібних палив, зокрема, нафтового та біологічного походження, а також водню у сучасних транспортних засобах. Додатки містять графічний матеріал, що доповнює та поглиблює інформацію викладену у основному змісті, а також практичний матеріал щодо основних показників якості рідких і газоподібних палив та методів їх визначення.

На сучасному рівні використання палива людство ще не вирішило проблему високоєфективного його спалювання з метою отримання максимальної кількості корисної енергії. Раціональне використання моторних палив, енергоефективність, екологічність входять в перелік найважливіших

проблем сучасності. Їх розв'язання значною мірою визначає стабільний розвиток світової економіки і збереження комфортних умов людства.

Використання альтернативних (нетрадиційних, нових, перспективних) джерел енергії (альтернативних моторних палив (АМП)) для транспортних засобів займає провідне місце в науці та практиці. Використання АМП позиціонується як спосіб розширення бази енергоресурсів, а також як один із способів зменшення впливу на навколишнє середовище. У Європейському Союзі (ЄС) прийняли рішення до 2030 р. на 50 % та до 2050 р. на 100 % перевести автотранспорт, працюючий у великих містах на альтернативні види палива.

Суть такого підходу полягає в застосуванні композиційних (змішаних), синтетичних, кріогенних, біогенних і кисеньвмісних палив (оксигенатів) (наприклад спиртів, метилтретбутилового ефіру (МТБЕ), етилтретбутилового ефіру (ЕТБЕ), метилтретамілового ефіру (МТАЕ), природного газу, біогазу та електрики.

Міжнародна енергетична асоціація (МЕА) прогнозує, що до 2030 р. світове виробництво біопалива збільшиться до 150 млн т нафтового еквівалента. Щорічні темпи приросту виробництва складуть 7–9 %. У результаті до 2030 р. частка біопалива в загальному обсязі палива в транспортній сфері світу досягне 4–6 %.

У загальному розумінні альтернативне паливо – це рідке та газоподібне паливо, що є альтернативою відповідним традиційним видам палива та яке виробляється (видобувається) з нетрадиційних джерел і видів енергетичної сировини, згідно з Законом України «Про альтернативні види палив».

Паливо визначається альтернативним, якщо воно:

- повністю виготовлене (видобуте) з нетрадиційних джерел і видів енергетичної сировини або є сумішшю альтернативного та традиційного видів палива в пропорціях, встановлених відповідно до державних стандартів;
- виготовлене (видобуте) з нафтових, газових, нафтогазоконденсатних родовищ непромислового значення, вичерпаних родовищ, з важких сортів нафти тощо і за своїми ознаками відрізняється від вимог до традиційного виду палива.

Важливим також є розуміння визначення біологічних палив. За визначенням Закону України «Про альтернативні види палива» біологічні види палива (біопаливо) – тверде, рідке та газоподібне паливо, виготовлене з біологічно відновлювальної сировини (біомаси), що може використовуватися як паливо або компонент інших видів палива. На сьогодні частка біологічного палива в порівнянні з нафтовим становить: США – 4–5 %, Бразилія – 15 %, Китай 2,5 %, країни ЄС до 3–4 %. У перспективі максимальна частка біопалива може скласти 25–30 %.

Розвиток світового науково-технічного прогресу (НТП), зростання чисельності населення на планеті призвели до значного збільшення енергоспоживання з одного боку, та зменшення сировинних вуглеводневих ресурсів, з іншого. Це сприяло створенню сприятливих умов для розвитку сфери АМП та їх упровадженню на різних видах транспорту, що є окремою складовою енергетичної безпеки країни. Необхідність розроблення та упровадження АМП значно посилюється через погіршення екологічної ситуації у багатьох країнах та посиленням екологічних вимог до відпрацьованих газів транспортних засобів, що є окремою складовою екологічної безпеки країни. Декарбонізація транспорту на сьогодні є пріоритетним вектором економічної та екологічної політики передових країн світу.

Україна має значні можливості переведення транспорту на альтернативні види палива так як для вирішення цього питання вона має високий сировинний енергетичний потенціал. Це різні види сировини рослинного походження, сільськогосподарських, побутових відходів тощо.

Вступ, розділи 1 і 4 підготовлені Бойченком С.В. (КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ), розділ 2 – Яковлевою А.В. (КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ), розділ 3 – Шевченко О.Б. (Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро), розділ 5 – Григоровим А.Б. (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків), розділ 6 – Шкільнюк І.О. (КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ), розділ 7 – Рібун В.С. (АТ «Укрнафта», м. Долина, Івано-Франківська область, Україна) спільно з Топільницьким П.І. (Національний університет «Львівська Політехніка», м. Львів) та Пушаком А.П. (ТОВ «Паливно-альтернативні технології», м. Київ).

Рукопис підготовлено за загальною редакцією професора С. В. Бойченка.

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Споживання двигуном транспортного засобу палива визначається його енергетичною ефективністю, тобто кількістю теплоти, що виділилася під час згорання 1 кг палива. На сьогодні відомим фактом є те, що тільки 12 % енергії, що виділяє паливо під час згорання, витрачається на рух автомобіля. На сьогодні на одного жителя Землі за рік видобувається 10 т природних копалин. З них тільки 1 % (100 кг) є корисними, а інша частина забруднює атмосферу, ґрунт, водойми. Ефективність використання палива можна представити енергетичним балансом рухомого автотранспортного засобу (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Енергетичний баланс автотранспортного засобу

Показник	Частка, %	Показник	Частка, %
Опір каченню	2,4	Система охолодження	42
Опір повітрю	3,2	Відпрацьовані гази	22
Сили інерції	6,4	Тертя в двигуні	13
		Тертя в трансмісії	9
		Привод допоміжного обладнання	2
Разом енергії палива, що спалюється	12	Разом енергії палива, що спалюється	88

Сьогодні найсучасніші бензинові двигуни мають ефективний коефіцієнт корисної дії (ККД) у межах 20–40 %, дизельні – 42–44 %, газові – 38–45 %, газотурбінні – до 50 %.

ККД використання палива у двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ) визначається формулою (1.1):

$$\text{ККД} = (0,55E_1 + 0,45E_2) / Q (0,55 \cdot q_1L_1 + 0,45 \cdot q_2L_2) \cdot 100, \quad (1.1)$$

де E_1 , E_2 – теоретично необхідна кількість енергії відповідно для міського та шосейного режимів; Q – теплота згорання палива; q_1 , q_2 – визначена

витрата палива відповідно для міського та шосейного режимів; L_1, L_2 – пробіг автомобіля у міському та шосейному режимах руху відповідно.

Сучасну паливну ефективність ДВЗ можна описати його енергетичним балансом (рис. 1.1). У ДВЗ під час спалювання палива енергія розподіляється так: *паливо (100 %) = система охолодження ($\approx 30\%$) + сили тертя в двигуні (10%) + відпрацьовані гази ($\approx 22\%$) + (обертання колінчастого вала + привід механізмів = корисна робота $\approx 13\%$) + частина палива, що не згоріла ($\approx 25\%$).*



Рис. 1.1. Узагальнений енергетичний баланс ДВЗ

Рисунок наочно репрезентує низьку паливну ефективність сучасних ДВЗ. Але, у той же час, вищенаведені аргументи свідчать про те, що людство має значний «запас» енергії з точки зору можливості та необхідності удосконалення технічних засобів, що як джерело енергії використовують продукти переробки нафти або суміжні (замінні, альтернативні).

На сучасному етапі розвитку НТП використання АМП позиціонується як спосіб розширення бази енергоресурсів, а також як один із інструментів зменшення техногенного впливу на навколишнє природне середовище. Загальноприйнятою є думка про те, що ідеальним енергоносієм є *водень*. Ідея використання водню як палива для двигунів відома давно.

У 1854 р. запатентований перший поршневий водневий двигун. Отримують водень: у промисловості – взаємодією вуглеводнів (переважно CH_4), що містяться в природному і коксовому газах та в газах нафтопереробки, з водяною парою або за неповного окиснення їх киснем, а також електролізом H_2O з присутністю H_2SO_4 і NaOH ; в лабораторіях – реакцією цинку з розведеною соляною або сірчаною кислотою.

Електроліз води – один з найбільш відомих і добре досліджених методів добування водню. Він забезпечує одержання чистого продукту (99,6–99,9 %) за один технологічний етап. Економіка цього процесу залежить від вартості електричної енергії. У виробничих витратах на одержання водню вартість електричної енергії становить приблизно 85 %. Останнім часом значний інтерес викликає нова технологія комплексного використання сонячної енергії для електролітичного добування водню як акумулятора енергії й енергоносія.

Серед інших видів моторних палив водень має найвищу масову теплоту згорання. Швидкість згорання воднево-повітряної суміші в шість разів перевищує швидкість поширення полум'я бензино-повітряної суміші. Високу дифузійну здатність водню можна розглядати позитивно з погляду забезпечення задовільних умов сумішоутворення в камері згорання двигуна. З іншого боку, водень, маючи таку властивість, схильний до детонаційного згорання суміші, підвищенню пожежо- та вибухонебезпечності системи водневого палива. Істотним недоліком водню є його низька енергосміність (об'ємна теплота згорання). Наприклад, для забезпечення адекватного пробігу автомобіля (100 км) необхідно 16,8 л бензину або 239 л газоподібного водню (зрідженого – 45,5 л). Відзначено, що в режимах максимальної потужності двигуна вміст CO і NO_x у відпрацьованих газах водневого двигуна більший, ніж в аналогічних двигунах, що працюють на бензині.

Незважаючи на низку зазначених недоліків, водень вважається найбільш перспективним паливом для енергетики в цілому, а для транспорту, зокрема.

Переваги водню, наприклад, як альтернативного авіаційного палива полягають у виявленні його таких якісних характеристик:

- рідкий водень легко випаровується і швидко поширюється в об'ємі камери згорання, що сприяє швидкому запуску двигуна;

- незначна енергія і широкі межі запалення воднево-повітряних сумішей сприяють швидкому запуску двигуна за різних температур навколишнього середовища та на різних висотах;

- водень під час згорання створює полум'я з низькою випромінювальною здатністю та згорає без нагароутворення, що дозволяє збільшити ресурс і надійність двигунів;

- водень не містить у своєму складі корозійно-активних домішок (наприклад, сірчистих сполук), тому його корозійна активність мала порівняно з вуглеводневими паливами;

- водневі двигуни практично не забруднюють навколишнє середовище, але властивості водню як криогенної рідини ускладнюють експлуатацію літального апарату (ЛА) через необхідність змін в устаткуванні та технології його обслуговування;

- висока теплопоглинальна здатність рідкого водню, що в 30 разів вища, від гасу, дозволяє використовувати водень у системах охолодження елементів двигуна і ЛА (підвищення ефективності охолодження турбіни двигуна відкриває можливості створення двигунів з більш високою температурою газу перед турбіною та ступенем підвищення тиску в компресорі, що значно знижує питомі витрати палива та збільшує потужність двигуна);

- ефективне згорання на бідних сумішах (при великих надлишках повітря) з рівномірним полем температур на виході з камери згорання призводить до зниження термічних напруг в елементах конструкції; процес спалювання водню протікає з повною відсутністю в продуктах згорання твердих частинок;

- значно менша маса ЛА під час застосування рідкого водню дозволяє зменшити питоме навантаження на крило та розміри крила (стосовно надзвукового ЛА це зменшує інтенсивність впливу звукової хвилі

на поверхню землі. При зниженому навантаженні на крило надзвуковий ЛА, ймовірно, може здійснювати набір висоти із задросельованим двигуном, що повинно знизити шум в районі аеропорту);

- використання водню дозволяє створювати компактні камери згорання з більш рівномірним температурним полем газу на виході з них;
- використання водню характеризується нижчими значеннями температури газу на вході в турбіну внаслідок вищої теплоємності газу, ніж під час роботи газотурбінного двигуна (ГТД) на вуглеводневому паливі.

Порівняльний аналіз (табл. 1.2) деяких показників та розрахункових параметрів показує, що заміна вуглеводневого палива зрідженим воднем знижує масу необхідного палива майже в три рази, а загальну масу літака – в 1/4. Взаємозв'язок деяких властивостей водневого палива та техніко-економічних показників показано в табл. 1.3.

Таблиця 1.2. Показники дозвукового та надзвукового літаків, працюючих на вуглеводневому паливі та водні

Найменування показника	Дозвуковий літак			Надзвуковий літак		
	Вуглеводневе паливо	Водень	Співвідношення, %	Вуглеводневе паливо	Водень	Співвідношення, %
Корисна маса, т	55,5	55,5	0	28,0	28,0	0
Дальність польоту, км	8 000	8 000	0	8 900	8 900	0
Крейсерська швидкість, М	0,86	0,86	0	2,7	2,7	0
Маса літака з паливом, т	350	248	– 29	278,6	190,2	– 32
Запас палива:						
маса, т	121	40,8	– 66	143	51,0	– 64
об'єм, м ³	166,5	620,0	+ 372	190,6	753,3	+ 400

Застосування водню як АМП або домішки до складу традиційного палива має комплексний характер, оскільки на сьогодні вивчаються особливості застосування водню як моторного палива та робочих процесів ДВЗ на водні, а також необхідних конструктивних змін силових установок ЛА. Крім того, виникає необхідність у розробленні ефективних систем, способів і пристроїв для збереження водню на борту транспортного засобу,

процесів і методів заправлення воднем, створенні мереж водневих заправних станцій та налагодженні їх обслуговування та забезпечення воднем, а також гарантованої безпеки руху й обслуговування транспортного засобу. Тобто комплексної інфраструктури виробництва, акумулювання, зберігання, систем заправлення, контролю якості, безпеки та технічного сервісного обслуговування ЛА.

Таблиця 1.3. Властивості і техніко-економічні показники використання водню як моторного палива

Властивість	Характеристика
Висока теплота згорання	Зменшення в 2,8 рази питомої витрати водню порівняно з вуглеводневим паливом
Висока питома теплоємність	Краще охолодження гарячих частин двигуна, що, в свою чергу, зменшує питому витрату палива на 15–20 %
Низька густина	Збільшення в 3,78 рази об'єму паливних баків
Низька температура зрідженого водню	Складна система ізоляції та герметичності ємкостей і технології заправлення

Великий інтерес як АМП для ДВЗ представляють *спирти*, що характеризуються більш стійким згоранням, більшою теплотою згорання та високою детонаційною стійкістю (октанове число 90–99 од.) і відсутністю необхідності значних конструктивних удосконалень двигуна для роботи на спирті. Але недоліком усіх кисеньвмісних палив є те, що кисень не має енергетичної цінності, тому зменшує їх енергоємність. Наприклад, половиною молекулярної маси метанолу є кисень, отже, енергоємність метанолу – це близько 0,5 енергоємності бензину (1,6 л метанолу необхідно для проходження адекватної відстані на 1 л бензину). Крім того, спирти – це корозійно-агресивні палива. Для створення технологічних ліній виробництва спиртів необхідні величезні капіталовкладення. Вартість метанолу, отриманого з природного газу, бурого та кам'яного вугілля, перевищує еквівалентну вартість бензину в 1,1, 1,8 і 2,5 рази відповідно. З погляду екологічних властивостей метанолу під час його згорання виділяється більше реакційноздатних альдегідів, недогорілих вуглеводнів порівняно з бензином. Важливою проблемою є висока токсичність метанолу під час зберігання. Тому метанол і етанол розглядається як додаток до нафтового палива, що

поліпшує його експлуатаційні властивості та деякою мірою розширює ресурси нафтових палив. В Україні застосовуються моторні сумішеві автомобільні бензини, виробництво та якість яких регламентовано ГСТУ 320.00149943.015-2000 «Бензини моторні сумішеві. Технічні умови». Виготовлення такого бензину засновано на застосуванні базових компонентів та високооктанової кисневмісної домішки, що виробляється згідно з ТУ У 30183376.001-2000 «Високооктанова кисневмісна добавка. Технічні умови».

Перспективними для використання як індивідуальне паливо та високооктановий додаток є МТБЕ, ЕТБЕ, МТАЕ. У загальному розумінні сумішеві (композиційні) палива у світі прийнято називати *реформульованими*, тобто зі зміненою формулою. Найбільшого поширення отримали в США реформульовані бензини. Реформульовані бензини (RFG) – це суміш бензину, що горить чистіше, ніж звичайний бензин. Використання цього палива зменшує викиди летких органічних сполук (ЛОС), оксиду вуглецю (CO) і оксидів азоту (NO_x), що є забруднювачами, що утворюють озон. RFG також зменшує викиди деяких токсичних забруднюючих речовин. Близько 25 % бензину, що реалізовується в США, є реформульованим.

Зміна формули, наприклад, бензину покликана, у першу, чергу поліпшити його екологічні властивості. Це досягається виключенням зі складу бензину високооктанового додатку – тетраетилсвинцю (ТЕС) та заміна на інші компоненти. Наприклад, заміна ТЕС на оксигенати у складі бензину – це змінена його формула та поліпшені екологічні властивості. Оксигенати призначені для збільшення вмісту кисню у складі паливі. Підвищення рівня кисню призводить до більш повного згорання та зменшення викидів CO, що допомагає зменшити утворення шкідливого озону в атмосфері. Основні оксигенати, що використовуються, включають МТБЕ, ЕТБЕ, МТАЕ (також може використовуватись у складі дизельного палива), етанол. Етанол у модифікованому бензині (RFG) підвищує його октанове число (ОЧ). Бензин з низьким ОЧ може спалахнути за нижчої температури, ніж високооктановий. Отже, бензин з вищим ОЧ запобігає samozайманню паливно-повітряної суміші (ППС).

Альтернативою дизельним паливам можуть стати естери жирних кислот (ЕЖК) рослинних олій, зокрема, пальмової, соєвої, кукурудзяної, соняшникової, кокосової, арахісової, бавовняної, ріпакової, рижієвої та соргової. Виробництво рослинних олій у світі сягає 200 млн т за рік. За даними експертів і аналітиків Foreign Agricultural Service/USDA, у 2021–2022 рр. світове виробництво всіх видів рослинних олій досягло 210 млн т (рис. 1.2). Загалом, за підсумками останнього десятиліття, світове виробництво олій збільшилося на половину, або в середньому на 6,5 млн т/р. Найбільше споживається пальмової, соєвої та ріпакової олій.

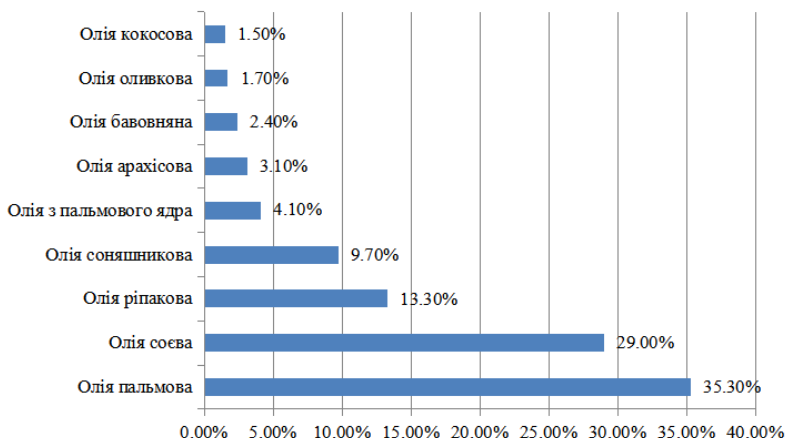


Рис. 1.2. Світове споживання рослинних олій у 2021 р. (за даними Oilseeds: World Markets and Trade. November 2021. Foreign Agricultural Service/USDA)

Додавання до складу традиційного дизельного палива до 30 % модифікованої рослинної олії не викликає змін параметрів двигуна та питомої витрати палива. Цетанове число (ЦЧ) дизельного палива знаходиться в межах 40–50 од., пальмової олії – 38–40 од., арахісової – 39–41 од., соєвої – 36–39 од. Ще у 1992 р. французька компанія «Рено» випробувала новий автомобільний двигун, що працює на рослинній олії з ріпаку. Такі роботи на сьогодні виконуються багатьма вченими провідних конструкторських бюро Німеччини (наприклад, Mercedes Bentz), США, Японії та інших автомобільних концернів Європи та світу.

Біогенне паливо (*біопаливо*) має дві основні переваги:

- відноситься до поновлювальних ресурсів;
- у процесі фотосинтезу рослин відбувається поглинання вуглекислого газу, що виділяється при його спалюванні.

Узагальнено біогенне (біопаливо) – це паливо, що виробляється за допомогою сучасних технологічних процесів із біомаси, на відміну від інших природних ресурсів, таких як нафта й вугілля, вироблених в результаті дуже повільних геологічних процесів.

До біогенного палива за агрегатним станом відносяться: рідке, газоподібне і тверде штучне паливо, одержані в результаті перероблення біологічної маси й органічних відходів комунально-побутового господарства та промислового виробництва різними термічними та біологічними способами (спалювання, піроліз, газифікація, гідрогенізація, ферментація, зрідження, біофотоліз, біоконверсія і т. ін.).

Залежно від агрегатного стану, узагальнено прийнято розрізняти три види біогенного палива:

- рідке – біоетанол і біодизель, диметилловий ефір, біометанол;
- тверде – дрова, дерев'яні гранули і пелети;
- газоподібне – біогаз, біометан і біоводень, одержувані як результат процесу природного розкладання різних органічних речовин – метанового бродіння.

На сьогодні у світі залежно від вихідного сировинного матеріалу, що використовується для виробництва, біологічне паливо прийнято систематизувати на кілька поколінь:

- *перше покоління* – його отримують, використовуючи традиційні технології з рослинних і тваринних жирів, а також крохмалю і цукру. Здебільшого джерела сировини відносяться до продуктової групи. Це викликало критику у світі так як виробництво біопалива зменшує кількість продуктів, викликає зростання їх вартості і впливає на продовольчу безпеку;

- *друге покоління* – для його виробництва використовується біомаса, що складається з нехарчових або залишкових частин рослин:

лушпиння, листя, стебла, а також деревна стружка, м'якоть овочів і фруктів, що залишається після віджимання соку, тощо. Сучасні технології дозволяють отримати корисну сировину з волокнистої або деревної біомаси, в яких міститься лігнін або цукор, з яких отримують біопаливо. Сировиною для такого біопалива є лігноцелюлозні сполуки – органічні відходи, що залишаються після виділення придатної для використання у харчовій промисловості сировини. Використання біомаси для цього біопалива спрямовано на скорочення кількості використаної землі, придатної для сільського господарства. Рослини – джерела сировини другого покоління:

а) *рижій (Camelina sativa)* – рослина, що росте в ротачії з пшеницею та іншими зерновими культурами. Вміст олії в ній складає від 25 до 46 % залежно від виду;

б) *ятрофа (Jatropha curcas)* – рослина, що росте в посушливих ґрунтах. Вміст олії в ній складає від 27 до 40 % залежно від виду;

в) *туніка (Ciona intestinalis)* – багатий на целюлозу потік відходів, який є перспективною сировиною для виробництва біоетанолу.

Швидкий піроліз дозволяє перетворити біомасу в рідину, що легше і дешевше транспортувати, зберігати і використовувати. З рідини можна виготовляти автомобільне паливо або паливо для електростанцій.

За оцінками Німецького Енергетичного Агентства (Deutsche Energie-Agentur GmbH) при існуючих технологіях виробництво палив піролізом біомаси може покрити 20 % потреб Німеччини в автомобільному моторному паливі. До 2030 р., з розвитком технологій, піроліз біомаси може забезпечити 35 % від споживання моторного палива для автомобілів. Собівартість виробництва складе менше € 0,80 за літр палива.

Основні недоліки сировини другого покоління – задіяні земельні ресурси та відносно невисока віддача з одиниці площі.

– *третє покоління* – перспективна технологія, що дозволяє отримувати дешеве біопаливо переробленням водоростей (рис. 1.3).

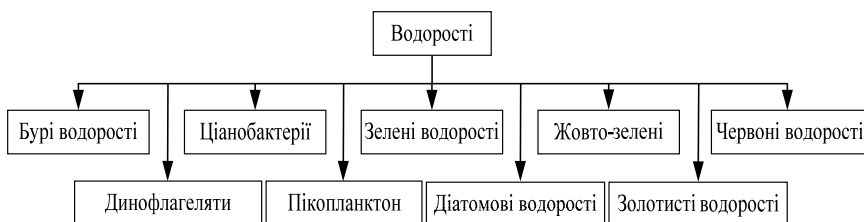


Рис. 1.3. Основні види мікроорганізмів

Водорості – високопродуктивна і водночас дешева сировина. З одного гектара водоростей можна отримати в 30 разів більше енергії, ніж з гектара сої. Проблемним є питання відведення площ, на яких будуть вирощуватись водорості у промислових масштабах. Але, крім вирощування водоростей у відкритих ставках існують технології вирощування водоростей в малих біореакторах, розташованих поблизу електростанцій. Скидне тепло теплоелектростанцій здатне покрити до 77 % потреб у теплі, необхідного для вирощування водоростей. Але для широкого упровадження таких біопалив ще залишається актуальними багато проблем.

Наприклад, водорості потребують високої температури, для їх культивування добре підходить пустельний клімат, але також потрібна певна температурна регуляція під час нічних перепадів температур тощо.

– *четверте покоління* – генетично модифіковані водорості, генетично оптимізовані ціанобактерії, що успішно виробляють біостанол, біобутанол, біоізобутанол і модифіковані жирні кислоти.

Класифікація біопалива наочно зображена на рис. 1.4.

Зростаючу тенденцію використання біопалив ілюструє рис. 1.5. А систематизація видів біомаси для виробництва біопалив представлена на рис. 1.6. Узагальнена класифікація АМП наведена у додатку А.

Усі АМП за походженням систематизують на 3 групи:

1. Синтетичні палива.
2. Нафтові палива з добавками спиртів або естерів.
3. Ненафтові палива (скраплений та стиснений природний газ, зріджені пропан-бутани, диметилловий ефір, водень).

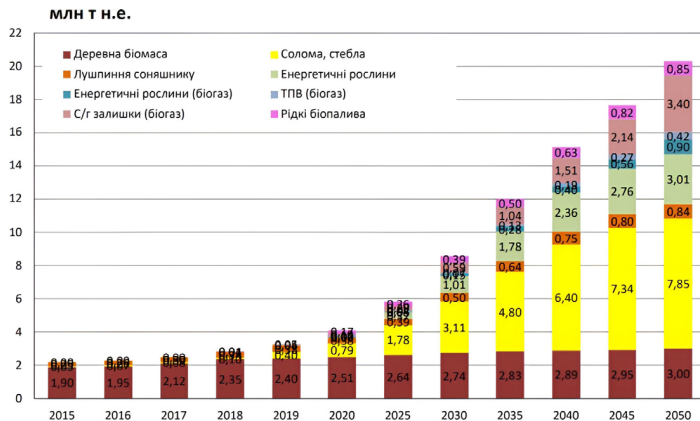


Рис. 1.5. Прогноз використання біопалив в Україні до 2050 р. за видами отриманого енергоносія, млн т н.е.

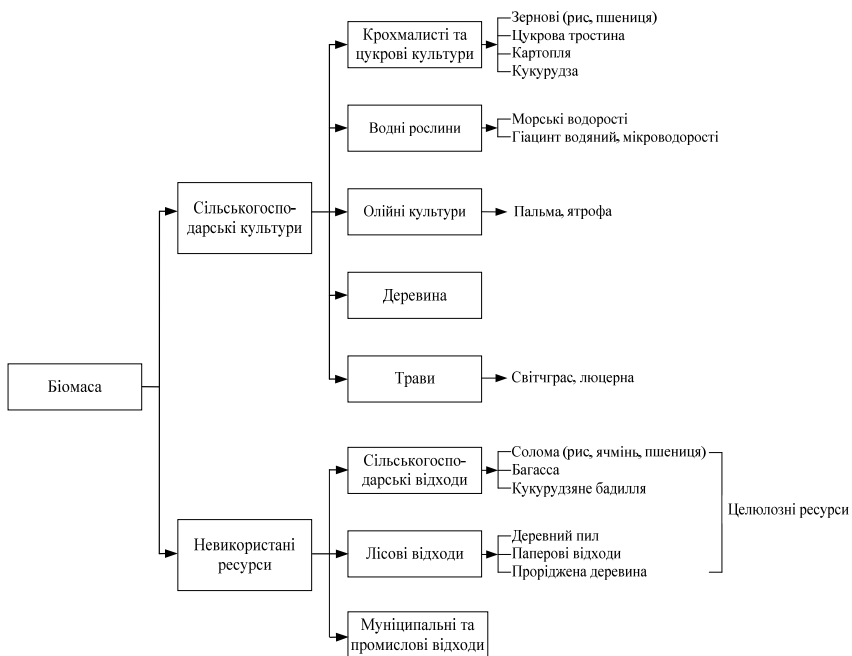


Рис. 1.6. Класифікація біомаси відновлюваної сировини для виробництва біопалив

Види сировинних ресурсів і загальні технологічні варіанти отримання окремих АМП наведено у додатку Б.

Використання АМП першої групи не потребує переобладнання двигуна та зміни інфраструктури паливоспоживання. Використання АМП другої групи потребує незначної зміни інфраструктури паливоспоживання. А використання АМП третьої групи потребує переобладнання двигуна, установки балону на борту транспортного засобу та значної зміни інфраструктури паливоспоживання.

За фізико-хімічними властивостями та умовами зберігання на борту транспортного засобу АМП поділяють на три групи (рис. 1.7).

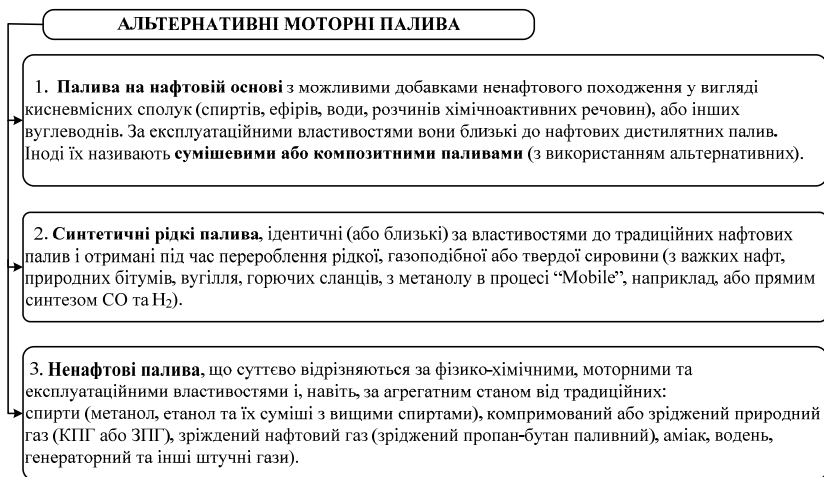


Рис. 1.7. Класифікація АМП за фізико-хімічними властивостями

Це технології майбутнього, що охоплюють використання генної інженерії та синтетичної біології для покращення бажаних властивостей організмів, що використовуються у виробництві біопалива. Експериментальним підходом тут є виробництво *електробіопалива*, де гібридні системи використовують відновлювану електроенергію та джерела вуглецю безпосередньо для виробництва біопалива. На сьогодні встановлено, що тільки в результаті переробки відходів сільського

господарства і деяких галузей промисловості в біологічний газ (*біогаз*) можна додатково одержати 10 % і більше виробленої в світі енергії.

Біогаз являє собою суміш таких газів: метану – 55–65 %, вуглецевого газу – 35–45 %, домішок азоту, водню, кисню і сірководню. Він утворюється під час розкладання відходів (гною, соломи, зерна, відходів лісосік), мулу та органічних побутових відходів целюлозними анаеробними організмами за участі бактерій метанового бродіння. Під час розкладання 1 т органічної речовини утворюється від 250 до 500–600 м³ біогазу.

Практичний досвід свідчить, що одним із перспективних напрямів вирішення проблеми розширення бази енергоресурсів для транспортних засобів є застосування газоподібного палива (природний, стиснутий, зріджений, генераторний, коксовий, сланцевий та біогази) як джерела енергії або антидетонаційної «легувальної» домішки для ДВЗ і силових установок ЛА (рис. 1.8, додаток В). В Україні існують великі невикористані запаси метану. Сьогодні в локальному використанні – це вже реальність. У Німеччині на зріджений газ переведено понад 800 тис. автомобілів, в Канаді – 500 тис., у Франції – понад 300 тис. У США, Італії, Франції, Польщі діють державні програми переобладнання транспортних засобів на газоподібне паливо (додаток Г).

Для використання газоподібного палива в авіації найбільш раціональною є суміш насичених вуглеводнів, здебільшого від пропану (C₃H₈) до гексану (C₆H₁₄). Паливо такого складу отримало умовну назву – авіаційне сконденсоване паливо (АСКП). Наприклад, частка пропану у складі авіаційного сконденсованого палива може складати 14 %, ізобутану – 11 %, бутану – 27 %, ізопентану – 15 %, пентану – 22 %, гексану – 11 %.

До подібного палива найпростіше пристосувати існуючу техніку. АСКП і паливо для ГТД взаємно змішуються в будь-яких співвідношеннях. АСКП – екологічно чистіше та менш корозійно-активне паливо: у ньому практично відсутні сірчисті сполуки, смоли, асфальтени та інші шкідливі речовини, що присутні у паливах для ГТД. Основні властивості АСКП регламентовані вимогами ТУ 39-1547-91 та представлені в табл. 1.4.

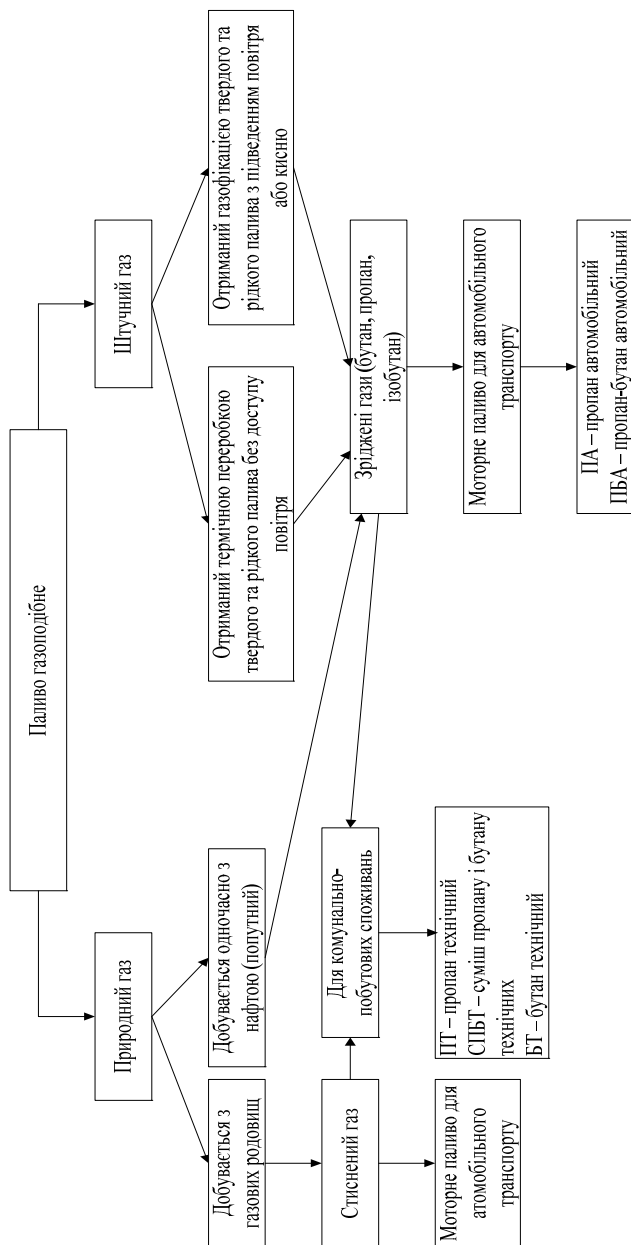


Рис. 1.8. Узагальнений асортимент сучасних газоподібних палив

**Таблиця 1.4. Основні фізико-хімічні показники
авіаційного сконденсованого палива**

Найменування показника	Нормативне значення за технічними умовами
Вміст пропану, мас. %	7,2–14
Тиск насиченої пари абсолютний за температури 45 °С, МПа, не менше	0,5
Густина за температури 20 °С, кг/м ³ , не менше	585
Теплота згорання (нижча), кДж/кг, не менше	45200
Масова частка сірчистих сполук у перерахунку на сірку, %, не більше	0,002
Вміст вільної води, %	Відсутність
Вміст лугу, %	Відсутність
Вміст механічних домішок, %	Відсутність

Хімотологічною науково-педагогічною школою було розроблено новий вид АМП для ДВЗ – газорідинне паливо, що представляє собою молекулярний розчин газу в низькоякісному бензині (з низьким значенням ОЧ).

Виходячи з досвіду експлуатації газорідинного (бінарного) палива на автомобілях, можна спрогнозувати перспективне його застосування в адміністративній авіації, сільськогосподарських ЛА, ЛА бізнес-класу.

Як альтернативне паливо для транспортних засобів може бути використана електрика. Електромобілі мають високу енергетичну ефективність (70 %) і в той же час характеризуються низькою енергоємністю батарей (1/300–1/50 енергоємності бензину або дизельного палива). На сьогодні використання електромобілів і гібридних транспортних засобів є реальністю та продукуються у великих масштабах як автомобільної промисловістю, так і авіаційними корпораціями у світі. Кожен вид палива має свої переваги та недоліки в порівнянні зі звичайним нафтовим паливом (табл. 1.5). Так, аналіз табл. 1.5 свідчить, що витрати на одержання автомобільного газового палива й експлуатація на ньому автотранспорту на сьогоднішній день найбільш доцільна, тому що на 30–35 % дешевше.

**Таблиця 1.5. Економічні показники альтернативних видів палив
для бензинових двигунів**

Вид палива		Витрати на виробництво, %	Вартість одиниці пробігу, %
Бензин нафтовий		100	100
Етанол		120	170
Метанол		110	120
Бутанол		130	175
Газ:	зріджений вуглеводородний (нафтовий)	50–60	70–75
	стиснений вуглеводородний (нафтовий)	60–70	75–80
	стиснений природний	70–80	85–90
Електроенергія:	від розетки (акумуляторна батарея)	70	110–130
	від сонця	165	190–200
	від паливних елементів	185	185–190
Бензин синтетичний		160	120

У табл. 1.6 представлена порівняльна споживча характеристика альтернативних видів палив для бензинових двигунів. Аналіз табл. 1.6 свідчить, що автомобілі, що використовують стиснений природний газ (СПГ), і електромобілі істотно поступаються іншим по запасу ходу й часу заправлення. Заправлення бензином, СПГ, зрідженим природним газом (ЗПГ) і стисненим нафтовим газом (СНГ) (пропаном) вимагає приблизно однакового часу. Усі автомобілі, що використовують газоподібні види палива, більш економічні, ніж бензинові. Витрата енергії електромобілями більше низька, однак ця величина відноситься до швидкості до 50 км/г.

Таблиця 1.6. Споживчі властивості альтернативних видів моторних палив

Вид палива		Маса автомобіля, кг/люд	Запас ходу, км	Швидкість, км/год	Витрата енергії, кВт·год/км	Час заправки, хв
Бензин нафтовий		1 600/6 люд	550	90	1,07	5
Газ:	Зріджений природний газ (ЗПГ)	1 600/6 люд	550	90	0,89	5
	Стиснений природний газ (СПГ)	1 700/6 люд	170	90	0,91	5–10
	Зріджений нафтовий газ (ЗНГ)	1 600/6 люд	550	90	0,91	5
Електроенергія		1 800/4 люд	70	40–50	0,47	8–12

У той же пропан, бутан, що входять до складу нафтових газів, є кошовною сировиною для хімічної промисловості, що обмежує широкі перспективи їх застосування на автомобільному транспорті.

Тому з газоподібних палив найбільші перспективи використання, наприклад, під час експлуатації автомобільного транспорту мають вуглеводневий й природний газ, як у компримованому (стисненому) так і зрідженому стані. Розрахункове ОЧ становить не менше 105 од. При цьому стиснений газ раціонально використовувати для вантажних автомобілів і автобусів, а зріджений – для легкових. На сьогодні у світі на цьому виді моторного палива вже експлуатується понад 4,5 млн автомобілів.

Для раціонального прийняття рішення щодо використання того чи іншого АМП для тієї чи іншої техніки необхідно застосовувати хімотологічний (системний) підхід, враховуючи як мінімум 4 критерії з подальшим екологічним і техніко-економічним обґрунтуванням (рис. 1.9).



Рис. 1.9. Систематизація факторів для раціонального використання конкретного АМП

Завдання для самостійної роботи

1. Охарактеризуйте енергетичний баланс ДВЗ. Наведіть формулу розрахунку ККД використання моторного палива у ДВЗ.
2. Наведіть та охарактеризуйте поняття «альтернативні моторні палива».
3. Що таке реформульване палива? Наведіть приклади.
4. Охарактеризуйте вплив окисневмісних сполук на експлуатаційні властивості бензинів.
5. Охарактеризуйте оксигенати як АМП. Якими показниками вони характеризуються?
6. Опишіть та охарактеризуйте біогенні моторні палива. Які відмінні властивості притаманні цим паливам?
7. Наведіть класифікацію біогенних палив. Коротко охарактеризуйте кожне покоління.
8. Охарактеризуйте класифікацію АМП за фізико-хімічними властивостями.
9. Наведіть та охарактеризуйте систематизацію біомаси (біосировини) для виробництва біопалива.
10. Охарактеризуйте класифікацію газоподібного традиційного та альтернативного палива.
11. Охарактеризуйте сировинні ресурси для виробництва АМП.
12. У чому полягають економічні показники використання АМП? Проведіть порівняльний аналіз і наведіть приклади.
13. Охарактеризуйте порівняльні споживчі властивості АМП.
14. Наведіть приклади та охарактеризуйте технологічні принципи отримання АМП з газу.
15. Наведіть приклади та охарактеризуйте технологічні принципи отримання АМП з вугілля.
16. Охарактеризуйте фактори раціонального вибору виду АМП для конкретної техніки.
17. Що таке синтез-газ? Охарактеризуйте конвертовані синтез-палива, наприклад, через перероблення сланців.

2. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ РЕФОРМУЛЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ І АВІАЦІЙНИХ БЕНЗИНІВ

Бензини (від франц. *benzine*) – один з основних видів палива для двигунів сучасної техніки. Близько половини світових обсягів споживання моторних палив припадає на бензин, що слугує джерелом енергії для ДВЗ, у яких робоча суміш займається від іскри.

2.1. Основи технології виробництва, властивості та якість автомобільних бензинів

Автомобільні бензини – це суміш бензинових фракцій різних технологічних процесів переробки нафти – прямої перегонки, термічного крекінгу, каталітичного крекінгу, каталітичного реформінгу, гідрокрекінгу – базових бензинів, а також продуктів ізомеризації, алкілування, ароматизації з додаванням індивідуальних високооктанових вуглеводневих компонентів і присадок, що поліпшують окремі експлуатаційні властивості.

Сучасні авіаційні й автомобільні бензини продукують змішуванням (компаундуванням) різних компонентів, якість і вміст яких залежить від марки бензину та від загального балансу продуктів, що продукуються на заводі (додаток Д).

Відповідність бензину техніко-економічним вимогам визначається його *експлуатаційними властивостями*. Під експлуатаційними властивостями розуміють об'єктивні особливості бензину, що виявляються під час його виробництва, зберігання, транспортування і застосування.

Якість бензину, тобто його експлуатаційні властивості, визначається низкою фізико-хімічних показників.

Найбільш важливими фізико-хімічними й експлуатаційними властивостями бензинів є: детонаційна стійкість і ОЧ; випаровуваність, пускові властивості, швидкість прогрівання, приємність двигуна і фракційний склад, тиск насиченої пари; стабільність; прокачуваність, корозійна активність.

Усі фізико-хімічні показники можуть значно змінюватися залежно від природи нафти, способу її переробки, очищення бензину та від асортименту і властивостей доданих присадок. Для того щоб бензини, одержані з різної нафти на різних заводах, мали однакові експлуатаційні властивості, у технічних умовах, нормативних документах кожному фізико-хімічному показнику встановлені кількісні значення, що визначаються стандартизованими методами, що гарантують зіставлення результатів досліджень, отриманих у різних лабораторіях (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Узагальнені вимоги до фізико-хімічних показників бензинів

Найменування показника	Взаємозв'язок з експлуатаційними властивостями	Нормовані вимоги
1	2	3
Фракційний склад	Випаровуваність, здатність до сумішеутворення та пускові властивості, утворення нагару та відкладень, втрати під час зберігання	Нормується мінімальне або максимальне значення окремих точок перегонки
Тиск насиченої пари	Випаровуваність, здатність до сумішеутворення та пускові властивості, втрати під час зберігання, утворення парових пробок	Обмежується максимальне значення або вказуються межі
Густина	Наявність легких та важких фракцій, а також ароматичних вуглеводнів	Або не нормується і визначається для розрахунків, або нормується максимальне та мінімальне значення
Вміст фактичних смол	Схильність до утворення відкладень та осадів	Обмежується максимальне значення (окремо на місці виробництва та на місці застосування)
Вміст механічних домішок	Фільтрованість. Схильність до нагароутворення	Обмежується максимальне значення або передбачається відсутність
Вміст сірки	Корозійні властивості продуктів згорання. Руйнування каталізаторів допалювання відпрацьованих газів. Забруднення навколишнього середовища	Обмежується максимальне значення
Вміст меркаптанової сірки	Корозійні властивості	Обмежується максимальне значення
Захисні властивості стосовно сталі та міді	Сумісність з конструкційними матеріалами	Обмежується максимальний ступінь корозії

1	2	3
Вплив на гуму	Сумісність з ущільнювальними матеріалами	Норми не встановлені. Результати порівнюються з еталоном
Вміст ароматичних та олефінових вуглеводнів	Повнота згорання, що впливає на забруднення навколишнього середовища, схильність до нагароутворення	Повинне бути не більше величини заданої для бензину даної категорії
Вміст бензолу	Токсичність бензину та продуктів його згорання	Обмежується максимальне значення
Вміст кисню	Мийні властивості	Обмежується максимальне значення
Вміст оксигенатів	Мийні характеристики, необхідність регулювання паливної апаратури	Обмежуються максимальні значення для кожної сполуки окремо з метою, щоб вміст кисню в бензині був не більше 2,7 %
Індукційний період	Схильність до радикально-ланцюгового окиснення з утворенням смолистих продуктів та осадів	Обмежується мінімальне значення
Октанове число	Здатність до бездетонаційного горіння	Повинне відповідати вимогам двигуна. Більш економічні двигуни з високим ступенем стискування вимагають більш високого значення ОЧ
Сортність (для авіаційних бензинів)	Здатність до бездетонаційного горіння на багатій суміші	Повинна відповідати вимогам двигуна та режиму його роботи
Схильність до утворення відкладень	Утворення відкладень у камері згорання і на впускному клапані	Повинна бути не більше встановленої величини

Відповідність бензину тій чи іншій техніко-експлуатаційній вимозі характеризується не одним, а декількома фізико-хімічними показниками його якості, і, навпаки, деколи від одного й того самого фізико-хімічного показника залежить відповідність бензину декільком вимогам.

Надійність, ресурс і економічність роботи поршневого двигуна можна забезпечити бензином, що відповідає такими технічним вимогам:

- для виробництва повинен бути широкий сировинний ресурс;
- оптимальна випаровуваність для створення однорідної паливо-повітряної (горючої) суміші та забезпечення пускових властивостей;

- задовільна детонаційна стійкість на усіх режимах роботи;
- висока хімічна і фізична стабільність для збереження його властивостей під час зберігання, транспортування і використання;
- достатні захисні властивості та сумісність із конструкційними матеріалами;
- відсутність механічних домішок і води та безперебійна подача по системі живлення двигуна в усіх умовах експлуатації;
- високі екологічні властивості.

Загальним підходом до ідентифікації традиційних і альтернативних моторних палив є умовна їх систематизація на три групи. До першої групи відносять сумішеві палива, що містять нафтові палива з добавками ненафтового походження (кисневмісні компоненти (оксигенати)). Сумішеві палива за експлуатаційними властивостями, як правило, близькі до традиційних нафтових палив. Друга група включає синтетичні рідкі палива, що наближаються за властивостями до традиційних нафтових палив. Ці палива одержують під час перероблення твердих, рідких і газоподібних корисних копалин (вугілля, сланців, природного газу і газового конденсату) (додатки Е, Є). Третю групу складають палива альтернативного походження (спирти, етери, газоподібні палива), що істотно відрізняються за фізико-хімічними властивостями від традиційних моторних палив. Найбільш перспективними альтернативними видами палива для автомобільного та інших видів транспорту на сьогодні є: біоетанол, біодизельне паливо та біометанол.

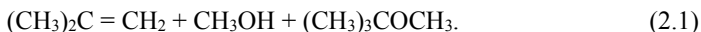
Кисневмісні компоненти (оксигенати). До них належать спирти, ефіри та їх суміші. Оксигенати мають високу детонаційну стійкість і знижують токсичність відпрацьованих газів автомобіля. Оксигенати можна отримувати з газів, вугілля, сланців, деяких відходів органічного походження.

Метилтретбутиловий ефір є найбільш поширеним компонентом. МТБЕ – безбарвна рідина з різким запахом, має відносно низьку температуру кипіння (55 °C) і підвищений ТНП, що обмежує його застосування в літній період у зв'язку з вимогами до випаровування. Під час виробництва

високооктанових бензинів іноді додають МТБЕ в суміші з третбутанолом, що названо *фетеролом*. Ці компоненти підвищують повноту згорання бензину та рівномірність розподілу детонаційної стійкості по фракціях. МТБЕ знижує теплоту згорання бензину й підвищує агресивність до гуми.

МТБЕ має високу детонаційну стійкість. ОЧ змішування його змінюються від 115 до 135 за ДМ і від 98 до 110 – за ММ. МТБЕ не чинить негативної дії на організм людини. Додавання до бензину знижує вміст оксиду вуглецю, вуглеводнів і поліциклічних ароматичних сполук у відпрацьованих газах. Незначно збільшується витрата бензину внаслідок більш низької, ніж у вуглеводнів, теплоти згорання (35 200 кДж/кг). Однак під час експлуатації автомобіля в міських умовах економічність двигуна не знижується, а підвищується на 3–5 % внаслідок зниження нерівномірності розподілу детонаційної стійкості бензину по фракціях.

Виробництво МТБЕ ґрунтується на взаємодії ізобутену з метанолом:



За кордоном МТБЕ добувають з метанолу, що виробляється з природного газу й ізобутену на установках крекінгу або піролізу НІЗ. Бутанову фракцію вуглеводнів виділяють з широкої фракції легких вуглеводнів, проводять реакцію ізомеризації *n*-бутану в ізобутан з наступним дегідруванням його в ізобутен. Світова ціна на МТБЕ приблизно вдвічі вища за ціну високоякісного автомобільного бензину.

Серед інших ефірів компонентами до автомобільного бензину є: ЕТБЕ, третамілметиловий ефір (ТАМЕ), прості метилові ефіри, отримані з хімічно активних олефінів C_3 і C_7 , наявні в бензині каталітичного крекінгу (табл. 2.2).

ЕТБЕ. За антидетонаційною властивістю ЕТБЕ перевищує відомі діалкілові ефіри, у тому числі й МТБЕ. Попередні дослідження ЕТБЕ показали, що він дає змогу збільшити ОЧ бензину на 3–10, а за компаундування бензину з ЕТБЕ характеризується нижчим значенням тиску насиченої пари, ніж у випадку змішування з МТБЕ.

**Таблиця 2.2. Характеристика простих ефірів C₅–C₈, придатних
як компоненти бензинів**

Найменування показника	МТБЕ	ЕТБЕ	ТАМЕ	Метилові ефіри з олефінів C ₆ –C ₇
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	746	746	775	–
ОЧ (ДМ)	120	120	110	–
ОЧ (ММ)	100	104	94	–
ОЧ дорожнє (ДМ)	110	112	102	85–95
Температура кипіння, °С	55	73	86	100
Масова частка кисню, %	18,2	15,7	15,7	12,3–13,8
Тиск насичені пари, кПа	41,1–61,2	21,7–34,5	6,9–13,8	6,9

ТАМЕ. Змішується з традиційними компонентами бензинового складу в будь-яких співвідношеннях, але він відрізняється від МТБЕ нижчими значеннями ОЧ і тиску насиченої пари.

Діізопропіловий ефір (ДІПЕ). Виробляється прямою гідратацією пропілену або як побічний продукт під час виробництва ізопропілового спирту. На базі ефіру розроблено високооктановий кисневмісний дододаток до автомобільних бензинів, що дає змогу не лише підвищувати детонаційну стійкість, але й підвищувати їх мийні властивості. Як оксигенати випробовувалась суміш із 48 % метилового та 52 % третбутилового спирту під назвою «Ксінол» і побічна фракція під час виробництва ізопропілового спирту – ДІПЕ. Наявність у бензині 2 % кисню у вигляді «Оксінолу» або МТБЕ майже не впливає на потужність і економічність двигуна. За вмісту 2,7 % кисню у вигляді технічного ДІПЕ збільшується масова витрата палива через зниження теплоти згорання. Вміст СО у відпрацьованих газах знижується від 30 до 50 %. Значно менше оксигенати впливають на викид вуглеводнів та NO_x. До складу модифікованого бензину як екологічно перспективного обов'язково вводиться від 2,0 до 2,7 % кисневмісних сполук.

Метиловий спирт CH₃OH. Характеризується високою детонаційною стійкістю, задовільною випаровуваністю; утворює мало нагару й менш токсичні продукти згорання порівняно з бензином. Висока теплота випаровування метилового спирту знижує температуру горючої суміші в такті пуску, підвищує коефіцієнт наповнення і потужність двигуна.

Двигуни на метиловому спирті викидають у 3–5 разів більше формальдегіду порівняно з бензиновим двигуном. Метиловий спирт сьогодні дорожче за бензин, його рекомендують використовувати насамперед як компонент до бензину, а не в чистому вигляді. Випробування бензометанольних сумішей тривають і поки показали «недоцільність» їх використання на автотранспорті через розшаровування сумішей під час зберігання, підвищену корозійну активність та погіршення пускових властивостей в холодну пору року.

Етиловий спирт C_2H_5OH застосовують як компонент до бензинів і самостійне паливо. Фірмою «ФІАТ» створений і успішно експлуатується спеціальний автомобіль на етиловому спирті у Бразилії. У США бензоетанольні суміші називають газохолом (10 % спирту). Витрата такого палива в двигуні на 5 % вища порівняно з бензином. Підвищена гігроскопічність спирту збільшує корозійний вплив на двигун. Етиловий спирт має підвищену леткість і випаровується легше ніж бензин.

Якість бензину визначається низкою фізико-хімічних показників. Основні з них вказуються у стандартах і технічних умовах. В Україні діє Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових і котельних палив. Цим документом встановлюються вимоги до обігу палива на ринку, вимоги до якості, вимоги до процедури до оцінки відповідності. Позначення автомобільних бензинів включає назву й марку бензину та містить такі групи знаків, розташовані у визначеній послідовності через дефіс:

- перша група – літера А, позначення бензину для автомобільних двигунів з примусовим (за допомогою іскри) запалюванням;
- друга група – цифрове позначення ОЧ автомобільного бензину (80, 92, 95, 98) за дослідним методом;
- третя група – символи екологічного класу: Євро3, Євро4, Євро5;
- четверта група – символ визначення вмісту біоетанолу: Е5, Е7, Е10.

Приклад позначення автомобільного бензину з ОЧ 95 екологічного класу Євро5 з вмістом біоетанолу до 7 %: *бензин автомобільний А-95-Євро5-Е7*.

Для бензинів Е5 і Е7 додатково дозволяється використання інших, крім біоетанолу, оксигенатних добавок (метилового спирту – до 3 %,

ізопропілового спирту – до 10 %, ізобутилового спирту – до 10 %, третбутилового спирту – до 7 %, простих ефірів – до 15 %, інших органічних кисневих сполук з температурою кінця кипіння не вище ніж 210 °С – до 10 %) за умови, що масова частка кисню не перевищуватиме 2,7 %. А для бензинів Е10 додатково дозволяється використання метилового спирту – до 3 %, ізопропілового спирту – до 12 %, ізобутилового спирту – до 15 %, третбутилового спирту – до 15 %, простих етерів – до 22 %, інших оксигенатів з температурою кінця кипіння не вище ніж 210 °С – до 15 % за умови, що масова частка кисню не перевищуватиме 3,7 %.

Серед товарних оксигенатних додатків до автомобільних бензинів використовуються добавки за ДСТУ 8697:2016 «Добавка комплексна оксигенатна (компонент палив для бензинових двигунів). Технічні умови» та ДСТУ EN 15376:2015 «Палива автомобільні. Етанол як складник бензину. Вимоги та методи випробувань».

Автомобільні бензини в Україні виробляються за ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови», ГСТУ 320.00149943.015-2000 «Бензини моторні сумішеві. Технічні умови»;

Альтернативні автомобільні бензини виробляються та використовуються за ДСТУ 8696:2016 «Паливо альтернативне для бензинових двигунів. Технічні умови».

Згідно з ГСТУ 320.00149943.015-2000 виробляються автомобільні бензини моторні сумішеві неетильовані, що виготовляються з базових компонентів і з високооктановою кисневмісною домішкою (ВКД), що являє собою біоетанол, й використовуються як паливо для автомобільних двигунів та мотоциклів (ВКД виготовляється відповідно до ТУ У 30183376.001-2000). Згідно з цим галузевим стандартом вироблятимуться чотири марки автомобільних бензинів: А-80Ек, А-92Ек, А-95Ек, А-98Ек. Гарантійний термін зберігання – 3 місяці від дня їх виготовлення. Такий термін встановлено факультативно не більше ніж на 3 роки для нагромадження статистичних даних і може коригуватися протягом цього часу залежно від отриманих результатів. Основні характеристики бензинів моторних сумішевих наведено в таблиці 2.3.

**Таблиця 2.3. Характеристика бензинів моторних сумішевих згідно
з ГСТУ 320.00149943.015-2000**

Найменування показника	Марка			
	А-80Ек	А-92Ек	А-95Ек	А-98Ек
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	Не нормується, визначається			
Детонаційна стійкість				
– ОЧ за ДМ, не менше	80,0	92,0	95,0	98,0
– ОЧ за ММ, не менше	76,0	82,5	85,0	88,0
Фракційний склад:				
– температура початку перегонки, °С, не нижче	30	30	30	30
– 10 % переганяються за температури, °С, не вище	75	75	75	75
– 50 % переганяються за температури, °С, не вище	120	120	120	120
– 90 % переганяються за температури, °С, не вище	190	190	190	190
– закінчення кипіння, °С, не вище	215	215	215	215
– залишок у колбі, %, не більше	1,5	1,5	1,5	1,5
– залишок і втрати, %, не більше	4,0	4,0	4,0	4,0
Тиск насиченої пари бензину, кПа, не більше	79,9	79,9	79,9	79,9
Кислотність, мг КОН на 100 см ³ бензину, не більше	3,0	3,0	3,0	3,0
Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³ бензину, не більше:				
на місці виробництва	5,0	5,0	5,0	5,0
на місці споживання	10,0	10,0	10,0	10,0
Індукційний період бензину на місці виробництва, хв, не менше	360	360	360	360
Масова частка сірки, %, не більше	0,05	0,05	0,05	0,05
Масова частка меркаптанової сірки, %, не більше	0,001	0,001	0,001	0,001
Випробування на мідній пластинці	Витримує			
Водорозчинні кислоти та луги	Немає			
Механічні домішки і вода	Немає			
Колір	Безбарвний та прозорий			
Концентрація свинцю, г/л дм ³ бензину, не більше	0,013	0,001 3	0,001 3	0,001 3
Масова частка ароматичних вуглеводнів, %, не більше	45	45	45	45
Масова частка бензолу, %, не більше	5,0	5,0	5,0	5,0
Масова частка ВКД, %, не більше	6,0	6,0	6,0	6,0

Узагальнюючи сучасні технічні вимоги до автомобільних стандартів згідно EN 228 і тенденції удосконалення якісних параметрів, можна відзначити, що вимоги до якості та екологічності автомобільних бензинів залишаються на першому місці, а з огляду на базові нормативні акти та регламенти, прийнято підвищувати якість автомобільного бензину через:

- відмову від застосування у складі бензинів антидетонаційних присадок на основі марганцю, свинцю і заліза;
- зниження вмісту у складі бензинів сірки до 0,001 %;
- зниження вмісту у складі бензинів ароматичних вуглеводнів до 35 %,олефінових вуглеводнів – до 18 %;
- регламентування вмісту смол на місці споживання на рівні не більше 5 мг /100 мл;
- диференціації показників якості за фракційним складом і тиском насиченої пари на 10 класів;
- додавання виробниками автомобільних бензинів фірмових барвників для запобігання виробництва сурогатного палива;
- додавання багатофункціонального пакету присадок, що комплексно сприяє поліпшенню антидетонаційних, миючих, антикорозійних і інших експлуатаційних властивостей.

2.2. Основи виробництва та використання спиртових палив

Фізико-хімічні властивості спиртів дозволяють застосовувати їх у чистому вигляді (самостійно) або в суміші із звичайним бензином (табл. 2.4).

Використання чистого спирту в ДВЗ можливе, якщо двигун та паливна система автомобіля розроблені або модифіковані для цього. Використання бензину з вмістом етанолу до 15 % не потребує зміни конструкції сучасних ДВЗ і допоміжних приборів до нього. Згідно європейського маркування для позначення палива, що містить біоетанол застосовується літера «Е» і цифрою, що відповідає процентному вмісту етанолу в суміші, наприклад:

Таблиця 2.4. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості рідких спиртових біопалив в порівнянні з традиційним бензином

Найменування показника	Бензин	Біоетанол	Біометанол
Густина кг/м ³ за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	710–760	790	795
Температура, $^{\circ}\text{C}$ – кипіння – застигання – згорання, К	35–195 мінус 60–мінус 80 2 336	78 мінус 114,6 2 235	64,7 мінус 97,8 2 185
Теплота згорання, МДж/кг	43–45	26,9–27,2	19,98
ОЧ: – за ММ – за ДМ	66–85 75–95	92 108	88–94 102–111
ЦЧ	8–14	8	3
Хімічний склад палива, % – вуглець, С – водень, Н – кисень, О ₂ – сірка, S	85 15 – –	52,12 13,14 34,47 –	37,5 12,5 50 –

– *E100* – формально 100 % етанол, однак через те, що етанол гігроскопічний, отримання і використання етанолу без залишкової концентрації води не вигідно. Тому в більшості випадків під *E100* мають на увазі стандартну азеотропну суміш етанолу (96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і 4 % води, (по масі)); 96,5 % і 3,5 % (по об'єму);

– *E85* – паливо «Flex Fuel» згідно американського стандарту ASTM D 5798, що відповідає 70–79 % біоетанолу і решта бензин та присадки;

– суміші *E5*, *E7*, *E10* – з низьким вмістом етанолу отримали назву «газохоли».

На сьогодні більш популярним прийнято вважати паливо *E85*. Це обумовлено державною підтримкою в різних країнах біопаливних технологій, внаслідок чого паливо *E85* у середньому на 15–20 % дешевше від звичайного бензину. Основним недоліком палива *E85* є недостатня розгалуженість мереж автозаправних станцій (АЗС). У зарубіжних стандартах до палива *E85* запропоновано відповідні стандарти якості (табл. 2.5).

Таблиця 2.5. Стандарти якості до палива E85

Найменування показника	Значення	
	США ASTM D 5798	Бразилія ANP Act 36/2005
Вміст етанолу, не менше (в суміші)	70–79 об. %	–
Вміст сірки, не більше	300 мг/кг	30 мг/кг
Вміст метанолу, не більше	0,5 об. %	–
Вміст вищих спиртів (C_3 – C_5), не більше	2 % об. %	3,0 об. %
Кислотність, не більше	0,005 мас. %	–
pH	6,5–9,0	–
Вміст етилового спирту в етанолі, не менше	–	99,6 %
Густина за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, не менше	–	791,5 кг/м ³

Технологічний процес виробництва біоетанолу залежить від вибраної сировини. Відповідно до виду сировини розрізняють технології отримання біоетанолу із крохмале-, цукро- та целюлозовмісної сировини. Однак усі вони, як правило, включають наступні етапи рис. 2.1.

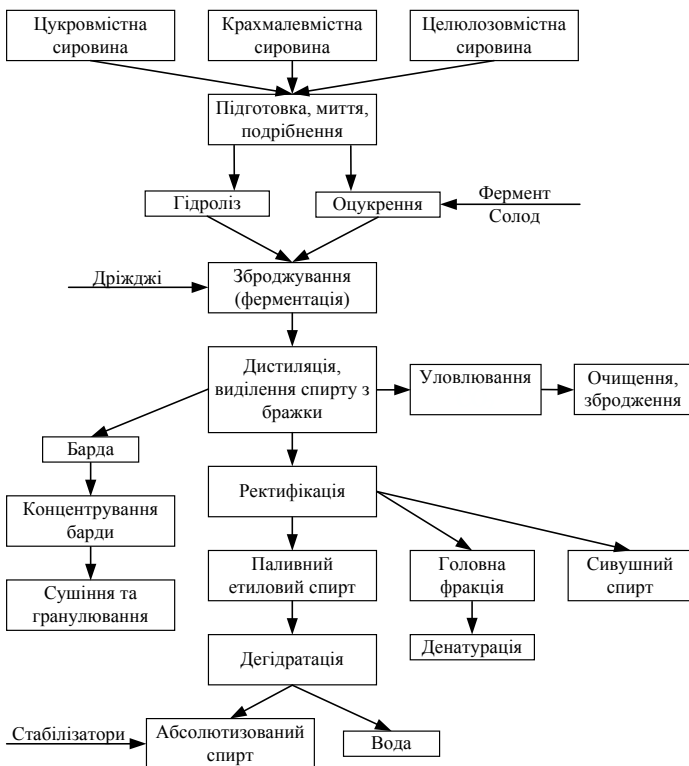


Рис. 2.1. Загальна технологічна схема виробництва біоетанолу

Основні етапи виробництва біоетанолу:

1. Підготовка сировини та екстракція цукру або гідроліз (оцукрювання) сировини.
2. Ферментація (зброджування) оцукреної маси.
3. Отримання етанолу дистиляцією (перегонки) браги.
4. Очищення (ректифікація) спирту.

Біоетанол як альтернативне паливо, безумовно, має багато переваг порівняно з традиційним паливом.

E5, E7, E10 – суміші з невеликим вмістом етанолу. Їх застосовують, переважно, для зменшення токсичності відпрацьованих газів, економії бензину заміщенням токсичного МТБЕ, що донедавна використовували як основну кисневу антидетонаційну добавку. При цьому найбільшого поширення набула суміш E10, що використовують у США, Данії, Таїланді тощо. За океаном паливо E10 стало популярним після набуття чинності обмежень на застосування МТБЕ. На сьогодні до 10 % етанолу містить майже третина палива, що реалізують у США. Це відіграє велику роль у збереженні довкілля та не потребує переробляти паливну систему автомобіля. Якщо це відсоткове співвідношення збільшується у бік біоетанолу, тоді потрібно змінювати всю систему автомобіля або використовувати гібриди.

E20, E25 – суміші, що пропонують виключно бразильські автозаправні станції (оскільки етанол у цій країні є набагато дешевшим, ніж нафтопродукти, його вміст у паливі E20 нерідко сягає 40 %).

E 85 – стандартне паливо для автомобілів із двигунами у виконанні FFV (Flexible-fuel vehicle – автомобіль, що може експлуатуватись як на бензині, так і на суміші бензину з етанолом, причому в гнучких пропорціях від 5 % до 95 %), поширених, переважно, у США й Бразилії.

Переваги використання біоетанолу:

– головною екологічною перевагою використання біоетанолу в складі сумішевих бензинів є можливість виключення застосування високотоксичних металовмісних антидетонаційних присадок та МТБЕ. Біоетанол має високі антидетонаційні властивості (ОЧ становить 99);

- значення ККД спиртового двигуна вище бензинового в усьому діапазоні робочих сумішей, завдяки чому питома витрата енергії на одиницю потужності знижується;

- загальна ефективність палива поступово зростає зі збільшенням відсоткового вмісту етанолу в паливі;

- біоетанол, порівняно з традиційним бензином, більш екологічно чисте паливо. Він містить багато кисню, що сприяє повнішому згоранню палива. У результаті зменшуються викиди в атмосферу чадного газу, а паливна система не засмічується, на двигуні не утворюється нагар та сажа.

Недоліки використання біоетанолу:

- *корозійна активність*. Біоетанол агресивно впливає на цинк, латунь, свинець, алюміній, сталь, вкриту сплавом свинцю та олова. Корозійний вплив етанольно-бензинових сумішей призводить не лише до швидкого зношування трубопроводів, резервуарів, паливних баків, але й до забруднення палива продуктами корозії у вигляді механічних домішок. Корозія може бути уповільнена або практично зупинена за рахунок введення у середовище інгібіторів. Захисні інгібуючі плівки можуть утворюватися при введенні в етанольно-бензинову суміш амінів, аміноспиртів, деяких кислот та нітросполук;

- *фазова нестабільність*. Етанол змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, але присутність останньої в спиртовмісному бензині є причиною фазового розділення. Проблема фазового розділення бензино-спиртових сумішей не знімається і під час використання абсолютованих етилових спиртів. У реальних умовах зберігання та транспортування бензино-спиртового палива неминуче його обводнення через потрапляння води в паливо під час зберігання, транспортування та експлуатації. Як стабілізатори бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати аліфатичні спирти C_3 – C_{12} нормальної та ізобудови, алкілацетати, ефіри та естери та їх алкілкарбонати, карбонові кислоти та суміші наведених сполук. Ще одним варіантом вирішення проблеми дестабілізації бензино-спиртових сумішей є використання 2-фурилкарбінолу як стабілізатора. Її перевагами є те, що вона виробляється з фурфуролу, що одержується

з рослинної сировини – стрижнів качанів кукурудзи або відходів переробки цукрової тростини;

- *низька теплота згорання*. Нижча теплота згорання (26 МДж/кг проти 44 МДж/кг для бензину). Тому зменшується потужність двигуна, а витрата палива збільшується;

- *більш висока теплота випаровування*. Висока теплота випаровування створює великі складнощі під час запуску двигуна. Для етанолу нижня межа випаровуваності становить мінус 15 °С. Нижче цієї температури пари палива недостатньо для утворення суміші, що легко спалахує. Бензини, на відміну від спиртів, мають достатню випаровуваність, що забезпечує можливість запуску двигуна за досить низьких температур (мінус 22 °С). Покращення холодного пуску можливе внесенням конструкційних змін встановлення «блоку нагрівання», а також застосуванням палив відповідної якості та спеціальних пускових речовин. Найбільш простим і економічно вигідним для покращення холодного пуску вважається додавання до складу палива легколетючих компонентів: бутану, ізопентану, газового бензину. Однак з екологічної точки зору такий спосіб небажаний навіть взимку, адже в будь-який час це може призвести до утворення парових пробок у паливній системі. Практичну користь для швидкого пуску двигуна можуть дати пускові суміші, що вприскуються в лінію подачі палива за допомогою спеціальних приладів, чи з аерозольних балончиків на повітряний фільтр.

Переваги біобутанолу в порівнянні з іншими біоспиртами:

- містить на 25 % більше енергії, ніж етанол. Енергія бутанолу близька до енергії бензину;

- безпечніше у використанні, оскільки в шість разів менше випаровується, ніж етанол і в 13,5 разів менш леткий, ніж бензин. Це робить бутанол більш безпечним під час використання як оксигенату (кисневмісна органічне сполука, що може бути використана як паливо або добавка до палива) і не потребує особливих змін пропорцій суміші під час використання взимку і влітку. Зараз він використовується як оксигенату в штатах Арізона, Каліфорнія і ін;

- бутанол – набагато менш агресивна речовина, ніж етанол, тому може транспортуватися по існуючим паливним трубопроводах, тоді як етанол повинен транспортуватися залізно-дорожнім або водним транспортом;

- бутанол може повністю замінювати бензин, тоді як етанол може використовуватися тільки як добавка до бензину з максимальним вмістом в суміші не більше 85 % і тільки після істотного переоснащення двигуна;

- під час згорання бутанолу відсутня емісія оксидів сірки чи азоту, що дає істотну додаткову вигоду з точки зору екології.

Таким чином, біобутанол більш економічний, ніж суміш етанолу з бензином, він покращує паливну ефективність автомобіля і збільшує пробіг на одиницю палива, що витрачається. Біобутанол виробляють з тієї ж самої сировини, що і біоетанол – кукурудзи, цукрових буряків, сорго (рослина поширена переважно у тропічних і субтропічних країнах, нагадує кукурудзу), маніоки – африканська назва (Південа Америка – назва рослини юка, коріння схожі на картоплю), цукрової тростини, кукурудзяних стебел і іншої біомаси, що і етанол, але може замінювати бензин в рівному обсязі.

2.3. Особливості використання спиртових сумішей в двигунах внутрішнього згорання

Підвищення цін на бензин, можливість практичного вичерпання нафтових джерел, а також екологічний аспект під час використання автомобільних бензинів змушує задуматися про пошук інших джерел енергії для транспортних засобів. Непогана альтернатива традиційному автомобільному пальному є спирт. Не дивлячись на новітні розробки світових автомобільних компаній, в даний момент замало автомобілів, адаптованих до використання формально 100 % спирту. Насправді на чистому спирті (біоетанолі) їздять практично тільки в Бразилії. Це власники автомобілів Flexible Fuel. На сьогоднішній день у Бразилії таких машин продається вже до 90 %. В інших країнах спирт змішують з бензином у різних пропорціях. Використання етилового спирту як палива не є новиною. Як відомо з історії, перший автомобіль, здатний їздити на етанолі

сконструював у 1920 р. Генрі Форд (Ford Model T). Проте, пізніше інтерес до таких сумішей згас. Частково тому, що спирт ректифікат містить приблизно 5 % води, що в бензині не розчиняється, а веде до розшарування складових рідин, за низьких температур замерзає, утворюючи крижани «пробки» в трубопроводах і каналах карбюратора. Отримання безводного (абсолютизованого) спирту в ті часи було дуже дорогим. Тільки в 70-х рр. XX ст., у зв'язку з суттєвим погіршенням екологічного стану та через нафтову кризу почалося відродження інтересу до спиртів і, особливо, до етанолу. З 1980 р. почалося масове виробництво зневодненого спирту та його використання в США, Канаді, Швеції, Франції і Колумбії. На сьогодні Бразилія та США є домінантними індустріальними країнами у виробництві таких біопалив. У Бразилії етанол отримують з цукрової тростини, в США – з кукурудзи. Займаються його виробництвом Іспанія, Франція, Швеція, Німеччина, а також Англія. Сировиною виробництва є пшениця та цукрові буряки. У кожній країні є власні законодавчі акти та економічні можливості, що регулюють виробництво біоетанолу.

В Україні велика частина рухомого складу автомобільного транспорту як джерело енергії використовує автомобільний бензин. Співвідношення споживання різних видів палива в Україні: автомобільний бензин становить 70 %, дизельне паливо – 29 %, газ – 1 %. Сучасні автомобільні бензини представляють собою суміш компонентів, що виробляються різними технологічними процесами. У бензинах у залежності від вуглеводневого складу сировини і технології отримання може міститися більше 200 індивідуальних вуглеводнів різної будови, склад яких, і визначає властивості бензину. Автомобільний транспорт має негативний вплив на навколишнє середовище. У результаті експлуатації автомобілів відбувається:

- надмірне споживання природних ресурсів;
- забруднення атмосферного повітря;
- утворення виробничих відходів;
- акустичне забруднення;

– забруднення водного басейну та прилеглих до автомагістралей територій Викиди відпрацьованих газів автомобілів складають дуже значні обсяги. Велика частина викидів відбувається в безпосередній зоні життя людей і на дуженизькій висоті.

Серед основних тенденцій розвитку сучасної паливної промисловості можна виділити такі, як посилення екологічних вимог до палива та, як наслідок цього, необхідність у виробництві високооктанових автомобільних бензинів з поліпшеними екологічними характеристиками. Одним із варіантів вирішення цих питань стало широке використання оксигенатів, як добавок до сумішевих автомобільних бензинів. Найбільш поширеним оксигенатом, що використовується для цього є біоетанол чи етиловий спирт біологічного походження.

До числа переваг біоетанолу в порівнянні з бензином належать такі властивості:

- пари етанолу розсіюються швидше, ніж пари бензину;
- біоетанол менш токсичний, ніж бензин, і не містить канцерогенних компонентів;
- пари етанолу менш вогнебезпечні, ніж пари бензину, через більш високу температуру самозаймання;
- в'язкість етанолу вища за в'язкість бензину, завдяки чому немає проблем при роботі двигунів в спекотну погоду;
- електропровідність етанолу значно вище, ніж у бензину, що знижує можливість накопичення статичної електрики під час руху палива, в тому числі і в паливній системі;
- октанове число у етанолу істотно вище, ніж у бензину.

Якщо розглядати біоетанол з позиції вимог, що ставляться до автомобільного палива, то можна констатувати його придатність для цього, зокрема етиловий спирт є:

- легкою рідиною;
- однорідним;
- має постійну температуру кипіння;
- має високу антидетонаційну стійкість;

– має досить високу теплоту згорання.

Проте існує також низка негативних властивостей етанолу в сумішевих бензинах:

1. Спирт як гігроскопічна полярна структура адсорбує воду накопичену в паливному баку автомобіля чи в резервуарі зберігання. При цьому ймовірність поділу рідини на фази стає дуже високою, особливо за низьких температур. Як наслідок, паливо розшаровується на водно-етанольний шар знизу і бензин зверху. При цьому розшарування палива призводить до перебоїв в роботі двигуна та його зупинки.

2. Через неоднорідність змішування палива знижується його теплота згорання та з'являються проблеми в електронному управлінні паливною апаратурою інжектора чи карбюратора.

3. Водний розчин етанолу має значну електропровідність і може провокувати гальванічну корозію металу двигуна та паливної апаратури.

4. Етанол та його водний розчин мають негативний вплив на гуми та пластмаси.

5. Погіршуються змащуючі та протизносні властивості палива.

Тому в наш час існують певні проблеми під час експлуатації автомобілів на паливі з домішками спирту.

Але найголовнішим негативним фактом є те, що у спирті необмежено розчиняється вода. У реальних умовах зберігання і транспортування і використання бензино-етанольного палива неминуче його обводнення за рахунок потрапляння води в паливо різними шляхами.

Основними джерелами потрапляння води до палив може бути: волога у транспортних лініях; волога, що просочується в сховище палив через конденсацію з повітря за температурних коливань; вода, що вноситься обводненим етиловим спиртом.

Вода може потрапити в бензин під час розділення в ректифікаційних колонах на НПЗ, що працюють з додаванням водяної пари. Кількість води в цьому разі є невеликою і відповідає розчинності води у вуглеводнях за температури певного технологічного процесу. Розчинність води в бензинах залежить від їх вуглеводневого складу, зокрема від вмісту ароматичних

вуглеводнів, причому, чим легшою є вуглеводнева фракція і чим вища температура, тим вищою є розчинність води у вуглеводнях (рис. 2.2).

Наявність води в автомобільних бензинах є причиною цілої низки негативних явищ, що погіршують їх експлуатаційні властивості. У разі охолодження бензинів, що містять воду, утворюється водяна дисперсія і бензин мутніє. Подальше зниження температури призводить до утворення кристаликів льоду, що осідають на фільтрі і перешкоджають нормальному рухові бензину по паливній системі двигуна.

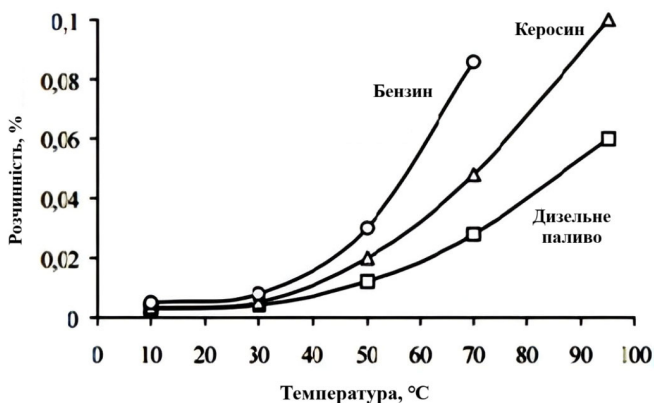


Рис. 2.2. Розчинність води в різних нафтових дистилатах у залежності від температури

Ця проблема не настільки актуальна для бензинів, що містять спирти або етери, оскільки вони, розчиняючись у воді, значно знижують температуру помутніння бензинів. Вода, що знаходиться у вигляді краплинок, може стати причиною корозії металів, внаслідок чого руйнуються металічні поверхні, а паливо забруднюється продуктами корозії. Вода також може стати причиною розвитку мікроорганізмів в паливі, що спричиняє біокорозію, утворення осадів та шламів, руйнування присадок до бензинів. Отже, наявність у бензинах оксигенатів, особливо спиртів, є причиною загострення проблеми обводнення палива. Додавання до бензинів 5 % етилового спирту спричиняє зростання розчинності води до 3 000–3 500 ppm. Під час зниження температури сумішевого бензину зменшується взаємна розчинність компонентів, що зумовлює утворення двох фаз (шарів). Верхня

фаза складається з бензину та невеликої кількості етанолу, а нижня – з води, в якій розчинено до 75 % етанолу, та незначною кількістю вуглеводнів (в основному ароматичних). Це явище є результатом обмеженої розчинності етанолу в бензині та необмеженою розчинністю у воді.

Здатність спиртобензинових сумішей до розшарування залежить від складу бензину, вмісту спирту і води в паливній композиції. З підвищенням концентрації ароматичних сполук в бензині і збільшенням вмісту в паливі спирту температура помутніння знижується. Однак кількість води в системі є значно важливішим фактором.

Бензинова фаза, що знаходиться в рівновазі з водно-спиртовою фазою, характеризується пониженим октановим числом, що спричиняє детонацію під час її спалювання у двигунах. Потрапляння водно-спиртової фази у камеру згорання може стати причиною припинення роботи двигуна. Отже, основним недоліком бензино-етанольних палив є їх фазовий поділ, обумовлений наявністю в них певної кількості води, і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів. Це є причиною недостатньо швидкого впровадження сумішевих палив на ринок і повної заміни традиційних класичних бензинів на більш екологічні та дешеві палива.

У табл. 2.6 подані основні фізико-хімічні показники вихідного бензину А95Е та бензину А95Е обводненого з додаванням присадки стабілізатора. Аналізуючи дані табл. 2.6 можна зазначити, що за перевіреними показниками зразки бензинів, як вихідний так і обводнений з додаванням присадки-стабілізатора відповідають вимогам ДСТУ 4839:2007 «Бензин автомобільний підвищеної якості. Технічні умови».

Показники зразка обводненого бензину з додаванням присадки не виходять за рамки нормуючих документів і за даними аналізів такий бензин можна використовувати в ДВЗ. Слід також зазначити, що деякі показники такого бензину кращі ніж вихідного. Так аналіз детонаційної стійкості показав підвищення ОЧ, як за дослідним методом, так і за моторним методом на 3 од.

**Таблиця 2.6. Фізико-хімічні показники вихідного сумішевого палива
та обводненого з додаванням присадки-стабілізатора**

Найменування фізико-хімічного показника	Значення згідно ДСТУ 4839:2007	Вихідний бензин А95Е	Вихідний А95Е + 10 % H ₂ O + 0,5 % присадки	Метод контролювання
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Детонаційна стійкість:				
– ОЧ за ДМ, не менше	95,0	95,0	98,0	EN ISO 5164
– ОЧ за ММ, не менше	85,0	85,0	88,0	EN ISO 5163
Концентрація свинцю, мг/дм ³ , не більше	5	2,5	2,5	EN 237
Густина за температури 15 °С, кг/м ³	720–775	740	749	ДСТУ ГОСТ 31072:2006
Вміст сірки, мг/кг, не більше:	10	9,8	9,8	ДСТУ ISO7536
Стійкість до окиснення (індукційний період), не менше	360	вище 360	вище 360	EN ISO 7536
Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³ , не більше	5	2	2	ДСТУ ГОСТ 1567:2006
Зовнішній вигляд	Прозорий та світлий, без мех. дом.	Прозорий та світлий, без мех. дом.	Прозорий та світлий, без мех. дом.	п. 9.3 ДСТУ 4839:2007
Об'ємна частка вуглеводнів, %, не більше:				EN 14517
– олефінових	18	13,8	13,8	ГОСТ 29040:2018
– ароматичних	35	24,3	26,0	
Тиск насиченої пари, кПа,	60,0–90,0	83,4	72,5	ДСТУ 4160:2003
Фракційний склад:				ISO 3405
– за температури 70 °С випаровується, % об, В70	22,0–50,0	43,5	36,0	
– за температури 100 °С випаровується, % об., В100	46,0–71,0	60,0	71,0	
– за температури 150 °С випаровується, % об., В150, не менше	75,0	82,0	89,0	
– кінець кипіння, °С, не вище	210	188	191	
– залишок у колбі, % об., не більше	2	0,8	1,2	
Фракційний склад:				
– за температури 70 °С випаровується, % об, В70	22,0–50,0	43,5	36,0	

2.4. Основи технології виробництва авіаційних бензинів

Традиційно, як і автомобільні бензини, авіаційні бензини (АБ) є сумішшю компонентів, що одержують різними технологічними процесами. Базовими фракціями авіабензинів є: бензин прямої перегонки нафти, бензин каталітичного реформінгу, бензин каталітичного крекінгу. Основні високооктанові компоненти – алкілат, технічний ізооктан, толуол, піробензол і алкілбензол, етилова рідина.

Сьогодні зменшення впливу авіації на навколишнє середовище та підвищення паливної ефективності авіаційних двигунів через упровадження альтернативних моторних палив набуло надзвичайної актуальності. Поряд з цим спостерігається тенденція мінімізації (або й повного виключення) використання етилованих АБ. Через це провідні світові організації розробляють технології повної заміни етилизованого АБ альтернативними, що не містять ТЕС. При цьому одним з основних трендів і вимог є екологічно безпечний енергоефективний розвиток авіаційного транспорту в рамках глобальної стратегії сталого розвитку.

Традиційно АБ одержували перегонкою сирової нафти для отримання дистилятів з бажаними діапазонами кипіння. Дистиляти, отримані безпосередньо з сирової нафти, відомі як фракції прямої перегонки.

Однак фракції, отримані прямою перегонкою, все ще не є товарними продуктами, оскільки містять компоненти, що погіршують їх експлуатаційні властивості. З бензину видаляють сірководень, нафтові кислоти, азот, кисень, металоорганічні сполуки. Як правило, АБ отримують із застосуванням таких технологічних процесів, як пряма перегонка, каталітичний реформінг, термічний і каталітичний крекінг з додаванням високоефективних антидетонаційних компонентів і присадок.

Вуглеводневий склад прямогонного бензину та його ОЧ визначається складом сирової нафти. Усі прямогонні бензинові фракції мають низьке ОЧ в діапазоні від 50 до 70. Враховуючи жорсткі вимоги до АБ, прямогонні дистиляти змішують з компонентами каталітичного реформінгу, алкілування, ароматизації. До складу авіаційних бензинів можуть також входити продукти ізомеризації прямогонних фракцій. Продукти вторинних процесів, що містять

олефінові вуглеводні, для отримання АБ не використовують, оскільки вони схильні до поступового окиснення і утворення смол і осадів. Типова схема виробництва АБ наведена на рис. 2.3.

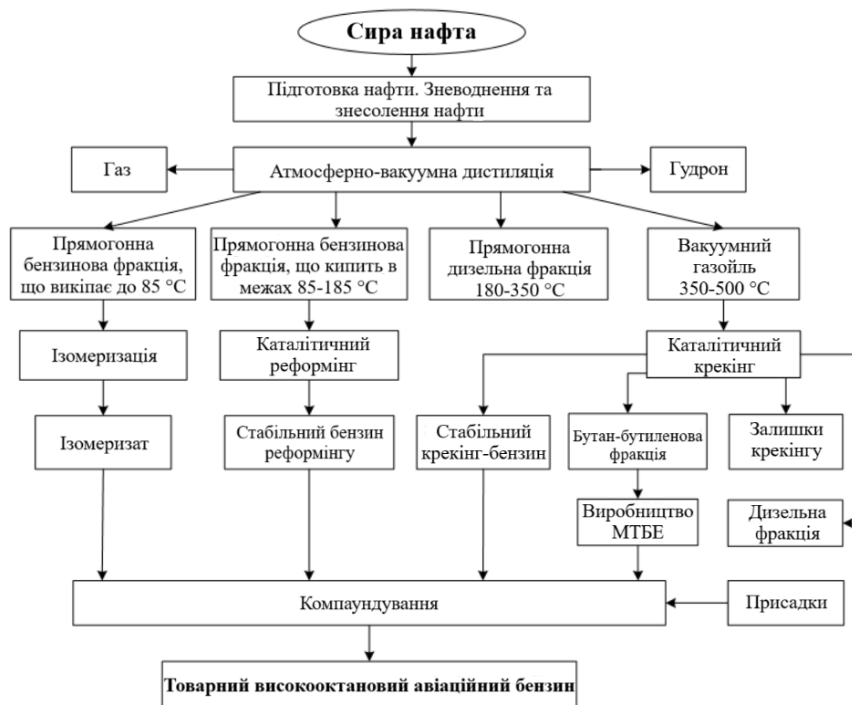


Рис. 2.3. Типова схема виробництва авіаційних бензинів

Авіаційні бензини зазвичай продукуються з використанням алкілату в суміші з ізомеризатом або ізопентановою фракцією та толуолом як основними компонентами. Алкілування – це процес отримання компонента авіаційного бензину з високими антидетонаційними властивостями.

Ізопарафіни з вищим вуглецевим числом мають нижчі ОЧ і вищі температури кипіння. Через це вони менш придатні для АБ. Основними компонентами для виробництва АБ є алкілатний бензин і бензин

каталітичного реформінгу. Як високооктанові компоненти можуть використовуватися алкілбензин, ізооктан, ізопентан і толуол.

До суміші вуглеводневих компонентів додають присадки: ТЕС (для підвищення детонаційної стійкості), синій барвник і антиоксидант, а також, за необхідності, антистатичні та інші присадки.

2.5. Виробництво авіаційного бензину з відновлюваної сировини

На сьогодні біомаса є практично єдиною відновлюваною альтернативою викопним видам палива для задоволення потреб традиційних транспортних ДВЗ. Серед різноманіття технологій переробки біомаси в рідкі вуглеводні (біомаса в рідину або BtL-процес) найбільш придатними для виробництва бензинових фракцій вважаються синтез Фішера-Тропша (ФТ) та синтез метанолу в бензин (MtG). Сировиною можуть бути всі види лігноцелюлозної біомаси (наприклад, деревина, сільськогосподарські та лісові відходи), а також муніципальні відходи, що зменшує конкуренцію з виробництвом продуктів харчування. Ще однією важливою перевагою рідких вуглеводневих синтетичних палив (включаючи АБ) є їхня здатність сприяти декарбонізації та зменшенню негативного впливу транспорту на навколишнє середовище.

Загалом технологічний процес BtL передбачає процес газифікації біомаси з подальшою обробкою отриманого газу, що потім використовується для виробництва чистого синтез-газу, а згодом – суміші вуглеводнів (а також спиртів або ефірів). Синтетичний газ, отриманий після газифікації біомаси, може бути перетворений на високоякісне синтетичне моторне паливо двома можливими способами (рис. 2.4). Перший з них – це *ФТ-синтез* і подальша переробка вуглеводнів. Цей процес використовується більше для виробництва дизельних і реактивних палив і менше для виробництва бензину. Другий – виробництво метанолу з синтез-газу та його подальше перетворення на бензин (*MtG-синтез*). Цей процес більше підходить для виробництва високоякісного синтетичного бензину.

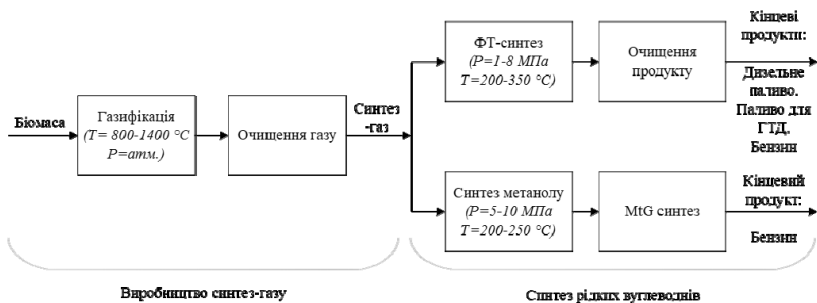
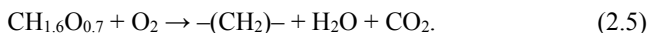
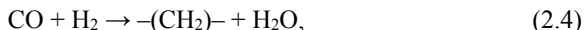
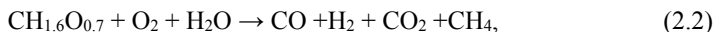


Рис. 2.4. Узагальнена блок-схема виробництва синтетичних моторних палив з біомаси

Процес BtL можна розділити на два етапи:

1. Виробництво синтез-газу шляхом газифікації біомаси.
2. Синтез вуглеводнів з раніше отриманого синтез-газу.

Попереднє оброблення біомаси є необхідним етапом перед етапом газифікації, де обов'язковим є процес сушіння. На сьогоднішній день існує декілька варіантів виконання стадії газифікації – системи з рухомих шаром, псевдозрідженим шаром та уловленим потоком. Газифікація зазвичай відбувається за атмосферного тиску із застосуванням прямого або непрямого нагріву в межах 800–1400 °C; можлива також реалізація процесу за підвищеного тиску. Кисень як необхідний компонент процесу газифікації може подаватися у вигляді повітря, пари або чистого кисню:



Як правило, до складу синтез-газу входять переважно гази H_2 , CO , CO_2 , CH_4 . У зв'язку з тим, що він одержується з сировини біологічного походження, він також містить незначні кількості забруднюючих речовин (H_2S , HCl , NH_3 , HCN , тверді частинки тощо), що повинні бути обов'язково видалені. Якість синтез-газу оцінюється співвідношенням бажаних продуктів

H_2/CO , що зазвичай знаходиться в діапазоні 0,6–0,8, але іноді може становити 0,6–2,0. У випадку, коли це співвідношення необхідно збільшити, можна застосувати реакцію зсуву CO . Якщо синтез-газ містить велику кількість метану, він може бути додатково реформований парою до H_2 та CO . Пізніше H_2 і CO використовуються як сировина для виробництва рідких вуглеводнів синтезом біароматичних вуглеводнів або метанового газу.

2.5.1. Виробництво авіаційного бензину ФТ-синтезом

Синтез Фішера-Тропша (ФТ-синтез) – це добре відомий метод в хімічній технології, що дозволяє виробляти різні види синтетичного моторного палива, використовуючи різну відновлювану та невідновлювану сировину: вугілля, природний газ та біомасу.

ФТ-синтез можна пояснити як процес каталітичного перетворення синтез-газу (CO і H_2) в синтетичні вуглеводні, подібні до тих, що містяться в нафті. Надалі ці вуглеводні можуть бути перероблені в товарні моторні палива.

Найбільш поширеними каталізаторами для ФТ-синтезу є каталізатори на основі заліза або кобальту, що є ефективними для забезпечення комплексу хімічних реакцій (табл. 2.7). Під час промислового виробництва палива методом ФТ-синтезу, можуть використовуватися три типи реакторів, що класифікуються відповідно до підтримуваних температурних діапазонів:

- високотемпературні реактори ФТ (HTFT – high temperature Fischer-Tropsch), що працюють в межах 300–350 °C;
- середньотемпературні реактори ФТ (MTFT – medium temperature Fischer-Tropsch), що працюють в межах 250–300 °C;
- низькотемпературні реактори ФТ (LTFT – low temperature Fischer-Tropsch), що працюють в межах 200–250 °C.

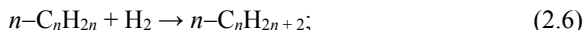
Різні реактори ФТ-синтезу використовуються для виробництва різних типів вуглеводнів. Наприклад, високі виходи олефінів і нафти можна отримати в HTFT з використанням каталізаторів на основі заліза. Застосування каталізаторів на основі заліза або кобальту в LTFT призводить до високих виходів дизельних і парафінових вуглеводнів.

Таблиця 2.7. Реакції, що відбуваються під час ФТ-синтезу

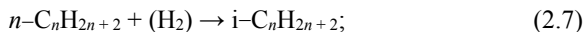
Реакція	Формула реакції
<i>Основні реакції</i>	
Синтез парафінів (алканів)	$(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Синтез олефінів (алкенів)	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
Водогазовий зсів	$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$
<i>Другорядні реакції</i>	
Синтез спиртів	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + 2O + (n-1)H_2O$
Реакція Будуара	$2CO \rightarrow C + CO_2$
Окиснення, відновлення металів (каталізаторів)	$M_xO_y + yH_2 \rightarrow yH_2O + xM$
	$M_xO_y + yCO \rightarrow yOC_2 + xM$
Об'ємне утворення карбідів	$yC + xM \rightarrow M_xC_y$

Характерною особливістю ФТ-синтезу є отримання широкого спектру вуглеводнів завдяки каталітичному утворенню зв'язків C–C і C–H та руйнуванню зв'язків C–O. Після ФТ-синтезу отримані вуглеводні підлягають подальшій переробці, де гідроочищення має вирішальне значення для отримання високоякісних палив. Цей процес дозволяє виконати декілька завдань:

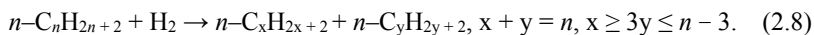
- гідрування олефінів для підвищення хімічної стабільності палив:



- видалення спирту та інших можливих кисневмісних сполук;
- ізомеризація парафінів для покращення властивостей палива, таких як ОЧ бензину, цетанове число (ЦЧ) дизельного палива, температура кристалізації:



- гідрокрекінг нормальних парафінів до менших молекул для отримання вуглеводнів з необхідною довжиною ланцюга, молярною масою та профілем перегонки:



Стадія гідропереробки зазвичай відбувається за температури близько 300–350 °С і тиску 30–50 атм. У порівнянні з процесами виробництва синтез-газу, кількість H_2 , необхідна для гідропереробки, є дуже низькою. Вуглеводні, отримані після гідропереробки, є чистими нормальними та ізопарафінами, вільними від домішок, таких як сполуки азоту, кисню або сірки, і не містять ароматичних сполук. Пізніше ця суміш вуглеводнів переганяється як звичайна сира нафта на основні паливні фракції. Однією з головних переваг ФТ-синтезу є можливість отримання синтетичних вуглеводнів бажаної структури та молекулярної маси встановленням та підтриманням необхідних умов процесу. Синтез Фішера-Тропша дозволяє отримувати високоякісні дизельні палива без додаткової переробки, а також реактивні палива з незначними модифікаціями процесу.

Однак якість бензинових фракцій, отриманих ФТ синтезом, не задовольняє сучасні вимоги до автомобільних та авіаційних бензинів. Бензинова фракція (C_5 – C_9) за складом і властивостями дуже близька до «прямогонного» бензину, отриманого перегонкою сирої нафти ($ОЧ \approx 40$). Тому ця фракція синтетичного бензину може стати придатною для змішування з товарним бензином лише після того, як її $ОЧ$ буде підвищено каталітичним реформінгом.

Синтетичні бензини мають низьку в'язкість, а їх $ОЧ$, як правило, нижчі, ніж у прямогонного бензину, отриманого перегонкою сирої нафти. Причиною цього є високий вміст аліфатичних вуглеводнів, що в основному є n -алканами та лінійними α -олефінами. Для отримання високоякісного бензину можуть бути застосовані наступні процеси: ізомеризація фракції C_5 – C_6 ; реформінг фракції C_7 – C_{10} , а також олігомеризація та алкілування олефінів C_3 – C_4 з подальшим гідруванням. Пропілен може бути використаний для виробництва діізопропілового ефіру, що має високе $ОЧ$ (105 од.).

Використання ФТ-синтезу може мати ще один корисний ефект у виробництві бензину. Високооктанові ефіри, що зазвичай використовуються як оксигенати, зазвичай отримують в результаті взаємодії олефіновмісної сировини з метанолом. У зв'язку з високим вмістом олефінів

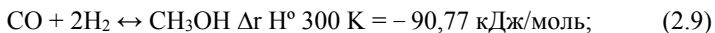
у бензинових фракціях, отриманих шляхом ФТ-синтезу, можна розглянути можливість застосування процесу метоксилювання для очищення олефінів.

Таке рішення є вигідним з огляду на наступні аспекти:

- Зменшення вмісту олефінів, оскільки вони є небажаними в бензинах, оскільки є однією з причин низької хімічної стабільності палив;
- Виробництво високооктанових ефірів та введення їх до складу бензину. Ефіри сприяють покращенню екологічних властивостей бензину (завдяки наявності в їх молекулах кисню), а також підвищенню ударної в'язкості бензину (завдяки своєму природному високому октановому числу).

2.5.2. Виробництво авіаційного бензину синтезом MtG

Синтез MtG (methoanol-to-gasoline) є одним із варіантів загального процесу, відомого як «метанол у вуглеводні» (MtCH). Він також включає в себе варіант «метанол у олефіни» (MtO) та «метанол у пропен». Після отримання синтез-газу в процесі BTL він проходить стадію синтезу метанолу, що є добре відомим і широко використовуваним промисловим процесом. Процес перетворення синтез-газу в метанол в загальному вигляді можна представити наступними рівноважними реакціями, в яких також присутня реакція зсуву CO:



Ці реакції характеризуються виділенням тепла, тобто є екзотермічними і протікають у присутності каталізаторів. Зазвичай використовують металеві мідні на оксиді цинку, термічно стабілізовані алюмінієм Cu/ZnO/Al₂O₃, завдяки їх високій селективності та високому рівню чистоти метанолу (більше 99,5 %).

Загальна схема реакції MtG наведена на рис. 2.5, де метанол дегідрується до диметилового ефіру за допомогою цеолітних або кислих алюмінієвих каталізаторів. Подальша дегідратація диметилового ефіру на цеолітних каталізаторах призводить до утворення алкенів. Початкове

утворення С–С зв'язків і комбінування у вищі алкани, ароматичні вуглеводні і нафтени відбувається з пулу адсорбованих гідрокарбонів.

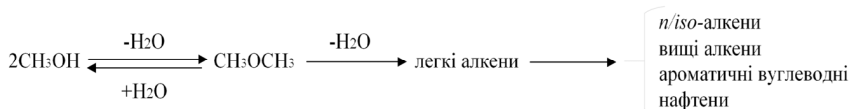


Рис. 2.5. Загальна схема реакції MtG

Низькі температури (до 250 °С і високі тиски) є сприятливими для синтезу MtG. Навпаки, умови високих температур (вище 400 °С) і тиску нижче 0,5 МПа сприятливі для синтезу MtO, де важкі вуглеводні розщеплюються на малі олефіни.

У результаті синтезу MtG утворюються фракції C₁–C₄ (близько 13–19 % (де бутан є переважаючим компонентом), фракції C₅–C₉ (близько 81–87 % і фракції C₁₀–C₂₀, частка яких дуже мала (близько 1–2 %)). Середній склад переважаючої фракції C₅–C₉ наведено в табл. 2.8.

Після синтезу MtG продукти охолоджуються до 25–35 °С і проходять через стадію сепарації, де розділяються на газоподібні та рідкі вуглеводні і воду. Рідка частина містить переважно вуглеводні бензинової фракції. Фракція газоподібних вуглеводнів видаляється шляхом простої перегонки. Далі стабілізований бензин ділиться на легку і важку бензинові фракції.

Таблиця 2.8. Склад фракції C₅–C₉ процесу MtG

Число атомів вуглецю	Алкани	Вміст, мас. %	Алкени	Вміст, мас. %	Ароматичні вуглеводні	Вміст, мас. %
C5	Пентан	17,3	Пентен	2,5	Толуен	2,5
C6	Гексан	17,3	Гексен	2,5	Ксилен	11,1
C7	Гептан	7,4	Гептен	4,9	Триметилбензол	12,4
C8	Октан	2,5	Октен	6,2	Тетраметилбензол	9,9
C9	Нонан	1,2	Нонен	2,5		
Разом		45,5		18,6		35,9

2.6. Хімічний склад авіаційних бензинів

Авіаційні бензини – це різновид бензинів, спеціально підготовлених для використання в авіаційних поршневих двигунах. АБ, отриманий з нафти, є складною сумішшю різних вуглеводневих сполук, що розрізняються за класами, включаючи парафіни, олефіни, нафтени та ароматичні речовини. У межах кожного класу вуглеводні також відрізняються за розміром. Бензин також містить деякі неуглеводневі сполуки. Відомо, що хімічний і вуглеводневий склад, зокрема, авіаційного бензину визначає його фізико-хімічні властивості і характеристики роботи двигуна. У зв'язку з цим технічні вимоги, особливо до випаровуваності, ударної в'язкості та деяких інших критичних параметрів, визначають досить жорсткі обмеження на склад авіаційних бензинів. АБ виробляються з метою дотримання обмежень за властивостями, регламентованих певними стандартами і технічними умовами, а не для досягнення певного розподілу вуглеводнів за класами і розмірами. У тій чи іншій мірі обмеження властивостей визначають хімічний склад.

Вимоги до фракційного складу, тиску насиченої пари і температури кристалізації обмежують діапазон температур кипіння і, відповідно, молекулярну масу або довжину вуглеводневих сполук. Наприклад, температурні межі перегонки АБ виключають менші вуглеводні з нижчими температурами кипіння і більші вуглеводні з вищими температурами кипіння. Діапазон вуглецевих чисел сполук, що містяться в авіаційному бензині, зазвичай варіюється приблизно від 4 (бутан) до 12; найбільш поширеними є сполуки з вуглецевим числом 8. Середня молекулярна маса типового бензину коливається від 92 до 95 г/моль.

Вуглеводневий склад. Вимоги, пов'язані з іншими властивостями АБ, обмежують вміст різних класів вуглеводнів, переважно ізопарафінів та ароматичних речовин. Вміст ізопарафінів є досить важливим і корисним для властивостей АБ, оскільки вони забезпечують антидетонаційну стійкість, збалансований профіль перегонки та хороші низькотемпературні властивості завдяки своїй розгалуженій структурі. Вміст ароматичних речовин в АБ бажаний через позитивний вплив на антидетонаційні властивості, але

обмежений через негативний вплив на плинність за низьких температур. Ароматизатори також призводять до підвищення гідроскопічності бензину. Вони також можуть викликати порушення температурного режиму поршнів двигуна, що може негативно вплинути на термін його експлуатації. Деяка кількість нафтенів природно присутня в АБ, їх вміст не робить якогось специфічного впливу на його властивості. Звичайні парафіни небажані в АБ, оскільки вони мають погані антидетонаційні властивості і негативно впливають на низькотемпературні властивості.

Базові бензини прямої переробки нафти отримують з обмеженого кола нафт. Нафтові фракції прямої перегонки в основному складаються з нормальних парафінових вуглеводнів і мають низьке ОЧ в межах 40–50 од. за ММ. У товарні бензини додають лише низькокиплячі фракції прямої перегонки цих нафт, що википають в діапазоні 30–62 °С і мають ОЧ у межах 60–75 од.

Сучасні автомобільні бензини виробляються компаундуванням різних компонентів, якість і вміст яких залежить від марки бензину і загального балансу нафтопродуктів, що виробляються на заводі. Усереднений хімічний та вуглеводневий склад бензинів для комерційної авіації наведено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9. Усереднений хімічний та вуглеводневий склад авіаційних бензинів

Найменування показника	Avgas 91	Avgas 100
Вуглеводневий склад, мас. %		
Парафіни та нафтени	80–86	80–85
Ароматичні вуглеводні	13–19	14–19
Вміст сірки, мас. %	(0,1–1,7) 10 ⁻²	(0,9–1,2) 10 ⁻²
Елементний склад, мас. %		
С	85,0–85,19	85,2–85,39
Н	14,8–15,0	14,6–14,8
О	0,01–0,02	0,01–0,02
О	0,003–0,005	0,003–0,004
Зола	0,001–0,002	0,001–0,002
Вуглецеве число С/Н	5,67–5,764	5,755–5,768 45

Використання оксигенованих сполук є ще одним актуальним напрямом досліджень у галузі розробки як неетилованих авіаційних,

так і автомобільних бензинів. Низка досліджень присвячено вивченню ЕТБЕ, МТБЕ, етанолу та інших спиртів і компонентів авіаційних бензинів.

Відомо, що додавання оксигенатів до авіаційних бензинів підвищує їх детонаційну стійкість, зокрема легких фракцій, покращує повноту згорання бензинів, зменшує витрати палива та знижує токсичність відпрацьованих газів. Рекомендована концентрація оксигенатів у бензині становить близько 3–15 об. % і повинна вибиратися виходячи з того, що вміст кисню в паливі не повинен перевищувати 2,7 мас. %.

Іншим напрямом досліджень є застосування діалкилових ефірів, таких як МТБЕ та ЕТБЕ. У порівнянні з етанолом, діалкилові ефіри мають вищу теплоту згорання, вони майже не розчиняються у воді і менш агресивно діють на полімерні матеріали. З цих причин діалкилові ефіри мають більші перспективи для використання в якості компонентів авіаційних бензинів. Одне з досліджень, виконаних у США під керівництвом CRC, було присвячено вивченню використання ЕТБЕ в концентрації до 30 об. % як високооктанового компонента авіаційного бензину. Так, наприклад, ще у 2013 р. було затверджено специфікацію ASTM D7618, що визначає використання ЕТБЕ як компонента авіаційного палива.

У цілому, можна дійти висновку, що застосування діалкилових ефірів продемонструвало позитивний вплив на покращення детонаційної стійкості авіаційних бензинів. Завдяки цьому його можна розглядати як перспективний напрям у розробленні композицій неетилованих авіаційних бензинів.

Однак, незважаючи на високі антидетонаційні властивості діалкилових естерів, є тому числі ОЧ і продуктивність, слід враховувати деякі обмеження. З одного боку, діалкилові ефіри мають високі антидетонаційні властивості, але у порівнянні з вуглеводневими компонентами авіаційних бензинів вони мають нижчу теплоту згорання.

2.7. Використання оксигенатів в авіаційних бензинах

Оксигенати – це усталений тривіальний термін для позначення кисневмісних сполук: низькомолекулярних аліфатичних спиртів та їхніх простих ефірів, що додають до бензину з метою покращення його антидетонаційних властивостей. Друга функція оксигенатів – розширення сировинної бази палив. Використання оксигенатів широко поширене в країнах з недостатніми власними запасами нафти. Наприклад, Бразилія широко використовує дешевий етанол, що у великих кількостях отримують з цукрової тростини, як паливо для ДВЗ.

Найпоширенішими сполуками серед оксигенатів, як зазначалося вище, є метанол, етанол, МТБЕ, ЕТБЕ та МТАЕ (рис. 2.6).

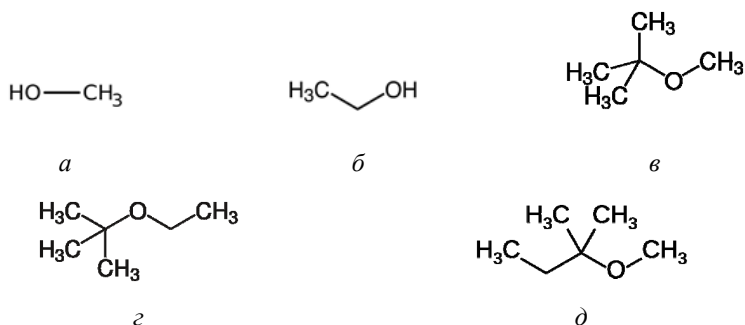


Рис. 2.6. Типові оксигенвмісні сполуки, що використовуються в бензинах:

а – метанол, б – етанол, в – МТБЕ, з – ЕТБЕ, д – МТАЕ

Ці сполуки додаються до складу бензинів у концентрації 10–15 об. % і фактично не є присадками, а радше високооктановими компонентами. Однак, оскільки вони мають ненафтове походження, їх часто визначають як присадки.

Оксигенати не є присадками, що працюють за якимось особливим механізмом. Як зазначалося вище, їх можна розглядати як високооктанові компоненти. Їх ОЧ залежить від розміру молекули: чим вона «важча», тим нижче ОЧ. Цю залежність можна легко простежити, наприклад, для спиртів (табл. 2.10). Починаючи з C_5 , аліфатичні спирти вже не мають переваг перед вуглеводневими компонентами бензину.

Таблиця 2.10. Залежність ОЧ оксигенатів від розміру молекул

Найменування сполуки	Октанове число	
	Дослідний метод	Моторний метод
Метанол CH_3OH	133	105
Етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	118	103
Ізопропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	116	98
Втор-бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	113	94
Ізобутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	105	92
<i>n</i> -Бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	96	78
Аміловий спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	106	92
Гексанол $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	97	76
Гептанол $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	57	46
Ноніловий спирт $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	36	34
МТБЕ	115,2	97,2
МТАЕ	115	98
Диізопропіловий ефір	110	100

Стехіометричне співвідношення мас, що описує кількість повітря, необхідного для повного згорання одиниці маси палива, є важливим для забезпечення процесу згорання. Стехіометричне співвідношення повітря/паливо для АБ зазвичай становить близько 14,5. Горіння оксигенатів характеризується меншим співвідношенням (12–13), що пов'язано з тим, що частка вуглецю та водню в молекулах кисневмісних сполук менша порівняно з молекулами вуглеводнів. Тому в циліндр необхідно подавати більше палива, що містить оксигенати, ніж звичайне вуглеводневе паливо. При цьому теплота згорання стехіометричної суміші оксигенатів не набагато нижча, а іноді навіть вища, ніж у нафтового бензину. Це означає, що енергетичні характеристики поршневого двигуна під час роботи на збагаченому киснем паливі практично не знижуються. Єдиною умовою є регулювання паливної системи на велику подачу палива і, звичайно, наявність паливних баків більшого об'єму.

Порівняльна характеристика фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей оксигемісних сполук і бензину наведена в табл. 2.11.

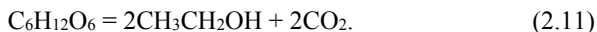
**Таблиця 2.11. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості оксигенатів
та авіаційних бензинів**

Найменування показника	Одиниці вимірювання	Бензин	Етанол	Бутанол	MTBE	MTAE	ETBE
Температура кипіння	°C	>30	7	10	5	8	73
Густина за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	кг/м ³		794	806	740	770	770
Октанове число: – за ММ – за ДМ	од.	91–100	92 108	95 117	110 125	98 111	105 118
Теплота випаровування	кДж/кг	200	840	666	337	329	315
Нижча теплота згорання	кДж/кг	42 000	26 945	33 300	35 190	36 234	34 740
Енергетична ємність	кДж/л	31 500	21 200	26 840	26 040	27 900	26 750
Стехіометричне співвідношення повітря : паливо		14–15	8,95	11,7	13	13,8	13,8
Тиск насиченої пари за $t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$	кПа	38–46	16	5,5	55,2	27,6	20,7
Розчинність у воді за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$	%	–	не обмежено	22,5	4,8	0,2	0,1

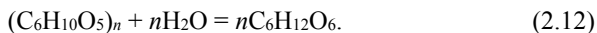
Оксигенати, зокрема спирти, легко розчиняються у воді. Наприклад, етанол розчиняється переважно у воді. Коли вода потрапляє в суміш бензину та етанолу, етанол переходить у водну фазу, і суміш розділяється. Що стосується ефірів, то їх розчинність у воді низька, а для деяких з них нею можна знехтувати.

Було відмічено, що МТБЕ потрапляв до підземних водоносних горизонтів через витоки з підземних резервуарів, що піддавалися корозії в результаті контакту з оксигенатами. Оскільки МТБЕ є досить токсичним, його використання в США та європейських країнах зменшується, а основним оксигенатом залишається етанол. Крім етанолу та МТБЕ, популярними є й інші оксигенати: метил-трет-аміловий ефір, а також продукти алкілування метанолом C₄–C₅ олефіновмісних фракцій термодеструктивних процесів нафтопереробки. В останні роки з'явився термін біооксигенати, до яких відносять етанол і бутанол біологічного походження – отримані ферментацією рослинної сировини.

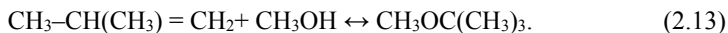
Етиловий спирт зазвичай отримують ферментацією рослинної сировини (біоетанол) або синтетично з води та етилену. Бутиловий спирт також може бути отриманий синтетично або ферментацією. Існує кілька видів ферментації, в результаті яких отримують певні продукти. Зокрема, під час спиртового бродіння цукрів під дією анаеробних бактерій утворюється етанол за наведеною нижче реакцією:



Якщо як сировина використовується крохмаль (картопля, зернові культури) або клітковина (деревина, солома тощо), то вони повинні спочатку пройти стадію гідролізу. Крохмаль і клітковина є полісахаридами, і їх великі молекули не можуть ферментуватися мікроорганізмами. Тому їх необхідно спочатку розділити на мономерні фрагменти гідролізом у присутності сірчаної кислоти або інших кислотних каталізаторів:



Перспективним вважається метод ферментативного гідролізу, що відбувається під дією спеціальних ферментів – гідролаз. Виробництво МТБЕ базується на реакції електрофільного приєднання метанолу до ізобутилену на кислотному каталізаторі, наприклад, іонообмінних смолах:



Реакція є оборотною і протікає з виділенням тепла (42 кДж/моль), тому для досягнення максимальної конверсії сировини високі температури небажані. Існує багато варіантів технологічного оформлення процесу. Як сировину використовують бутан-бутиленову фракцію каталітичного крекінгу, очищену від сполук сірки. Основою обладнання є реактор, заповнений каталізатором, куди подаються метанол і бутан-бутиленова фракція.

Найбільш популярними і практично використовуваними оксигенатами є метанол, етанол, а також МТБЕ і його аналоги, отримані алкілуванням олефіновмісних газів каталітичного крекінгу і піролізу.

Етанол може використовуватися як один з компонентів при виробництві бензину на нафтопереробному заводі. МТБЕ та його аналоги також змішуються з бензином на нафтопереробному заводі. Максимальна концентрація оксигенату рекомендується на рівні 15 об. %, щоб вміст кисню в паливі не перевищував 2,7 %. Вважається, що спеціальне регулювання паливної апаратури транспортного засобу не потрібне.

Під час використання оксигенатів, окрім згаданої вище гігроскопічності, необхідно враховувати й інші недоліки. Наявність полярної гідроксильної групи в спирті визначає його високу хімічну активність порівняно з ефірами і традиційними видами палива. Етанол, навіть з низьким вмістом води, характеризується високою електропровідністю і викликає корозію металів. Він агресивно впливає на цинк, латунний сплав, свинець, алюміній, сталь, покриту свинцево-олов'яним сплавом, припій на основі свинцю. Корозійна дія бензину призводить не тільки до швидкого зносу трубопроводів, резервуарів і паливних баків, а й до забруднення бензину продуктами корозії.

МТБЕ також є корозійно активним, але в меншій мірі, ніж етанол. Іншим його недоліком є низька температура кипіння – мінус 55 °С. МТБЕ поступово випаровується з негерметичних резервуарів, в результаті чого може суттєво знизитися ОЧ бензину. З цієї точки зору МТАЕ вважається кращим.

ОЧ метанолу та етанолу становить приблизно 97 та 104 од. за ММ. Згідно з вимогами до авіаційного бензину марки AvGas 100LL його ОЧ не повинно бути меншим за 99,6 од. Таким чином, можна зробити висновок, що змішування АБ з етанолом є більш доцільним. Враховуючи, що значення густини метанолу та етанолу становлять 791,8 кг/м³ та 789,3 кг/м³ відповідно, можна припустити, що витрата бензино-етанольної суміші буде меншою через меншу різницю густини між етанолом та базовим бензином.

Використання метанолу як компонента авіаційного бензину може бути перспективним з огляду на його високі антидетонаційні характеристики, а також ненафтове походження. Оптимальний вміст метанолу коливається в межах 5–20 об. %. Бензино-метанольні суміші із зазначеними концентраціями характеризуються задовільними експлуатаційними характеристиками і можуть забезпечити значний економічний ефект.

Відомо, що додавання метанолу до АБ знижує теплоту згорання палива і відповідно стехіометричний коефіцієнт при незначних змінах теплоти згорання ДВЗ. У результаті зміни стехіометричних характеристик, введення метанолу в кількості 15 об. % призводить до збіднення ППС у стандартній паливній системі приблизно на 7 %. У той же час, додавання метанолу підвищує ОЧ палива (у середньому на 3–8 од. за вмісту 15 об. %), що дозволяє компенсувати зниження енергетичних показників збільшенням ступеня стиснення. Водночас метанол покращує згорання палива через утворення радикалів, що активують ланцюгові реакції окиснення.

Відомо, що дослідження згорання бензино-метанольних сумішей в одноциліндрових двигунах показали, що впорскування метанолу скорочує період затримки запалювання і тривалість згорання палива. Тепловідведення із зони реакції зменшується, а межа збіднення суміші підвищується і стає максимальною для чистого метанолу.

Особливості експлуатаційних властивостей метанолу в суміші з авіаційним бензином проявляються у підвищенні ККД двигуна та його потужності, проте паливна економічність знижується. Згідно з даними, отриманими на одноциліндровому агрегаті, ККД двигуна збільшується приблизно на 3 %, потужність – на 3–4 %, при цьому витрата палива зростає на 8–10 %. Для холодного пуску двигуна з високим вмістом метанолу в бензино-метанольній суміші або за низьких температур застосовують деякі технологічні заходи: електропідігрів повітря або ППС, часткову рециркуляцію гарячих відпрацьованих газів, домішки летких компонентів і деякі інші. Додавання метанолу в бензин в цілому сприяє зниженню токсичності відпрацьованих газів.

У зв'язку з високою вартістю та обмеженим виробництвом стабілізаторів бензино-метанольних сумішей пропонується використовувати суміш спиртів: ізобутанолу, пропанолу та етанолу. Така стабілізуюча добавка може бути отримана в єдиному технологічному циклі спільного виробництва метанолу та вищих спиртів. Додавання 1 об. % ізопропанолу знижує температуру фазового поділу майже на 10 °С, а додавання 25 об. % підтримує стабільність сумішей з вмістом метанолу 15 об. % навіть за низького вмісту ароматичних сполук у бензині майже до мінус 40 °С у широкому діапазоні вмісту води.

Додавання навіть невеликої кількості метанолу змінює фракційний склад палива. Як наслідок, зростає схильність до утворення парових пробок у паливній системі. Згідно з розрахунками, для 10 об. % суміші метанолу з бензином утворення парових пробок можливе за температури навколишнього повітря на 8–11 °С нижче, ніж для звичайного палива. Регулювання фракційного складу бензинового палива можливе зменшенням вмісту легких компонентів з урахуванням подальшого додавання метанолу. Корозійна активність бензино-метанольних сумішей значно нижча, ніж метанолу, але вона залежить від наявності води. У сумішах, що містять 10–15 об. % метанолу, кородують сталь, латунь і мідь, тоді як алюміній кородує повільно зі зміною кольору.

Завдання для самостійної роботи

- 1. Основні види сировини, що використовуються для виробництва сучасних авіаційних бензинів.*
- 2. Охарактеризуйте основні вимоги до фізико-хімічних властивостей бензинів.*
- 3. Опишіть технічні вимоги до бензинів. Наведіть та охарактеризуйте відмінності у вимогах до експлуатації автомобільних і авіаційних бензинів.*
- 4. Опишіть види альтернативних автомобільних і авіаційних бензинів. Охарактеризуйте причини та тенденції їх виробництва у світі.*
- 5. Опишіть типовий технологічний процес виробництва бензинів.*

6. У чому полягають відмінності між основними видами окисленнєвмісних добавок до палив?

7. Охарактеризуйте вплив окисленнєвмісних сполук на експлуатаційні властивості бензинів.

8. Що таке антидетонаційні властивості бензинів? Якими показниками вони характеризуються?

9. Охарактеризуйте основні напрями досліджень у галузі виробництва реформульованих авіаційних бензинів.

10. Які вам відомі методи підвищення октанового числа бензинів?

11. Які вам відомі методи перероблення біомаси на автомобільні та авіаційні бензини?

12. Опишіть основні етапи процесу виробництва бензинів методом ФТ-синтезу.

13. Опишіть основні етапи процесу виробництва бензинів методом синтезу MtG.

14. Які стандарти регламентують якість реформульованих авіаційних бензинів (безсвинцевих)?

15. У чому полягає особливість виробництва автомобільних і авіаційних бензинів?

3. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ БІОГЕННИХ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ

Біогенне дизельне паливо (БДП) – це екологічно чисте моторне паливо для ДВЗ зі стисненням (дизельних двигунів), що одержується хімічним обробленням рослинних олій або тваринних жирів, що може служити додатком (компонентом) дизельного палива або повністю замінювати його.

Переваги БДП перед паливом нафтового походження:

по-перше, БДП має кращі екологічні характеристики:

- воно практично не містить сірки, ароматичних вуглеводнів, а також у складі БДП практично відсутні канцерогенні вуглеводні, наприклад, бенз- α -пірен;

- через атоми кисню, що містяться в молекулах БДП, досягається більш повне згорання палива, тобто відбувається значне зменшення кількості незгорілих вуглеводнів і сажі у відпрацьованих газах;

- більш високе ЦЧ. Для мінерального дизельного палива ЦЧ становить 42–45 од. Для БДП – не менше 51 од.;

- високі змащувальні властивості, що покращують експлуатаційні характеристики БДП, що сприяють збільшенню терміну служби ДВЗ і елементів паливної системи, в середньому на 60 %.

по-друге, БДП є більш безпечним під час зберігання та транспортування, оскільки володіє високою температурою спалаху й легко розкладається мікроорганізмами під час попадання в ґрунт.

Історія розвитку БДП має низку своїх особливостей. Різні види палива на основі рослинних олій використовувалися для роботи дизельних двигунів приблизно до 1920-х рр. Пізніше їм на зміну прийшло нафтове дизельне паливо, що володіло такими перевагами, як: краща ціна, доступність та наявність державного субсидування. Крім того, були зроблені певні удосконалення двигунів. Інтерес до БДП поновився в 70-х рр. – у часи нафтової кризи. Однак, з економічних причин, з урахуванням підтримки нафтової галузі, даний вид палива знову залишився на позиції «слабкої альтернативи».

Якщо не брати до уваги поодинокі приклади виробництва БДП протягом останнього століття, можна говорити про те, що промислове виробництво даного виду альтернативного палива сформувалося в 1992 р. в ЄС (у Німеччині). Через 10 років виробництво досягло обсягу приблизно в 1 млн т і подальше тенденційно зростає. Біогенне дизельне паливо вже набуло поширення в багатьох країнах Європи і Америки. Вже зараз від 10 до 15 % споживаного палива припадає саме на БДП. І надалі обсяги будуть тільки рости. З 2009 р. усі країни Європейського Союзу (за Конвенцією 2003 р.) зобов'язані продукувати та споживати БДП і прагнути до заміни п'ятої частини нафти, що використовує транспортний сектор, альтернативними видами моторного палива. Попит на БДП перевищує його виробництво, тому основною проблемою є збільшення обсягів виробництва насіння рослинних олій.

Біогенні дизельні палива (естери жирних кислот (ЕЖК)) можуть використовуватись у чистому вигляді, а у багатьох країнах світу додаються в різних кількостях до складу традиційного дизельного палива. Суміші з ЕЖК використовуються як дизельне паливо для дорожніх транспортних засобів і позашляхової техніки, а також як побутове пічне паливо, суднове дизельне та для стаціонарних газотурбінних установок.

Загальні технічні вимоги до метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) регулюються ДСТУ 6081:2009, а етилових естерів жирних кислот (ЕЕЖК) – ДСТУ 7178:2010. Палива, що містять у своєму складі ЕЖК мають маркування «В», «В100» – чисте БДП. Якість ЕЖК і технологічний режим їх виробництва залежать, насамперед, від складу та властивостей вихідної олії.

ЕЖК першого покоління – це переважно з олій їстівних культур. У другому поколінні використовуються технічні рослинні олії, тваринні жири, свиняче сало та яловичий жир. Третє покоління – це водорості, що відіграють дуже важливу роль у виробництві ЕЖК, володіючи численними перевагами, такими як вищий вміст олії порівняно з іншими культурами й екологічність. Водорості не впливають на довкілля, вимагаючи невеликої площі для вирощування. Як сировину також використовують відпрацьовані олії, промислові й господарські відходи.

3.1. Основи технологій одержання біогенних дизельних палив

Найбільш поширеними рослинними культурами для виготовлення БДП в світі є соя, ріпак, соняшник, ріжій та пальма. Властивості палив отриманих з олій цих рослин на сьогодні найбільш вивчені. Але, зазвичай для отримання ЕЖК, різні країни використовують різну сировину, притаманну та доцільну для свого регіону. Так в ЄС це ріпак або ріжій, у США – соя, в Індонезії та Малазії – пальмова олія, на Філіпінах – кокосова олія. З кожним роком зацікавленість ЕЖК як компонентом палив зростає, виконуються дослідження, щодо селекції сортів або генетичної модифікації рослинних культур, спрямованих на додавання до складу олій нижчих поліненасичених і насичених вуглеводнів для підвищення стабільності, а також на скорочення жирнокислотних ланцюгів з метою покращення низькотемпературних властивостей. Зростає число нових технологій синтезу (з використанням твердих каталізаторів, застосування смол для фільтрування та осушення, подальше перероблення та розділення для отримання компонентів авіаційних палив). Крім цього, постійно досліджуються нові джерела олій (таких як ятрофа, водорості, ферментативне виробництво тригліцеридів з целюлози), використання мікроорганізмів для прямого отримання МЕЖК з цукру і навіть отримання ЕЖК з мулу муніципальних стічних вод.

Для України традиційним джерелом тригліцеридів є соняшник, ріпак або ріжій. Але існують й інші види сировини. В Україні є значна кількість технічних жирів, що не можуть бути використані для виготовлення мила через невідповідність нормам за кольором, прозорістю, забруднення домішками та ін. Зокрема йдеться про суміш свино-яловичого жиру, що є відходом м'ясопереробки, курячий та риба́чий жири. Такий жир можна використовувати як сировину для синтезу ЕЖК. У порівнянні з високоякісними рослинними оліями, вони мають невисоку вартість. Технічний свино-яловичий жир спалюється або закопується у могильники. Курячий та риба́чий жири використовуються лише частково як домішки до кормів для тварин, інша, більша частина, може служити для виготовлення ЕЖК. З кожним роком зацікавленість ЕЖК як компонентом моторних палив зростає, виконуються дослідження, щодо селекції сортів або генетичної

модифікації рослинних культур, спрямованих на введення в склад олій нижчих поліненасичених і насичених вуглеводнів для підвищення стабільності, а також на скорочення жирнокислотних ланцюгів для покращення низькотемпературних властивостей. Біодизельне паливо на основі рослинних олій може вироблятися з більш ніж п'ятидесятьох олійних культур. За елементним складом рослинні олії близькі один одному, а від нафтового палива відрізняються присутністю кисню. Вибір сировини залежить від її доступності й обсягів, наприклад, обсяг для олій залежить від продуктивності на гектар. Крім того, у сировині слід враховувати вміст вільних жирних кислот, вологи.

Мікродорості є найбільш ефективним біологічним продуцентом природних вуглеводнів у формі жирних кислот, а отже – і універсальним відновлюваним джерелом біомаси, придатною для швидкої переробки на ЕЖК. На сьогодні використовується величезна кількість способів культивування фототрофних мікроорганізмів, але не всі вони можуть забезпечити низьку собівартість готової продукції (рис. 3.1–3.3).



Рис. 3.1. Принципова блок-схема технологічного процесу продукування біодизельного палива з мікродоростей

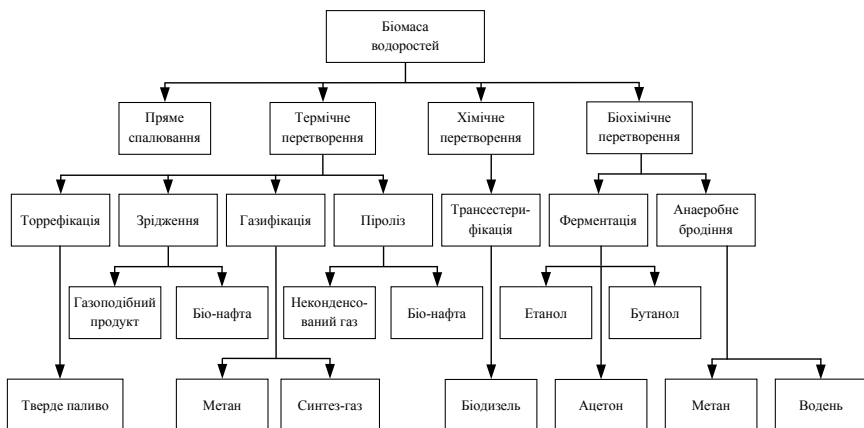


Рис. 3.2. Систематизація способів перероблення мікроводоростей та їх кінцевих продуктів

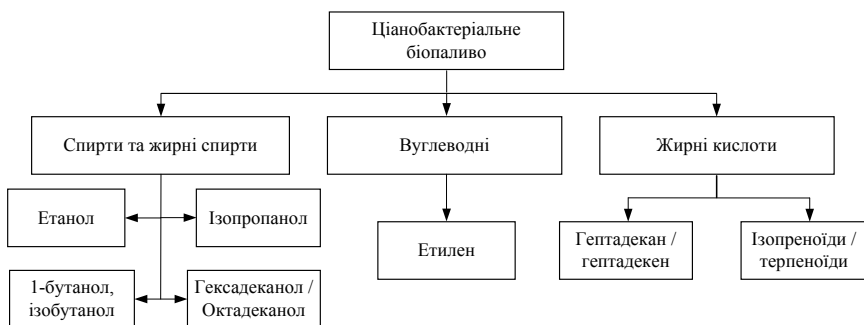


Рис. 3.3. Систематизація кінцевих продуктів, у тому числі біопалив, продукованих з ціанобактерій

Через несприятливі кліматичні умови та географічне положення в даний час вирощування біомаси мікроводоростей у відкритих джерелах не є перспективним напрямом для України. Використання біореакторів дозволяє використовувати як середовище промислові відходи й отримати високий вихід біомаси під час культивування.

Виробництво ЕЖК з мікроводоростей дозволить зменшити залежність від традиційних моторних палив, раціонально використовувати

відходи цукрових і целюлозних виробництв як поживного середовища під час технологічних процесів культивування мікроводоростей. Але така технологія не є конкурентнопроможною по відношенню до традиційних видів палив через низьку рентабельність виробництва.

3.1.1. Теоретичні основи технологічного процесу

Традиційно альтернативне паливо отримують переестерифікацією. Реакція переестерифікації протікає у присутності лужних або кислотних каталізаторів. Процес складається з трьох послідовних і оборотних реакцій, в яких тригліцериди перетворюються на диґліцериди, а потім на моноґліцериди і, нарешті, на гліцерин.

Естери жирних кислот утворюються в кожній із трьох реакцій. Таким чином, виходячи з молекули тригліцериду, в кінці загальної реакції, виходять три молекули естерів, а як побічний продукт утворюється гліцерин (рис. 3.4).

Через економічну доцільність зазвичай використовується метанол. На виробництво ЕЖК впливають різні фактори, такі як температура, тривалість реакції, концентрація каталізатора й молярне відношення спирту до олії. Як правило, швидкість реакції зростає зі збільшенням температури. Через природу каталізатора, його концентрація значно впливає на технологічний процес.

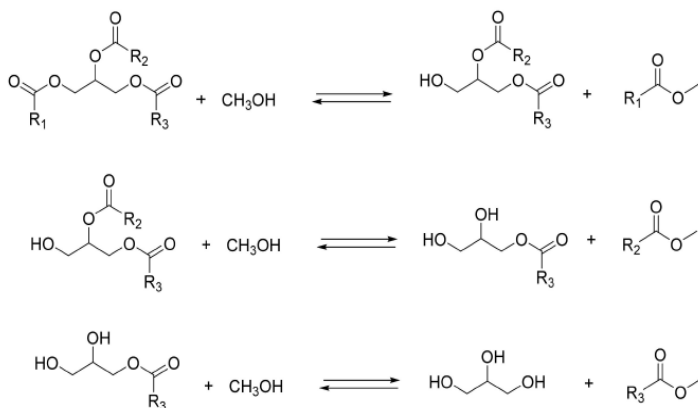


Рис. 3.4. Загальна схема реакції переестерифікації у присутності метанолу

Велика площа каталітичної поверхні реагує швидше, і реакція завершиться за короткий час, тоді як велика концентрація каталізатора сповільнює реакцію.

3.1.2. Каталізатори для виробництва біогенних дизельних палив

Найбільшого поширення під час виробництва ЕЖК набув гомогенний лужний каталізатор завдяки його здатності реагувати за низьких температур і атмосферному тиску, забезпечуючи високу конверсію за короткий час. Найчастіше використовують NaOH, CH_3ONa і KOH. Під час використання лугу паралельно з основною реакцією протікають побічні реакції: нейтралізація вільних жирних кислот, омилення моно-, ди-, тригліцеридів вищих жирних кислот і ЕЖК.

Гомогенний лужний каталізатор оцільно використовувати при вмісті вільних жирних кислот (ВЖК) і води не більше 3 % та 0,05 % відповідно. В іншому випадку реакція з ВЖК призводить до омилення, дезактивації каталізатора і зниження виходу конверсії цільового продукту. Кількість продуктів омилення підвищується зі збільшенням концентрації каталізатора понад 1,3 %, тривалості процесу й підвищенням температури до 50 °C.

До основних недоліків цього каталізатора відноситься піноутворення та труднощі з вилученням, що призводить до збільшення витрат на виробництво ЕЖК.

Окрім гомогенного лужного каталізаторі також на практиці використовують гомогенний кислотний каталізатор. На результати гомогенного кислотного каталізу не впливає присутність ВЖК, що дозволяє використовувати дешеву сировину. Ефективність каталізатора вища за вмісту ВЖК більше 1 %.

Однак цей процес має й недоліки, серед яких, нижча швидкість реакції, високі температура і молярне співвідношення «спирт:сировина», труднощі під час відділення каталізатора, а також екологічність.

Основні недоліки гомогенних каталізаторів на практиці вирішуються використанням гетерогенних каталізаторів. Така система складається з твердого гомогенного каталізатора та двох фаз рідин, що змішуються.

Досліджено синтетичні каталізатори на основі гідроксидів лужних металів (Na, K) та оксидів лужноземельних металів (Ca, Mg, Sn, Zn). Гетерогенні тверді каталізатори легко вилучаються і можуть використовуватися повторно, не вимагають стадії поділу, але менш ефективні, ніж гомогенні каталізатори.

Використання твердих кислотних каталізаторів, таких як, цеоліти, іонообмінні смоли, сульфатовані оксиди металів і сульфатовані вуглецеві волокна має низку переваг.

Каталізатор легше відокремлюється від реакційного середовища, регенерується та переробляється. Однак гетерогенний кислотний каталізатор менш активний, вимагає тривалішого часу реакції, високої температури, тиску, а також більш високого молярного співвідношення «спирт:олія» порівняно з лужними каталізаторами.

На сьогодні одними з перспективних каталізаторів у світі вважають каталізатори на біоснові. Активні дослідження ефективності сьогодні виконуються з метою вивчення кальцієво-калієвого (Ca-K) каталізатора на біоснові. Даний каталізатор можна легко регенерувати. Каталізатор на біоснові зберігав каталітичну активність від 1-го циклу до 4-го циклу з незначним зниженням від 93,6 мас. % до 92,20 мас. %. Але у 5-му і 6-му циклах спостерігалось значне зниження (89,7 мас. % та 88,7 мас. %), пов'язане з гліцеридними групами, що блокували отвори каталізатора. Регенерацію даного каталізатора можна здійснювати без значної втрати ефективності не більше 4 разів.

На сьогодні виявлено, що використання ферментів як біокаталізаторів під час виробництва ЕЖК дозволяє знижувати собівартість виробництва. Ферменти мають численні переваги, такі як біорозщеплюваність, можливість повторного використання, одночасне перетворення ВЖК і тригліцеридів на ЕЖК, відсутність побічних продуктів, м'які умови роботи й легше розділення продукту.

Крім того, запобігають протіканням побічних реакцій, таких як омилення та гідроліз. Однак ферменти мають недоліки, такі як висока вартість, триваліший час реакції, інгібування метанолом і обмежена регенерація самих себе.

3.1.3. Технологічні установки для одержання біогенних дизельних палив

Систематизація процесів переестерифікації представлені на рис. 3.5.

Для виробництва ЕЖК використовуються кілька типів установок, реакторів, кожен з яких допускає різні робочі умови щодо хімічної природи реагентів та продуктів, а також експлуатаційних параметрів роботи. На всіх типах установок реалізуються основні етапи одержання ЕЖК (рис. 3.6, додаток Ж).

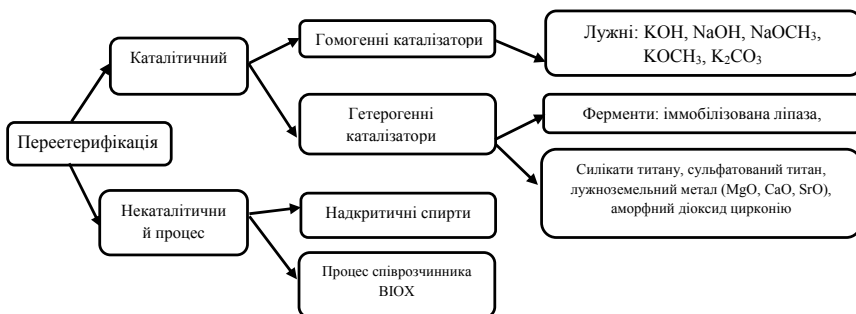


Рис. 3.5. Класифікація процесів переестерифікації

Установка періодичної дії. Традиційна технологія отримання метилового естеру (МЕЖК) основана на етерифікації триглицеридів рослинної олії метанолом з використанням лужних або кислотних каталізаторів (рис. 3.7).

Для проходження реакції етерифікації жир (наприклад, рослинну олію) змішують з метанолом (в пропорції приблизно 10:1) в присутності каталізатора за температури 35–40 °С. У разі застосування кислотного каталізатора тривалість реакції етерифікації становить від однієї до 45 год,

лужного – від декількох десятків хв до 8 год (залежно від температури і тиску), причому в початковий період реакція протікає повільно внаслідок двофазної природи системи метанол/олія, тому необхідно проводити інтенсивне перемішування реагентів.

У результаті реакції утворюється суміш метилового естеру та гліцеролу. Суміші дають відстоятися, в результаті чого вона розділяється. Гліцерол, як важча фракція ($\rho = 1261 \text{ кг/м}^3$), опускається вниз, а метиловий естер, як більш легкий ($\rho = 860\text{--}900 \text{ кг/м}^3$), розміщується над ним. Метиловий естер та гліцерол зливаються в різні місткості. Залежно від виду каталізатора, що застосовується для виробництва МЕЖК за традиційною технологією, розрізняють процеси з гомогенним та гетерогенним каталізаторами.

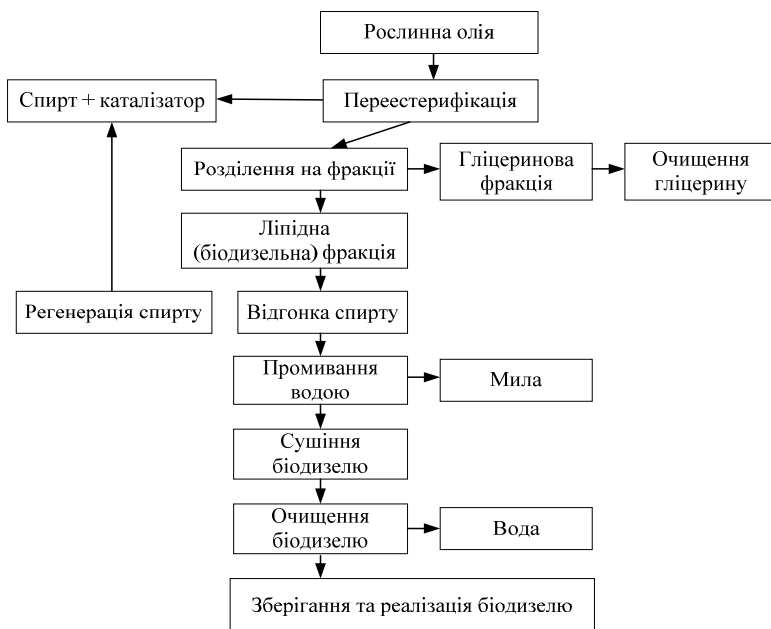


Рис. 3.6. Принципові технологічні етапи виробництва БДП

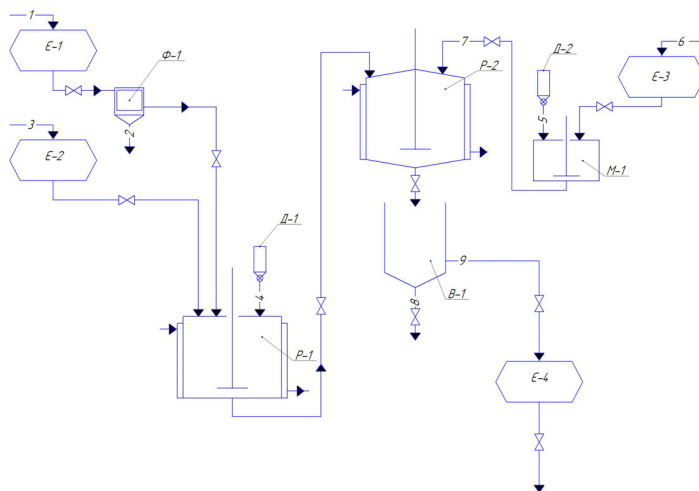


Рис. 3.7. Технологічна схема періодичної дії одержання БДП: Є1-4 – ємності;
 Ф1 – фільтри; P1-2 – реактори; Д1-2 – дозатори; М-1 – міксер; В-1 – відстійник;
 1 – рослинна олія (ріпакова, соняшникова, рицинова тощо); 2 – домішки; 3 – метанол;
 4 – їдкий натр сухий; 5 – лимонна кислота суха; 6 – вода; 7 – промивний розчин свіжий;
 8 – промивний розчин відпрацьований; 9 – МЕЖК

Установка безперервної дії. При безперервному процесі переетерифікація здійснюється у двох послідовних реакційних контурах із проміжним відбором утвореного гліцерину, що дозволяє збільшувати вихід продукту. Вихідні компоненти об'ємно дозуються насосом у реакційний контур першого реактора, у якому забезпечується оптимальні температура й тиск. Реакція здійснюється за температури 90–110 °С і відповідному тиску 0,3–0,4 МПа. У першому реакторі є статичний сепаратор, з якого шар із суміші ЕЖК і неперетворених тригліцеридів, надходить у реакційний контур другого реактора, де змішується зі свіжим спиртом і каталізатором. Продукти реакції з низу реактора проходять через центрифугу, у якій відділяється гліцерин, а жировий потік повертається в реакційний контур першого реактора.

ЕЖК подаються у вакуумну ємність блоку відбору метанолу, де нагріваються і проходять глибоке вакуумне очищення. Пари спирту конденсуються у теплообміннику. Після блоку відбору спирту ЕЖК

надходить на блок очищення від залишкового спирту за допомогою йоннообмінних смол та блок фільтрації від механічних домішок. Даний метод забезпечує високий вихід ЕЖК, неперервність процесу та високу швидкість реакції. Однак складність технологічного процесу і достатньо висока чутливість до якості сировини обмежують сферу застосування.

У періодичному процесі сировину, каталізатор і спирт попередньо завантажують у реактор, де нагрівають до температури 70 °С. Отриману суміш відстоюють та відділяють гліцерин. Вихід ЕЖК складає 97 %. Отримані ЕЖК обробляють різними способами залежно від їх подальшого застосування.

Установка складається з двох основних груп модульних блоків. Перша група модульних блоків реакторів потрібна для проведення хіміко-технологічного процесу. Друга складається з резервуарів для зберігання сировини, готової продукції та супутньої продукції.

Перша група модульних блоків складається з:

- реактор № 1, де відбувається процес абсорбції, очищення сировини й доведення до потрібних параметрів;
- реакторі № 2, в якому відбувається основна реакція;
- реактор № 3, в якому розчиняється гідроокис калію в спирті;
- реактор № 4, призначений для відмивання ЕЖК від залишків спирту та гліцерину.

Підготовлена олія (або жир) з реактора № 1, підігрівається до 60 °С і компаундується протягом 15 хв із сумішшю спирту та каталізатора з реактора № 3. Після закінчення процесу суміш розділяється на гліцерин та ЕЖК, що потім скеровуються в реактор відмивання № 4. Дана установка вирізняється відносною простотою технологічного процесу, невисокою вартістю технологічної лінії та можливістю використання сировини низької якості. До недоліків можна віднести: невисокий вихід ЕЖК і тривалий перебіг реакції.

Відмінності технологічних схем процесу виробництва ЕЖК переестерифікацією рослинної олії метанолом:

- у безперервному процесі використовується попередньо очищена олія (або жир), у періодичному – очищення сировини від домішок і доведення до потрібних параметрів відбувається у реакторі № 1;

- у безперервному процесі в реактор окремо подаються олія (або жир), каталізатор, спирт, у періодичному – розчинення каталізатора в спирті відбувається в окремому реакторі. В основний реактор подається підготовлена сировина і заздалегідь приготовлена суміш спирту і каталізатору;

- змішування у безперервному процесі виконується за допомогою гідродинамічного змішувача без додаткового прогрівання у реакторі суміші, а у періодичному – за допомогою струменевого насоса за постійного прогрівання суміші у реакторі переестерифікації;

- у безперервному процесі сирі ЕЖК проходять вакуумне сушіння, та пропускаються через шар йоннообмінної смоли (для відділення спирту), а у періодичному – сирі ЕЖК в реакторі № 4 відмиваються зрошуванням оборотною водою.

Кавітаційна установка. Робота кавітаційних реакторів заснована на ефекті кавітації (утворення в рідині порожнин, заповнених газом), що виникає в результаті місцевого зниження тиску в рідині, що може відбуватися або за збільшення її швидкості (гідродинамічна кавітація), або при проходженні акустичної хвилі великої інтенсивності. Переміщаючись разом з потоком в область з більш високим тиском, кавітаційна бульбашка лопається, викликаючи цим появу ударної хвилі.

Кавітацію розділяють на чотири основні типи, за методом створення порожнин: акустична, гідродинамічна, оптична й магнітноімпульсна. Акустична кавітація використовує ультразвук для створення порожнин. Гідродинамічна кавітація – це явище, за якого велика кількість порожнин утворюється через перепад тиску рідини, що проходить через звуження. Оптична кавітація ґрунтується на зміні тиску. Магнітноімпульсна кавітація відрізняється від звичайного кавітаційного процесу дією магнітного поля на мікроплазмі утворення, що виникають за активної кавітації. Серед

чотирьох типів кавітації лише акустична й гідродинамічна виробляють достатню інтенсивність, необхідну для виробництва ЕЖК.

Перевагою кавітаційних реакторів є їх висока продуктивність. Однак при цьому може знижуватися якість ЕЖК, оскільки дуже короткий час, протягом якого відбувається перемішування реагентів, не завжди забезпечує утворення якісного цільового продукту (рис. 3.8).

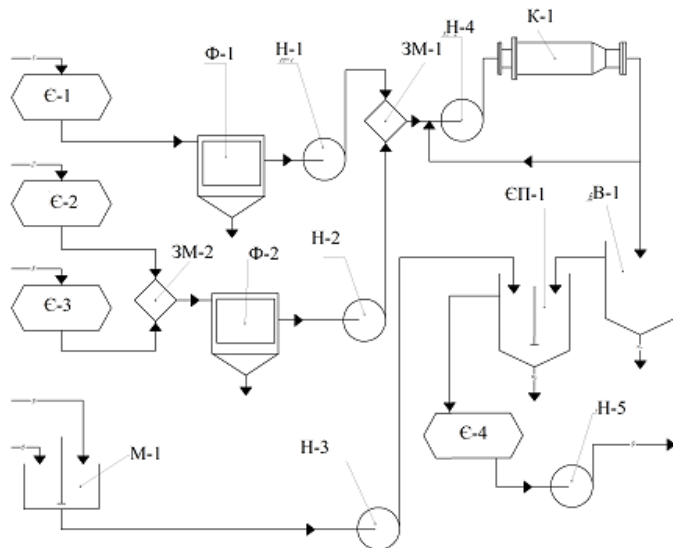


Рис. 3.8. Принципова технологічна схема отримання ЕЖК кавітаційним методом:

К-1 – кавігатор; Н-1-5 – відцентрові насоси; Є-1-4 – ємності; Ф-1-2 – фільтри; 3М-1-2 – змішувачі; ЄП-1 – ємність для промивання; В-1 – відстійник; М-1 – міксер

Установка з використання мембранного реактора. Мембранні технології здатні розділяти різні елементи в єдиній технологічній установці. Мембранний реактор забезпечує проходження тільки компонентів з меншим молекулярним розміром, затримуючи компоненти з великим молекулярним розміром. Даний метод посилює взаємодію між олією та каталізатором, що дозволяє отримати максимальний вихід продукту.

Спирт і олія по черзі додаються у змішувальний бак з промотором на основі СаО та активованого вугілля і після безперервно вводиться

метанол. Даний реактор дозволяє синтезувати ЕЖК без додаткового очищення і промивання. Максимальна конверсія естерів 96,9 %, була досягнута за температури 65 °С протягом 90 хв, мольному співвідношенні спирту до олії 4,2:1 і концентрації каталізатора 3,0 мас. %.

Даний метод має значні переваги порівняно з традиційними. При застосуванні мембранної технології утворюється невелика кількість стічних вод. Крім того, мембрану можна використовувати як засіб для очищення стічних вод, що утворюються під час розділення та очищення ЕЖК.

Установка з використанням мікрохвиль. ЕЖК можливо отримувати за допомогою мікрохвиль частотою між радіо- та інфрачервоними хвилями, що прискорюють хімічну реакцію між спиртом і сировиною, зменшуючи час реакції з годин до кількох хвилин. Для процесу переестерифікації вміст вологи й вільних жирних кислот має бути дуже низьким; інакше каталізатор лужного типу витратиметься на їх нейтралізацію, а волога утворюватиме мило та спінюватиметься, що ускладнить відділення гліцеринової фракції. Необхідно визначити оптимальні значення і кількість різних змінних для отримання максимального виходу ЕЖК з різної сировини. У таких установках рекомендується використовувати безперервний проточний мікрохвильовий реактор для переестерифікації олії метанолом.

Очищення цільового продукту. Відокремлення ЕЖК від каталізаторів, надлишку спирту, гліцерину та залишків олії, що не прореагувала, є важливим для забезпечення необхідної якості та захисту двигуна. Вибір методів очищення залежить від каталізатора, що використовується.

У присутності луку поряд з основною реакцією протікають побічні процеси – нейтралізація вільних жирних кислот, омилення моно-, ди-, тригліцеридів вищих жирних кислот і ЕЖК. Кількість продуктів омилення підвищується зі збільшенням концентрації каталізатора понад 1,3 %, тривалості процесу та підвищенням температури до 50 °С.

Під час використання гомогенного лужного каталізатору застосовують промивання водою. Цей етап передбачає промивання спочатку підкисленою водою, а потім нейтральною водою для видалення розчинених у воді домішок, залишків спирту й гліцерину. Але даний метод непридатний

для промивання ЕЖК виробленого з використанням гетерогенних каталізаторів, оскільки призводить до утворення кальцієвого мила.

Метод осадження використовується для видалення іонів кальцію (гетерогенні реакції, що каталізуються CaO) за допомогою різних осаджувачів, таких як щавлева й лимонна кислоти, а утворений осад можна легко видалити осадженням. ЕЖК, вироблені з використанням ферментів і гетерогенних каталізаторів на біооснові, видаляються центрифугуванням.

Існують два основні способи вакуумної осушки. Згідно з першим способом, ЕЖК (1) відокремлюють від гліцеринової фракції, промивають розчином слабкої органічної кислоти, потім водою і сушать під вакуумом. За другим способом, ЕЖК (2) без попередньої підготовки виділяють з реакційної суміші вакуумної дистиляцією за тиску 100–130 Па і температурі 170–220 °С. Цей спосіб дозволяє отримувати продукт максимальної чистоти, але з меншим виходом, що зменшується пропорційно до виходу кубового залишку. Вакуумна дистиляція дозволяє отримати 99,8 % метанолу. Відновлений метанол і гетерогенні каталізатори можна повернути знову в процес. Сирий гліцерин може використовуватися як сировина для інших хімічних процесів, але в ньому висока кількість домішок (мило, спирт, гліцериди тощо), що перешкоджають його безпосередньому використанню. Для вирішення цієї проблеми використовують методи нейтралізації, мікрофільтрації, обмінні смоли для обробки сирого гліцерину.

Знижені густина та в'язкість ЕЖК (2), очищених вакуумною дистиляцією, зумовлені підвищеним вмістом в них естерів з меншою довжиною вуглеводневого радикалу. ЕЖК (2) вирізняються вищою температурою спалаху і нижчим вмістом вологи, що пов'язано з відгонкою легколетких компонентів за високих температур, а також нижчими кислотними числами, оскільки вільні жирні кислоти в основному залишаються в кубовому залишку.

3.1.4. Некаталітичне виробництво біогенних дизельних палив

У некаталітичному процесі переетерифікації не використовується каталізатор, тому не відбувається омилення, немає необхідності видаляти каталізатор. Здебільшого використовують два методи: процес у надкритичних умовах і процес із співрозчинником ВІОХ.

У надкритичних умовах суміш стає єдиною гомогенною фазою, що прискорює реакцію, оскільки відсутня масообмінна фаза, що обмежує швидкість реакції. Спирт є одночасно реагентом і каталізатором. Доцільно додавати воду для покращення розділення продуктів, що підвищує вихід ЕЖК. Основні недоліки даного процесу – висока вартість обладнання через високу температуру (170–350 °C) і тиск (10–60 МПа).

Гліцерин створює проблеми під час класичної каталітичної переетерифікації, оскільки необхідні подальші кроки для розділення гліцеринової фракції та ЕЖК. У надкритичних умовах гліцерин термічно розкладається і реагує зі спиртом, через реакції етерифікації утворює гліцерінові естери, дигліцероли та спирти, що змішуються з ЕЖК. Присутність цих низькомолекулярних сполук може покращити властивості холодної плинності та в'язкість. Окрім метанолу та метилацетату, використовують етанол, МТБЕ і диметилкарбонат.

Метил-трет-бутиловий естер і тетрагідрофуран використовуються як інертні співрозчинники ВІОХ для створення однофазної системи розчинення в ній спирту. Даний процес дозволяє зменшити час реакції (до 5–10 хв), оскільки підвищує розчинність спирту в співрозчиннику.

3.2. Властивості та якість біогенних дизельних палив

За своїми фізико-хімічними характеристиками ЕЖК схожі з нафтовими дизельними паливами, що забезпечує їх повну сумісність. Ці види палив добре змішуються та не розшаровуються навіть за наявності розчиненої води. У порівнянні з нафтовими дизельними паливами БДП мають низку переваг не тільки за екологічними показниками. ЕЖК та їх суміші використовуються на тому ж обладнанні, що і звичайні дизельні

палива, часто без модифікацій та обмежень. Тому до ЕЖК та їх сумішам прийнятні ті ж характеристики палив і принципи, що стосуються двигунів та обладнання, що й для дизельних палив. Побічний продукт виробництва – гліцерин, має широке застосування в промисловості. Очищений гліцерин використовують для виробництва технічних миючих засобів, автохімії. Після глибокого очищення отримують фармакологічний гліцерин, тонна якого на ринку коштує близько 1 тис. євро. При додаванні фосфорної кислоти до гліцерину можна отримати фосфорні добрива.

У той же час, БДП має деякі недоліки. Наприклад, в холодну пору року необхідно підігрівати паливо, що надходить з паливного бака в паливний насос, або застосовувати суміші БДП з дизельним паливом. Біогенне дизельне паливо довго не зберігається (близько 3 місяців).

Аналіз фізико-хімічних властивостей зразків БДП свідчить, що синтезовані ЕЖК не повною мірою відповідають вимогам стандартів для традиційного дизельного палива. Більш висока густина та в'язкість БДП призводить до збільшення тиску й погіршення показників упорскування, що призводить до потрапляння на стінки камери згорання більшої кількості палива. Також підвищена в'язкість БДП призводить до неповного згорання та може викликати поломку двигуна. З пониженням в'язкості палива середній діаметр крапель палива зменшується та стає більш однорідним розпил. Однак при цьому кут розсіювання паливного струменя збільшується, а далекобійність зменшується. Чим вище поверхневий натяг, тим більш стійка крапля до впливу зовнішніх сил і тим більше її розміри. Також, за низької температури паливо втрачає текучість, стає гелем, що не може бути прокачаний по трубопроводу.

Довголанцюжкова вуглеводнева структура БДП з невеликою кількістю подвійних зв'язків (що повторює структуру природних олій та жирів, що є сировиною для його синтезу) і естерні зв'язки з короткими ланцюгами спиртів, забезпечують високе ЦЧ, хорошу змащувальну здатність (не через сірку, а внаслідок утворення граничного шару на поверхні тертя), біорозчеплюваність та низький рівень емісії шкідливих викидів. Спалювання ЕЖК в дизельному двигуні дає меншу кількість недопалених вуглеводнів,

оксиду вуглецю та твердих частинок, ніж звичайне дизельне паливо. Показники ЕЖК залежать від декількох аспектів: від природи олії, а саме від її жирнокислотного складу, або від ступеня переробки олії, параметрів проведення процесу переестерифікації та якості очищення.

Показники якості ЕЖК нормуються державними стандартами. У табл. 3.1 наведено порівняльну характеристику показників якості БДП за вимогами стандартів на МЕЖК ASTM D6751-08, EN 14214 та ДСТУ 6081:2009.

Вміст сірки. Природні рослинні олії майже не містять сірки (зазвичай менше 1–2 мг/кг), але біодизель, отриманий з тваринних жирів або «жовтого жиру» (олії – відходи підприємств громадського харчування) може містити сірку у кількості 15 мг/кг. Це зумовлено переходом в жир речовин з щетини або шкури у процесі витоплювання або при використанні олії для смаження таких продуктів з високим вмістом сірки, як цибульні кільця.

Фракційний склад. Дистиляційні характеристики дизельного палива дуже впливають на його експлуатаційні властивості. Від фракційного складу залежить повнота випаровування, швидкість утворення паливноповітряної суміші та сам процес згорання, але для біодизеля термін «крива дистиляції» застосувати не можна. Якщо дизельне паливо нафтового походження містить сотні сполук, що киплять за різних температур, то біодизель складається всього з деяких, в основному з алкілових естерів жирних кислот з ланцюгами від 16 до 18 атомів вуглецю з мінімальними варіаціями числа подвійних вуглеводневих зв'язків. БДП – практично єдиний продукт, і не потребує подальшого розкладу або відгонки індивідуальних естерів. Таким чином для БДП характерним є вузький інтервал температур, ніж для традиційної кривої дистиляції. Внаслідок цього будь-яке БДП, незалежно від сировини, має дуже вузький інтервал кипіння зазвичай від 330 °C до 357 °C. У випадку з БДП википання до 360 °C може свідчити лише про відсутність забруднень висококиплячими компонентами.

Таблиця 3.1. Вимоги до якості метилових естерів жирних кислот

Найменування показника	ASTM D6751-08		EN 14214		ДСТУ 6081:2009	
	Значення	Метод визначення	Значення	Метод визначення	Значення	Метод визначення
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7
Вода та осад, об. % не більше	0,05	D 2709	0,05	EN 12937	0,05	EN 12937
(Загальні забруднення) механічні домішки, мг/кг не більше	–	–	24	EN 12662	24	EN 12662
В'язкість кінематична за температури 40 °C, мм ² /с	1,9–6,0	D 445	3,5–5,0	EN 3104/3105	3,5–5,0	EN 3104
Температура спалаху в закритому тиглі, °C не нижче	93	D 93	101	EN 3679	120	EN 3679
Масова частка метанолу, %	0,20	EN 14110	0,20	EN 14110		
Цетановое число, не менше	47	D 613	51	EN 5165	51	EN 5165
Масова частка сульфатної золи, %	0,020	D 874	0,020	EN 3987	0,020	EN 3987
Вміст, мг/кг: металів групи (Na + K) металів II групи (Ca + Mg)	5,0 5,0	EN 14538 EN 14538	5,0 5,0	EN 14108/ 14109 EN 14538	5,0 5,0	EN 14108/ 14109 EN 14538
Вміст сірки, ppm не більше	15	D 5453	10	EN 20846	10	EN 20846
Вміст фосфору, ppm не більше	10	D 4951	4	EN 14107	10	EN 14107

<i>l</i>	2	3	4	5	6	7
Кислотное число, мг КОН/см ³ не більше	0,50	D 664	0,50	EN 14104	0,50	EN 14104
Кокусемість, мас. % не більше	0,05	D 4530	0,30	EN 10370	0,30	EN 10370
Масова частка вільного гліцерину, % не більше	0,02	D 6584	0,02	EN 14105/ 14106	0,02	EN 14105/ 14106
Загальний вміст гліцерину, мас. % не більше	0,24	D 6584	0,25	EN 14105	0,25	EN 14105
Масовая частка моногліцеридів, % не більше	–	–	0,80	EN 14105	0,80	EN 14105
Масова частка дигліцеридів, % не більше	–	–	0,20	EN 14105	0,20	EN 14105
Масова частка тригліцеридів, % не більше	–	–	0,20	EN 14105	0,20	EN 14105
Коррозія мідної пластинки (3 год. за температури 50 °C), одиниці шкали	Клас 3	D 130	Клас 1	EN 2160	Клас 1	EN 2160
Стійкість до окиснення, 100 °C, год. не менше	3,0	EN 14112	6,0	EN 14112	6,0	EN 14112
Масова частка метилового естеру ліноленової кислоти, % не більше	–	–	12,0	EN 14103	12,0	EN 14103
Масова доля естерів, % не менше	–	–	96,5	EN 14103	96,5	EN 14103
Йодне число, г йода/100 г не більше	–	–	120	EN 14111	120	EN 14111
Густина за температури 15°C, кг/м ³			860–900	EN 3675	860–900	EN 3675
Змашуюча здатність 60 °C, діаметр плями зносу, мм не більше	360	D 7501	–	–	–	–

Температура спалаху. Молекулярна маса та склад МЕЖК зумовлює їх високу температуру спалаху, що дає додатковий запас безпеки в таких замкнених просторах як рудники або шахти. За стандартом EN 14214 температура спалаху повинна бути вище 120 °С, це обмеження необхідне щоб гарантувати достатню ступінь очистки біодизеля від надлишку метанолу. Навіть невеликі кількості його у паливі значно знижують температуру спалаху.

Кінематична в'язкість. В'язкість МЕЖК залежить від його жирнокислотного складу. Для окремих молекул МЕЖК вона, як відомо, збільшується зі збільшенням числа атомів вуглецю у жирній кислоті, та знижується з підвищенням ступеню ненасиченості. Будь який біодизель має досить високі значення кінематичної в'язкості, порівняно з дизельним паливом. Цей показник нормується усіма стандартами на МЕЖК, він впливає на форму струменю палива. Високі значення кінематичної в'язкості спричиняють незадовільне розпилення, утворення великих крапель та надмірної глибини проникнення струменю. У результаті паливо не встигає змішуватись з повітрям, необхідним для горіння. Це призводить до неповного згорання, і як наслідок, втрати потужності і зниження економічності двигуна.

Цетанове число. ЦЧ – показник якості палива, є характеристикою його займистості, впливає на пуск двигуна, димність та рівномірність горіння. Різні жирні сполуки, з яких складається біодизель, мають різні властивості запалювання. Будь-який біодизель, отриманий належним чином має задовільні значення ЦЧ.

Вміст фосфору. Фосфор, що міститься у всіх рослинах також присутній в їх оліях, він впливає на швидкість перетворення в каталітичних нейтралізаторах вихлопних газів.

Кислотне число. Кислотне число є мірою вмісту вільних жирних кислот в паливі, або технологічних кислот, що можуть бути присутні в біодизелі в наслідок його неякісної очистки. Кислотне число БДП залежить від кислотного числа вихідної сировини для виготовлення МЕЖК.

Кислотне число біодизеля збільшується з часом внаслідок нормального процесу окиснення. Встановлено, що ЕЖК з високим кислотним числом збільшує кількість відкладень у паливній системі та підвищує ризик корозії.

Йодне число. Йодне число характеризує вміст в МЕЖК ненасичених зв'язків і залежить від жирнокислотного складу сировини з якої вони виготовлені. За Європейським стандартом для біодизеля EN 14214 йодне число не повинно перевищувати 120 г I₂ /100. При нагріванні до високих температур наявність великої кількості ненасичених зв'язків призводить до полімеризації молекул. Це може призвести до утворення відкладень.

Низькотемпературні властивості. Низькотемпературні властивості біодизельного палива повністю залежать від його жирнокислотного складу. Високі температури застигання, помутніння та фільтрованості зумовлені вмістом стеаринової та пальмітинової кислот, що в основному і забивають паливні фільтри.

Сульфатна зола, вміст гліцерину, спирту. Значення цих параметрів залежать від ступеня очищення ЕЖК після синтезу. Речовини, що утворюють зольні відкладення можуть бути представлені в біодизелі в формах абразивних частинок, розчинних металічних мил або невидалених залишків каталізаторів. Залишкові луги та метанол при контакті з мідними і латунними трубопроводами утворюють абразивні окисли, що можуть пошкодити деталі циліндро-поршневої групи. Наявність вільного гліцерину у паливі викликає утворення відкладень на форсунках, а також закупорку паливних систем та призводить до накопичення вільного гліцерину на дні сховищ та паливних систем. У процесі зберігання неякісного продукту може утворитися шар гліцерину, що виділився із недоетерефікованих моно- та дигліцеридів.

Жирнокислотний склад МЕЖК отриманих з різної сировини та показники, що залежать від нього наведено в табл. 3.2 та 3.3 відповідно.

Таблиця 3.2. Жиринокислотний склад різних олійних культур

Найменування жирної кислоти		Найменування олій								
		Пальмова	Оливкова	Арахісова	Ріпакова	Соева	Соняшникова	Виноградна	Мигдалева	Кукурудзяна
Лауринова	C12:0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Міристинова	C14:0	0,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Пальмітинова	C16:0	36,7	11,6	8,0	4,9	11,3	6,2	6,9	10,4	6,5
Пальмітолеїнова	C16:1	0,1	1,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,5	0,6
Стеаринова	C18:0	6,6	3,1	1,8	1,6	3,6	3,7	4,0	2,9	1,4
Олеїнова	C18:1	46,1	75,0	53,3	33,0	24,9	25,2	19,0	77,1	65,6
Лінолева	C18:2	8,6	7,8	28,4	20,4	53,0	63,1	69,1	7,6	25,2
Ліноленова	C18:3	0,3	0,6	0,3	7,9	6,1	0,20	0,3	0,8	0,1
Арахідонова	C20:0	0,4	0,3	0,9	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1
Гадолеїнова	C20:1	0,2	0,0	2,4	9,3	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1
Бегенова	C22:0	0,1	0,1	3,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,1	0,0
Ерукова	C22:1	0,0	0,0	0,0	23,0	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1
Лігноцерінова	C24:0	0,1	0,5	1,8	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1
Нерінова	C24:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0

Таблиця 3.3. Властивості ЕЖК, що залежать від жирнокислотного складу рослинних олій різних культур для їх синтезу

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Найменування олії								
		Пальмова	Оливкова	Арахісова	Ріпакова	Сосва	Соняшникова	Виноградна	Мигдалева	Кукурудзяна
Вязкість кінематична, за $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	мм ² /с	4,5	4,5	4,6	4,4	4,2	4,2	4,1	4,2	4,4
Температура спалаху в закритому тиглі	°C	176	178	176	170	171	177	175	172	170
Цетанове число	од.	61	57	53	55	49	50	48	57	53
Кислотне число	мг КОН/г	0,12	0,13	0,1	0,16	0,14	0,15	0,27	0,17	0,15
Йодне число	г I ₂ /100г	57	84	97	109	128	132	138	92	101
Гранична температура фільтрованості	°C	мінус 10	мінус 6	мінус 17	мінус 10	мінус 5	мінус 3	мінус 6	мінус 6	мінус 12

3.3. Практичні рекомендації для раціонального використання біогенних дизельних палив

Для забезпечення надійної та ефективної експлуатації техніки до дизельних палив ставляться такі технічні вимоги:

- під час виробництва мати достатній сировинний ресурс;
- забезпечення своєчасного запалення і нормального горіння в камері згорання;
- низька схильність до нагароутворення;
- задовільна сумісність з конструкційними матеріалами;
- достатня прокачуваність і безперебійна подача палива до камери згорання за низьких температур;
- задовільна фізична і хімічна стабільність;
- високі екологічні властивості.

Хоча ЕЖК і мають багато властивостей подібних до нафтового дизельного палива, за деякими параметрами все ж поступаються йому, завдяки своїй хімічній структурі. Проблеми виникають з такими показниками як окислювальна стабільність, низькотемпературні характеристики. Будь-який біодизель у чистому вигляді має досить високу граничну температуру фільтрованості, помутніння і застигання. Часто виникає необхідність обладнання автомобіля ще одним паливним баком. Додатковий бак оснащують датчиком температури та нагрівальною спіраллю в якій тече змащувально-охолоджуюча рідина автомобіля. Переключити систему на бак з біодизелем можна коли паливо в ньому достатньо нагріте.

ЕЖК – хороший розчинник. Наліт, що утворюється внаслідок роботи двигуна на традиційному дизельному паливі, руйнується під час переходу на біодизель і викликає засмічення фільтрів та інжекторів, тому виникає необхідність їх заміни. На неадаптованих автомобілях ЕЖК під час тривалого контакту з гумовими трубками та ущільненнями розчиняє їх. Особливо схильні до деструкції поліпропілен, полівініл та деякі види гуми. На бензоливорізній поліуретанові деталі, фторопласт, тефлон, вітон, БДП такого руйнівного впливу не виявляє.

Завдання для самостійної роботи

1. *Що є сировиною для одержання біогенних палив?*
2. *Які перспективні джерела сировини для одержання БДП?*
3. *Які типи каталізаторів застосовують у виробництві біодизельних палив?*
4. *Які хімічні реакції лежать в основі процесу одержання біодизельних палив?*
5. *Як впливає жирнокислотний склад палив на їх властивості?*
6. *Які існують типи установок одержання біогенних палив?*
7. *Наведіть класифікацію процесів переетерифікації.*
8. *Наведіть принципову схему одержання БДП.*
9. *Наведіть опис технологічної схеми періодичної дії одержання БДП.*
10. *Як застосовуються кавітаційні реактори при виробництві БДП?*
11. *Які особливості застосування мембранних реакторів у виробництві БДП?*
12. *У чому особливості установки одержання БДП безперервної дії?*
13. *Як здійснюється очищення цільового продукту?*
14. *Які існують методи некаталітичного одержання БДП?*
15. *Назовіть основні етапи одержання БДП.*
16. *Які переваги біогенних дизельних палив?*
17. *Які недоліки біогенних дизельних палив?*
18. *Які основні показники входять до нормативних документів на біодизельне паливо?*
19. *Які фізико-хімічні показники біодизельних палив відрізняються від аналогічних показників дизельних палив?*
20. *Які проблеми виникають під час використання БДП?*

4. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ

Сучасна авіація є одним з основних споживачів невідновлюваної нафтової сировини у вигляді авіаційних бензинів та палив для повітряно-реактивних двигунів (ПРД). У зв'язку зі стрімким розвитком авіаційної галузі актуальним є підвищення енергоефективності палива та зменшення викидів від повітряних суден (ПС). Окрім того, зменшення світових запасів сирої нафти та продуктів її переробки, погіршення стану навколишнього середовища та необхідність забезпечення безпеки авіаперевезень визначають потребу в розробленні та використанні альтернативних моторних палив і авіаційних, зокрема.

На сьогодні декарбонізація повітряного транспорту є одним з найскладніших завдань у порівнянні з іншими видами транспорту. Як один з можливих та найбільш ефективних варіантів зменшення викидів CO_2 в авіаційному секторі сьогодні розглядається використання альтернативних авіаційних палив, або біопалив, сталих авіаційних палив (САП) або Sustainable Aviation Fuels (SAF).

Такі палива мають потенціал до зменшення викидів твердих частинок, оксидів азоту (NO_x) та сірки, а також критично важливих парникових газів. Загалом, сьогодні можна говорити про чотири основні напрями у розвитку альтернативних систем живлення авіаційного транспорту:

1. Альтернативні авіаційні палива – біопалива, САП, що використовуються для живлення двигунів ПС, що мають схожі властивості з традиційним авіаційним паливом, але з меншим вуглецевим слідом.

2. Авіаційні електропалива – палива, виробництво яких передбачає використання електроенергії з відновлюваних джерел для виробництва водню електролізом води, що разом з вуглекислим газом може бути перетворений на вуглеводні, а далі на авіаційне електропаливо.

3. Водневі палива – використання водню у стисненому чи зрідженому вигляді для живлення ГТД, або комбінований варіант поєднання гадової турбіни та електродвигуна.

4. Електрична енергія – використання електричної енергії для роботи електродвигунів на борту літаків та забезпечення польотів.

Узагальнено основні види альтернативних джерел енергії для ПС наведено на рис. 4.1.



Рис. 4.1. Перспективні напрями розвитку альтернативних систем живлення авіаційного транспорту

Сьогодні спостерігається значний прогрес у сфері розроблення та використання біопалив. Однак залишаються величезні виклики для комерціалізації передових процесів їх одержання: налагодження виробничих ланцюгів (від постачання сировини до синтезу палива), змішування та доставки нових видів палива, проведення комплексу лабораторних, стендових та льотних випробувань, сертифікація та допуск для комерційного використання.

4.1. Загальні відомості про альтернативні палива для повітряно-реактивних двигунів

Під визначенням «альтернативне паливо» або САП розуміють екологічно чисте авіаційне паливо, що використовується в ПС, обладнаними ПРД і сертифіковане як екологічно безпечне. Таке паливо має вироблятися з біомаси або уловленого вуглекислого газу та за своїм хімічним складом має бути подібним до традиційного авіаційного палива, одержаного переробкою нафти. Альтернативні палива є придатними для компаундування з традиційним паливом для ПРД у кількості до 50 %, і його використання не потребує внесення жодних змін в конструкції літаків та інфраструктурі їх заправлення. У низці країн сьогодні вже розроблено стратегії з переходу на САП для декарбонізації економіки та сприяння розвитку зеленої авіації.

Альтернативне паливо для ПРД має бути «drop-in» (готовими до змішування) авіаційним паливом, що є:

1. Синтетичне паливо.
2. «Передове» (advanced) паливо, тобто II-го та наступних поколінь біопалив.

Це означає, що сировина, з якої одержують альтернативні палива для ПРД відповідає критеріям сталості та сприяє скороченню викидів парникових газів. Синтетичне авіаційне паливо означає, що це паливо, яке використовується в авіації, є відновлюваним, проте небіологічного походження. Відновлюване паливо небіологічного походження слід розуміти як рідке або газоподібне паливо, що використовується на транспорті (крім біопалива або біогазу), і яке одержано з відновлюваних джерел, інших ніж біомаса. «Передовим» (advanced) паливом є біопаливо другого або третього поколінь, що виробляється із неїстівної сировини наприклад, соломи, лушпиння, інших сільськогосподарських відходів, відпрацьованих кулінарних олій та тваринних жирів.

Відповідно до визначення альтернативне паливо для ПРД має вироблятися з природних відновлюваних матеріалів, а отже, його застосування має істотно нижчий вплив на стан навколишнього середовища. Для застосування на авіаційному транспорті альтернативне паливо має бути

не тільки порівняно дешевим, але і подібним за своїми фізико-хімічними властивостями до палива для ГТД, отриманого з нафти (додаток 3). Це забезпечить сталий перехід авіації на нові види палива з уникненням необхідності заміни або модернізації конструкції авіаційних двигунів, що неминуче призведе до додаткових фінансових і ресурсних витрат, у тому числі і на розроблення та виробництво таких двигунів. Найперспективнішим та найбільш прийнятним напрямом розвитку альтернативних авіаційних палив сьогодні є створення компаундованих сумішей з компонентів рослинного та нафтового походження. Іншими словами, такий підхід передбачає одержання компонентів палива з різноманітної відновлюваної сировини, що має задовільні, але недостатні для використання в авіації характеристики. Такі компоненти компаундуються з нафтовими керосиновими фракціями з подальшим додаванням комплексу функціональних присадок.

4.2. Нормативно-технічна база у сфері застосування альтернативних авіаційних палив

Використання нових альтернативних палив для ПРД вимагає проходження тривалих і складних процедур випробування, сертифікації та затвердження палива. Усі ці процедури та вимоги до якості нових видів палива визначені в наступних нормативних документах:

- ASTM D1655 «Стандартна специфікація для авіаційних турбінних палив»;
- ASTM D7566 «Стандартна специфікація для авіаційних турбінних палив, що містять синтетичні вуглеводні»;
- ASTM D4054 «Стандартна практика кваліфікації та затвердження нових авіаційних турбінних палив і паливних добавок».

Американський стандарт ASTM D1655 був вперше виданий у 1959 р. і містив вимоги до палива для реактивних двигунів марок Jet A, Jet A-1 і Jet B. Він визначає вимоги до палива типу керосину, призначеного для використання в ГТД ЛА. Цей документ визначає якість авіаційного палива на всіх етапах життєвого циклу: від виробництва до заправки ПС. Цей

стандарт передбачає лише дві марки авіаційного палива: Jet A і Jet A-1 – дистильовані палива типу гасу, з відносно високою температурою спалаху. Jet A і Jet A-1 – це дві марки газового палива, що мають різну температуру замерзання. Ці види палива повинні складатися переважно з вуглеводнів, отриманих з традиційної сировини, включаючи сиру нафту, важку нафту, нафтоносні піски та сланцеву нафту.

Американський стандарт ASTM D7566 був вперше прийнятий у 2009 р. Він охоплює виробництво палив, що складаються з суміші звичайних і синтетичних компонентів. Він визначає певні типи рідин для ЦА, що містять синтетичні вуглеводні та є задовільними для використання в літаках. Він визначає якість палива та його синтетичних компонентів на всіх етапах життєвого циклу: від виробництва до заправки ПС. Цей стандарт передбачає два сорти палива для ПРД: Jet A і Jet A-1 – дистильовані палива типу керосину, з відносно високою температурою спалаху. Відповідно до стандарту, авіаційні палива повинні складатися з традиційного палива марок Jet A або Jet A-1, що відповідають вимогам стандарту D1655, і до 50 % синтетичного компоненту, визначеного цим стандартом.

Зазвичай процедури кваліфікації та схвалення нових видів палива і нових паливних присадок для використання в ГТД комерційної авіації є досить складними та довготривалими. Ці процедури регулюються стандартом ASTM D4054, що був розроблений виробниками оригінального обладнання для авіаційних ГТД за підтримки членів ASTM International. Крім того, виробники оригінального обладнання несуть повну відповідальність за схвалення палива або присадки для своїх двигунів і ЛА. Після схвалення виробником та регуляторним органом паливо або паливна присадка можуть бути включені до специфікації палива, інструкцій виробника тощо. Процес кваліфікації та схвалення координується з групами льотної придатності та сертифікації в кожній компанії, а також з Федеральним управлінням цивільної авіації (FAA) та Європейським агентством авіаційної безпеки (EASA). Основна метою цього стандарту є спрощення процесу схвалення та допуск нового палива або присадки для використання в економічно ефективний і своєчасний спосіб. Приймаючи до уваги складність процедур,

сертифікація нового виду палива може тривати до декількох років і вимагає величезних об'ємів палива (до 1000 т), що є досить складним для багатьох компаній-виробників палива.

Не зважаючи на те, що у світі простійно розробляються нові види альтернативних авіаційних палив, лише декілька з них пройшли довготривалу процедуру сертифікації. На сьогодні день деякі палива дозволено змішувати з традиційними паливами для ПРД у кількості до 50 %. У той же час, деякі альтернативні палива все ще знаходяться на стадії розроблення та випробувань. У табл. 4.1 наведено огляд існуючих на сьогодні технологій виробництва альтернативних палив для ПРД.

Таблиця 4.1. Огляд технологічних процесів виробництва альтернативних авіаційних палив

Технологічний процес	Сировина	Опис процесу	Рік погодження до використання ASTM	Частка додавання до палива для ГТД
1	2	3	4	5
Паливо ФТ-синтезу	Вугілля, природний газ, біомаса	Перероблення сировини в синтетичний газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) з подальшим перетворенням у вуглеводні, характерні для традиційного палива для ГТД	2009	До 50 об. %
Гідроперероблені естери та жирні кислоти (HEFA)	Жировмісна сировина (олії, жири, відпрацьована олія, естери жирів)	Гідроочищення сировини з розщепленням великих вуглеводнів на н-парафіни та ізопарафіни, характерні для традиційного палива для ГТД	2011	До 50 об. %
Синтетичний ізо-парафіновий керосин (SIP-fuel)	Цукровмісна сировина, целюлозні матеріали	Ферментація цукрів мікроорганізмами до фарнезену з каталітичним гідруванням і перетворенням у насичений фарнезан	2014	До 10 об. %
Синтетичний парафіновий керосин, одержаний зі спиртів (AtJ-SPK)	Спирти (етанол, бутанол, ізо-бутанол)	Дегідратація спиртів до олефінів, їх олігомеризація, потім гідрування олефінів до насичених вуглеводнів і перегонка як звичайного палива для ГТД	2016	До 50 об. %

Продовження табл. 4.1

1	2	3	4	5
Паливо каталітичного гідротермолізу (CH fuel)	Жировмісна сировина (тригліцериди жирних кислот, вільні жирні кислоти)	Перетворення сировини у вуглеводні: н-парафіни, ізопарафіни, циклопарафіни та ароматичні речовини, гідроочищення та перегонка у фракцію палива для ГТД	2020	До 50 об. %
Синтетичний парафіновий керосин гідроперероблення вуглеводнів, естерів та жирних кислот (HHC-SPK)	Вуглеводні біологічного походження, естери жирних кислот, вільні жирні кислоти	Гідроочищення сировини для видалення кисню з подальшим крекінгом та ізомеризацією вуглеводнів для отримання компонентів палива для ГТД	2020	До 10 об. %
Гідродексигеновний синтетичний керосин (HDO-SK)	Цукровмісна сировина, целюлозні матеріали, уомерційні цукри	Гідродексигенація сировини до проміжних продуктів, зневоднення, олігомеризація та гідрування до вуглеводнів. Гідроочищення та дистиляція у вигляді звичайної фракції палива для ГТД	На стадії випробувань	—
Паливо гідроперероблення та деполімеризації целюлози (HDCJ fuel)	Лігноцелюлозна біомаса (лігнін, целюлоза, хеміцелюлоза)	Деполімеризація біомаси, потім гідрообробка менших молекул, перетворення у вуглеводні та дистиляція у вигляді звичайної фракції палива для ГТД	На стадії випробувань	—
Синтетичний парафіновий керосин одержаний зі спиртів з вмістом ароматичних вуглеводнів (AtJ-SKA)	Спирти (етанол, бутанол, ізо-бутанол)	Дегідратація спиртів до олефінів, їх олігомеризація, потім гідрування олефінів до насичених вуглеводнів, ароматизація та перегонка як звичайної фракції палива для ГТД	На стадії випробувань	—

З табл. 4.1 видно, що деякі технології вже схвалені ASTM і включені в специфікацію ASTM D7566. Однак ще кілька технологій перебувають на стадії тестування, а деякі все ще розробляються.

4.3. Сировина для виробництва альтернативних палив для повітряно-реактивних двигунів

Окрім різних технологічних процесів виробництва альтернативних палив для ПРД, важливу роль відіграє сировина, що використовується для одержання палива. Директива ЄС 2009/28/ЄС (Директива про відновлювані джерела енергії) визначає використання різних видів сировини для виробництва біопалив в Європі, в тому числі в авіації.

Альтернативні види палива можна бути умовно поділені на викопні та біологічного походження. Серед викопних видів сировини, що може використовуватися для виробництва авіаційних палив слід зазначити природний газ, вугілля, нафтові сланці, бітуміносні піски, тощо. Прикладами сировини біологічного походження є тверді відходи, різноманітна біомаса та сільськогосподарські культури та відходи сільського господарства. Для перероблення викопної та біологічної сировини можуть застосовуватися як ті ж самі та і принципово інші технологічні процеси.

У порівнянні з викопними видами палива, біопаливо вважається відновлюваним паливом. Біомасу, що використовують для одержання альтернативних палив зазвичай класифікують на чотири категорії: перше, друге, третє та четверте покоління, як показано на рис. 4.2.

Біомаса *першого покоління* – це, як правило, продовольчі сільськогосподарські культури, що використовуються для виробництва біоетанолу та біодизеля, а також можуть бути використані в якості продуктів харчування або корму для тварин. Доведено, що ця сировина має нижчі викиди парникових газів, але вона має дуже високу собівартість виробництва. До біомаси першого покоління прийнято відносити такі культури як ріпак, соняшник, пальмова або соєва олія, кукурудза, зерно буряк, цукрова тростина, картопля, тощо.

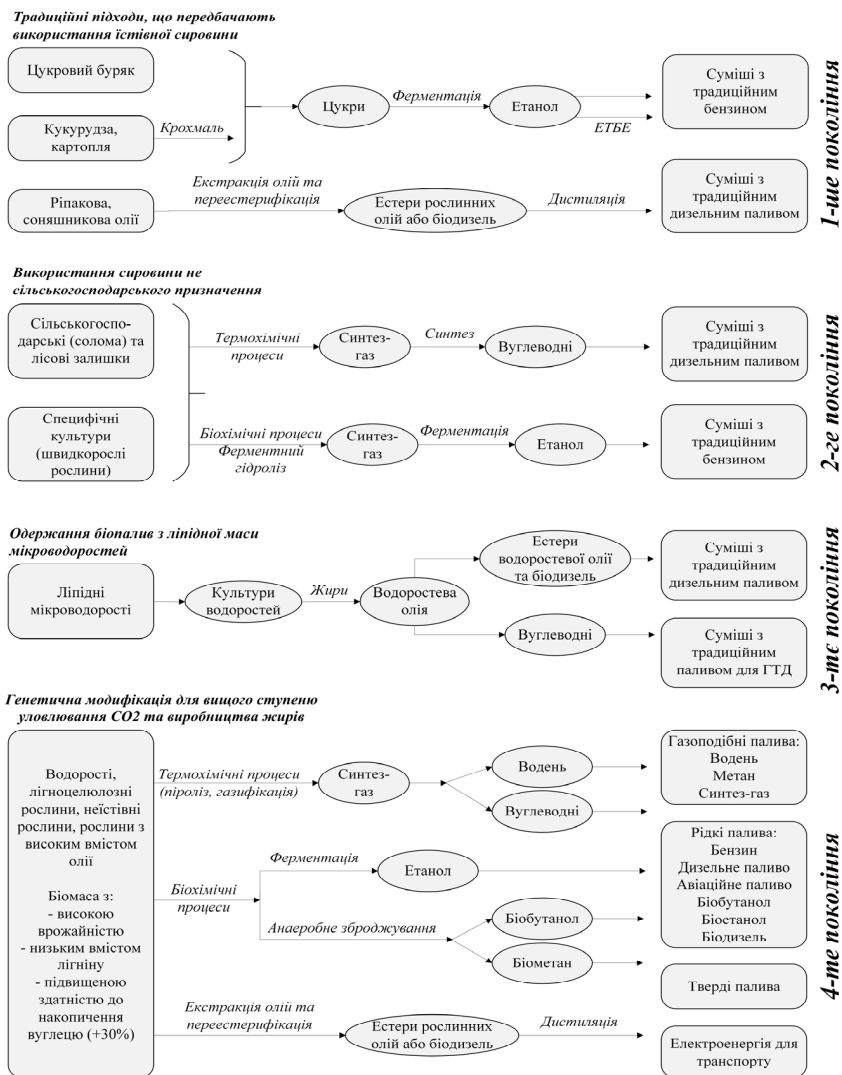


Рис. 4.2. Класифікація біомаси для виробництва альтернативних палив

Біомаса *другого покоління* має перевагу в тому, що практично не створює конкуренції з продовольчими культурами. Дослідження цієї сировини показали, що вона має потенціал стійкості та вуглецевої нейтральності. На відміну від сировини *першого покоління* з налагодженою

інфраструктурою, виробники повинні розробляти виробничий процес для обраної сировини. Звичайно, інженери можуть відкрити нові, більш ефективні процеси, що були б неможливими за старих моделей інфраструктури. До біомаси другого покоління відносять рослини або частини рослин, такі як целюлоза, що не є їстівними. Крім того, паливо може вироблятися із залишкових матеріалів, таких як харчові відходи і відпрацьовані кулінарні жири для смаження.

До біомаси *третього покоління* відносять біологічні залишки, такі як солома, відходи деревини або тирса. Також досліджуються водорості, що мають значно вищу продуктивність біомаси на одиницю площі, ніж рослини. Водоростева біомаса може бути як автотрофною – вирощування водоростей через фотосинтезу, так і з гетеротрофною через надходження вуглецю ззовні. Це покоління знаходиться на ранніх стадіях розвитку і ще не доступне у великих кількостях. Однак воно обіцяє переваги з точки зору ширшої бази залишків, підвищення ефективності використання землі та більшої доступності.

Використання біомаси *четвертого покоління* зараз знаходиться на початковій стадії розвитку. Біопалива отримують зі спеціально сконструйованої біомаси, що має вищий вихід енергії або яку можна вирощувати на несільськогосподарських землях чи у водоймах. Біомасові культури розглядаються як ефективні «уловлювачі вуглецю», що забирають CO₂ з атмосфери і замикають його у своїх гілках, стовбурах і листі. Багата на вуглець біомаса перетворюється на паливо за допомогою технологій другого покоління. Потім парниковий газ геосеквеструють – зберігають у виснажених нафтових і газових родовищах, у вугільних пластах, що неможливо видобути, або в солоних водоносних горизонтах, де він залишається замкненим протягом сотень років.

Інший підхід до класифікації сировини для виробництва альтернативних палив для ПРД – розподіл її на дві групи: їстівна та неїстівна. Їстівні види, такі як рослинна олія, кукурудза та цукрова тростина, відносяться до сировини першого покоління. До недавнього часу більша частина виробництва біопалива вироблялася з їстівної біосировини. Загалом,

350 різних видів сільськогосподарських культур можуть бути використані як сировина для виробництва біопалива. Однак, основними вимогами до біопаливної сировини є низька ціна та висока продуктивність. Деякі дослідники вказують, що майже 75 % загальної вартості становить сама сировина. Тому пошук недорогої сировини є необхідним. Іншими факторами, що розглядаються, є місце походження та клімат, які впливатимуть на виробництво біомаси, оскільки більшість видів чутливі до географії. Види, які забезпечують великий врожай і мають високий вміст енергії, є надзвичайно цінними. Викиди біопалива повинні бути нижчими, ніж у традиційного палива, щоб його можна було розглядати для виробництва. Однак, коли розраховується загальний життєвий цикл вуглецю, результати можуть бути протилежними. Вуглець, що зберігається в ґрунті, може бути вивільнений в атмосферу під час вирощування. Для вуглецево-нейтральної сировини вуглець, вивільнений протягом життєвого циклу, буде споживатися під час росту рослин.

Стала сировина є ключовим фактором для виробництва альтернативних палив для ПРД. Сировина всіх поколінь має переваги з точки зору дефосфалізації, скорочення викидів CO₂ та реалізації циркулярної економіки. Сировина перших поколінь призводить до дискусії про вирощування промислових та енергетичних культур, що конкурують з продовольчими та кормовими культурами і призводять до непрямих змін у землекористуванні. Раціональне використання сільськогосподарських земель є складним питанням, поряд із застосуванням добрив, використанням генетично модифікованих рослин та знищенням екологічно важливих територій, таких як тропічні ліси або болота.

4.4. Технологічні процеси та сировина для виробництва альтернативних палив для повітряно-реактивних двигунів

Сьогодні активно розробляються та застосовуються різні методи виробництва альтернативних палив для ПРД. Технологічні процеси, що використовуються для виробництва нових видів палив прийнято класифікувати наступним чином:

– традиційне гідроочищення – використовується на нафтопереробних заводах, гідроочищення передбачає реакцію сировини (жирів) з воднем за підвищених температур і тисків в присутності каталізаторів;

– біологічне перероблення цукрів – цей технологічний процес передбачає етап біохімічної деструкції цукровмісної сировини, подібний до того, що використовується під час виробництва етанолу з целюлози, з додаванням мікроорганізмів, що перетворюють цукор на вуглеводні;

– каталітичне перероблення цукрів – цей технологічний процес передбачає низку каталітичних реакцій для перетворення вуглеводів на авіаційне вуглеводне паливо;

– газифікація – під час цього процесу біомаса термічно перетворюється на синтез-газ і надалі каталітично перетворюється на вуглеводне паливо;

– піроліз – цей технологічний процес передбачає хімічне розкладання органічних матеріалів за підвищених температур і за відсутності кисню. У результаті процесу утворюється рідка піролізна нафта, що може бути у подальшому напрямку перероблена на вуглеводне авіаційне паливо, або використовуватися як сировина для спільного перероблення з сировою нафтою на типових нафтопереробних заводах;

– гідротермічне перероблення – цей технологічний процес передбачає використання високого тиску і помірної температури для ініціювання хімічного розкладання біомаси або вологих відходів з метою отримання синтетичної нафти, що може бути каталітично перероблена на вуглеводне авіаційне паливо.

4.4.1. Виробництво авіаційного палива ФТ-синтезом

На сьогодні ФТ-синтез (синтез Фішера-Тропша) є добре відомою технологією для виробництва синтетичних вуглеводнів (палив). Окрім вугілля, як сировину можна використовувати природний газ, з якого виробляють паливо типу gas-to-liquid (GtL) та метан, отриманий з біогазу, з якого отримують відновлюване (біогенне) GtL-паливо.

Найбільш прийнятним способом є використання лігноцелюлозної сировини, такої як деревні відходи лісового господарства або деревообробної промисловості, а також сільськогосподарських відходів (наприклад, солома); загалом, можуть використовуватися будь-які види біомаси.

Виробництво палива ФТ-синтезом включає наступні стадії:

1. Виробництво синтез-газу. Подрібнений органічний матеріал перетворюється на синтез-газ в процесі газифікації за температури 800–1 800 °C з використанням кисню і пари як агентів газифікації. Синтез-газ складається з оксиду вуглецю CO і водню H₂ в різних кількостях, співвідношення яких залежить від сировини.

2. Очищення синтез-газу. Синтез-газ для подальшого ФТ-синтезу очищається від пилу, шламу, сполук азоту та сірки та регулюється співвідношення CO–H₂ відповідно до цільового продукту, в основному за допомогою реакції водогазового зсуву $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

3. ФТ-синтез. Далі проходить основна реакція ФТ-синтезу – реакція з утворенням вуглеводнів з CO та H₂, що відбувається за допомогою каталізаторів, переважно на основі заліза або кобальту. Залежно від температури процесу виділяють: високотемпературний синтез за температури близько 340 °C та низькотемпературний за 230 °C.

4. Ізомеризація та розгалуження. Базове ФТ-паливо, що складається в основному з *n*-алканів, піддається ізомеризації для отримання розгалужених молекул палива – *ізо*-алканів. Для підвищення виходу фракцій палива для ПРД додатково проводять або олігомеризацію легших вуглеводнів, або селективну реакцію крекінгу важчих вуглеводнів.

5. Дистиляція. На кінцевій стадії попередньо оброблена суміш палива ФТ-синтезу розділяється на різні окремі паливні фракції – паливний газ, лігроїнова, керосинова і дизельна фракції методом дистиляції.

4.4.2. Виробництво авіаційного палива гідропереробленням естерів та жирних кислот (HEFA)

HEFA – це абревіатура для позначення гідроочишених естерів і жирних кислот. Усі види жирів і олій можуть бути використані для

виробництва авіаційного альтернативного палива HEFA, причому основними ресурсами є рослинні олії (харчові або нехарчові), а також жири та жиrowі відходи від виробництва олії, кулінарії або тваринні жири.

Виробництво палива HEFA складається з наступних чотирьох етапів:

1. Перероблення сировини. Рослинна олія повинна бути одержана з олійних рослин, відходів жирів або інші залишків.

2. Деоксигенація та гідрогенізація. Рафінована олія перетворюється на чисті вуглеводні реакцією з воднем за температури близько 325 °C і тиску 50 атм. З молекул тригліцеридів видаляється кисень; в той же час ненасичені зв'язки гідрогенізуються, в результаті чого утворюються молекули з лінійними вуглеводневими ланцюгами, що не містять атомів кисню.

3. Крекінг та ізомеризація. Молекули з дуже довгим вуглеводневим ланцюгом піддаються реакції крекінгу, в результаті якої вони розпадаються на менші вуглеводні для того, щоб відповідати вимогам нормативних документів. Цей етап може проходити разом з етапом ізомеризації для отримання розгалужених вуглеводнів.

4. Дистиляція. На завершальному етапі процесу є два етапи розділення: (1) видалення води і газоподібних компонентів; і (2) дистиляція з отриманням кінцевих продуктів – суміші лігроїнової, керосинової та дизельної фракцій.

4.4.3. Виробництво синтетичного ізо-парафінового керосину (фарнезану)

Фарнезан, що також називають 2,6,10-триметилдодеканом, є однокомпонентним паливом, оскільки складається лише з однієї молекули, тричі розгалуженого довголанцюгового алкану $C_{15}H_{32}$. Крім фарнезану, існує ще два синоніми цього виду біопалива: SIP (Synthesized Iso-Paraffins, з гідроперероблених ферментованих цукрів) та DSHC (Direct Sugar to Hydrocarbons), відповідно.

Цукор є сировиною для виробництва фарнезану; для виробництва також можливо використовувати лігноцелюлозу, що складається в основному

з молекул цукру, як сировину. Процес виробництва фарнезану складається з трьох основних стадій.

1. Виробництво фарнезену. Спочатку фарнезен – молекула-попередник фарнезану – виробляється дріжджами в процесі ферментації цукрів. Дріжджі генетично модифіковані таким чином, що цукор перетворюється на вуглеводні (первинний фарнезен), а не на етанол.

2. Гідрування. Молекула фарнезена – це молекула ненасиченої будови з 4 подвійними зв'язками $C_{15}H_{24}$, що належить до класу терпенів, які містяться в ефірних оліях, що видобуваються з рослин. Для використання як авіаційного палива його необхідно гідрогенізувати, для утворення цільової молекулу фарнезану.

3. Очищення та дистиляція. На останньому етапі фарнезан очищають методом класичної дистиляцією.

Фарнезан дозволений для змішування зі звичайним паливом для ГТД марки Jet A-1 у кількості до 10 об. %, оскільки він є чистим компонентом, тобто представлений молекулами однієї сполуки.

4.4.4. Виробництво авіаційного палива переробленням спиртів (Alcohol-to-Jet)

Альтернативне авіаційне паливо Alcohol-to-Jet, виготовляється зі спиртів. Сьогодні прийнято виділяти два види альтернативних авіаційних палив, що одержуються зі спиртів: ATJ-SPK – синтетичний парафіновий керосин одержаний переробленням спиртів та ATJ-SKA – синтетичний парафіновий керосин одержаний переробленням спиртів, що містить ароматичні сполуки. Для виробництва обох видів палив використовується етанол як сировина, а також і інші спирти з кількістю вуглецевих атомів до п'яти. Виробництво палива Alcohol-to-Jet складається з двох окремих етапів: виробництва спирту та перетворення спирту на вуглеводневе паливо. Ці етапи не залежать один від одного і можуть здійснюватися на різних підприємствах. У той же час джерело спиртової сировини може мати вирішальне значення з точки зору сталості; для технічної сертифікації важливим є лише процес перетворення спирту в паливо. Спирти,

що використовуються для виробництва цього виду палива можуть бути отримані з цукру з біомаси за допомогою технологій мікробіологічного бродіння, подібних до тих, що використовуються у виробництві пива та вина. Одержання цукрів із вуглеводневих полімерів із харчової біомаси, таких як цукровий очерет або кукурудза, є порівняно легким, і в цьому випадку достатньо простої обробки в гарячій воді, щоб вивільнити мономери. У разі використання неїстівної біомаси (наприклад, лігноцелюлози) екстракція цукру є більш складною та потребує додаткових стадій (з необхідністю попередньої обробки, щоб зруйнувати структуру лігніну, що оточує полімери целюлози та геміцелюлози).

Процес одержання палива складається з чотирьох основних стадій, які є подібними для всіх видів спиртів:

1. Зневоднення. Вода відщеплюється від молекули спирту шляхом дегідратації, що призводить до утворення алкенів. Вода та інші домішки видаляються з реакційної суміші.

2. Олігомеризація. З алкенів, що утворюються в газовій фазі, синтезуються більші молекули. Цей тип реакції називається олігомеризацією.

3. Гідрування. Олігомери, довжина вуглеводневого ланцюга яких знаходяться в діапазоні вуглеводнів авіаційного палива залежно від кількості атомів вуглецю (довжини ланцюга), спочатку розділяються, а потім насичуються воднем, щоб перетворити всі ще існуючі подвійні зв'язки в одинарні (насичені), щоб відповідати специфікаціям авіаційного палива.

4. Дистиляція. Завершальним процесом отримання синтетичного авіаційного палива є дистиляція, що подібна до дистиляції нафтової сировини.

Паливо Alcohol-to-Jet складається переважно з вуглеводнів розгалуженої будови, в основному ізопарафінів. Однак, асортимент індивідуальних вуглеводнів у складі конкретного палива АТJ є значно меншим у порівнянні з нафтовим паливом. У зв'язку з цим паливо зі спиртів можж додаватися до традиційного палива у кількості не більше 30 об. %.

Технологічний процес одержання палива АТJ-SKA принципово є таким же, як технологічний процес АТJ-SPK, за винятком додаткової стадії

ароматизації. Залежно від технологічних можливостей постачальника палива, виробництво ароматичних речовин може виконуватися як інтегрований потік у загальному виробничому процесі. Як і у випадку з одержанням палива ATJ-SPK, фракціонування є останнім етапом виробництва.

4.4.5. Виробництво інших видів альтернативних авіаційних палив

Найбільш новими серед стандартизованих технологій виробництва альтернативних палив для ПРД є палива каталітичного гідротермолізу (CHJ), палива одержанні гідропереробленням вуглеводнів (HC-HEFA) та палива HEFA+.

Процес CHJ (що також називають гідротермальним зрідженням) складається з трьох основних етапів. Починається з каталітичного гідротермолізу, де тригліцериди олій, інші складні естери або жирні кислоти перетворюються на н- та ізо-алкани, циклоалкани та ароматичні сполуки. На наступному етапі одержану суміш вуглеводнів злегка піддають гідрообробленню, щоб наситити залишкові олефіни та видалити залишкові оксигенати, зберігаючи ароматичні сполуки та циклопарафіни. В умовах високої температури і тиску, утворюється єдина фаза, що складається з вільних жирних кисло і надкритичної води, в якій вони розщеплюються, ізомеризуються і циклізуються в алкани, ізоалкани та ароматичні сполуки. На завершальному етапі вихідний потік переганяють і фракціонують у кінцеві продукти, одним із яких є фракція палива для ГТД. Вихідною сировиною для процесу CH є подібною до сировини для процесу HEFA, тобто олії та жири. Паливо, одержане процесом CHJ є повністю синтетичним авіаційним паливом, що містить у своєму складі синтетичні ароматичні вуглеводні, вміст яких можна варіювати в діапазоні від 10 % до 20 %.

Технологія HC-HEFA відноситься до гідропереробки вуглеводнів біологічного походження (на відміну від жирних кислот або естерів жирних кислот, що використовуються у виробництві HEFA), що походять з олій, що містяться в певних водоростях (наприклад, *Botryococcus braunii*). Інші

перспективні технологічні процеси виробництва альтернативних палив для ГТД знаходяться на різних стадіях процесу оцінки ASTM.

Палива HEFA+ зазвичай називають «зеленим дизелем» або HEFA з високою температурою застигання (HFP-HEFA), що є синтетичними вуглеводнями, що виготовляються з сировини біологічного походження, такої як рослинна олія або відходи жирів. Основна конкурентна перевага палив HEFA+ в їх подібності до відновлюваних дизельних палив, які вже активно випускаються в комерційних масштабах для автотранспортного сектору. Виробництво палива HEFA+ полягає в обробці олійної сировини газоподібним воднем за участі каталізаторів з метою видалення кисню (тобто гідроочищення). Після видалення кисню залишкові вуглеводневі ланцюги гідроізомеризуються, щоб розбити довгі ланцюги та поліпшити низькотемпературні властивості товарного палива. Кінцевий продукт, як правило, містить вуглеводні з довжиною ланцюгів подібних до дизельного палива, хоча подальша гідроізомеризація може ще більше розірвати ланцюги вуглеводнів, збільшуючи тим самим частку виходу фракцій палива для ГТД. Обсяг палива HEFA+, що може компаундуватися з палива для ГТД зазвичай складає не більше 10 %.

4.4.6. Виробництво електропалив (е-палив)

Електропаливо або е-паливо – це новий клас вуглецево-нейтрального палива, що виробляється зберіганням електричної енергії з відновлюваних джерел у хімічних зв'язках рідкого або газоподібного палива. Електричне паливо є результатом поєднання «зеленого або електричного водню», виробленого електролізом води з використанням відновлюваної електроенергії, і CO_2 , що можна отримати з різних джерел, включаючи спалювання біомаси, промислові процеси (наприклад, димові гази від спалювання викопної нафти), біогенний CO_2 і CO_2 , уловлений безпосередньо з повітря.

Технологічні процеси виробництва е-палива складаються з реакції е-водню з уловленим CO_2 , за якою слідує різні шляхи перетворення відповідно до кінцевого бажаного е-палива, наприклад, метанізація для

отримання е-метану; синтез метанолу для отримання е-метанолу, е-DME, е-OME; або реакція зворотного водогазового зсуву для отримання синтез-газу з подальшим синтезом Фішера-Тропша для отримання рідких е-вуглеводнів, таких як е-бензин, е-дизель або е-паливо для ГТД. Виробництво електричного палива для ГТД зазвичай відноситься до метанольного процесу (переробка е-метанолу в паливо для ГТД) або до ФТ-процесу.

4.5. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних ФТ-синтезом

Палива, одержані методом ФТ-синтезу, містять у своєму складі у більшості ізопарафінові та нафтові вуглеводні різної будови та молекулярної маси, а також не містять ароматичних сполук. Вони характеризуються відсутністю у своєму складі сірковмісних та азотовмісних сполук, наявність яких є характерною для традиційних нафтових палив для ГТД. Значення деяких основних фізико-хімічних властивостей палив для ГТД, одержаних ФТ-синтезом наведено у табл. 4.2.

Характерною властивістю палива ФТ-синтезу є нижча, порівняно з традиційним паливом для ГТД, густина, що пояснюється відсутністю у складі палива ароматичних сполук. Змішування палива ФТ-синтезу із традиційним паливом для ПРД має лінійну залежність між співвідношенням компонентів у суміші та густиною.

Палива ФТ-синтезу характеризуються подібними або трохи вищими значеннями теплоти згорання на одиницю маси. При цьому менша густина призводить до зменшення теплоти згорання на одиницю об'єму.

Авіаційні палива, отримані методом ФТ-синтезу мають дещо вужчий діапазон температур кипіння у порівнянні з нафтовим паливом для ГТД. Початкова температура кипіння альтернативного палива, як правило, подібна до традиційного палива для ГТД, при цьому температури кінця кипіння є істотно нижчими, що має враховуватися під час його компаундування з нафтовими паливами.

Таблиця 4.2. Основні фізико-хімічні властивості альтернативних палив для ГТД, одержаних ФТ-синтезом

Найменування властивості	Одиниці вимірювання	Вимоги ASTM D1655/ D7566	Значення			
			Jet A-1	ФТ 1	ФТ 2	ФТ 3
Густина за $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	775,0–840,0	795,0	761,2	761	756
Теплота згорання, не менше	МДж/кг	42,80	43,39	в/д	44,0	43,9
Вміст ароматичних вуглеводнів, не більше	об. %	25,0	13,7	0	0	0
Висота некіптявого полум'я, не більше	мм	25,0	26	>45	в/д	в/д
Температура кристалізації, не більше	°C	мінус 47,0	мінус 48	мінус 63	мінус 68	мінус 66
Температура спалаху, не менше	°C	38,0	44	46	48	46
Фракційний склад: – температура початку кипіння – 10% перегонки – 50% перегонки, не більше – 90% перегонки – температура кінця кипіння, не більше	°C	– 205 – – 300	155,6 169,8 195,1 238,9 258,5	166 171,5 179,5 198,7 215,2	в/д	в/д

Палива ФТ-синтезу зазвичай характеризується подібною або дещо вищою температурою спалаху. Паливо ФТ не містить хімічно нестійких вуглеводнів та гетерогенних сполук, що забезпечує вищу хімічну стабільність порівняно із традиційними паливами для ГТД. Проте, палива ФТ-синтезу не відповідає специфікаціям щодо термічної стабільності при перепаді тиску 280,0 мм рт. ст. (макс. 25 мм рт. ст. згідно з ASTM D7566). Паливо ФТ не містить сполук сірки, що можуть впливати на корозійну агресивність та токсичність вихлопних газів.

У паливі ФТ-синтезу відсутні ароматичні сполуки, завдяки чому воно характеризується гарним показником висоти некіптявого полум'я і, як наслідок сприяє зниженню димності відпрацьованих газів. У той же час, відсутність ароматичних сполук має деякий негативний вплив на гумотехнічні матеріали, що використовуються у паливних системах

літаків. Авіаційні палива одержані методом ФТ-синтезу відрізняються виключно низькими температурами початку кристалізації, що зазвичай є нижчими порівняно з традиційними паливами для ГТД.

Наведені вище відмінності у властивостях палив ФТ-синтезу та традиційних палив для ГТД зумовлюють деякі обмеження для їх використання у чистому вигляді і мають враховуватися під час помпаундування палив. При цьому максимальний дозволений вміст синтетичного палива не має перевищувати мас. 50 %.

4.6. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних гідропереробленням естерів і жирних кислот (HEFA)

Завдяки технологічним процесам одержання, палива для ГТД HEFA в основному складаються з ізопарафінів та в меншій мірі нормальних (лінійних) парафінів, а вміст ароматичних речовин дуже низький. Типовий вуглеводневий склад палив HEFA наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3. Типовий вуглеводневий склад палив HEFA

Зразок палива	н-алкани %	Ізоакани %	Олефіни %	Нафтени %	Ароматичні сполуки, %	Разом, %
HEFA 1 на основі рижию	11,7	87,3	0,1	0,9	—	100
HEFA 2 на основі рижию	9,1	89,4	0,1	0,7	—	99,3
HEFA 3 на основі жиру	12,8	86,9	0,1	0,3	—	100,1

Завдяки складу вихідної сировини та процесам її перероблення палива HEFA практично не містять сірковмісних, азотвмісних та інших гетероатомних сполук; можливий незначний вміст кисневмісних сполук. Значення деяких основних фізико-хімічних властивостей палив для ГТД, одержаних гідрогенізацією естерів та жирних кислот наведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4. Основні властивості палива для ГТД HEFA

Найменування властивості	Одиниці вимірювання	Вимоги ASTM D1655/D7566	Значення			
			Jet A-1	HEFA 1	HEFA 2	HEFA 3
Густина за $t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	775,0–840,0	788,0	779,9	773,5	765,9
Теплота згорання, не менше	МДж/кг	42,80	43,45	43,70	44,07	44,11
Вміст ароматичних вуглеводнів, не більше	об. %	25,0	15,8	9,4	0	0
Висота некіптявого полум'я, не більше	мм	25,0	21	в/д	> 50	> 50
Температура кристалізації, не більше	°C	мінус 47	мінус 49,6	мінус 27	мінус 57	в/д
Температура спалаху, не менше	°C	38,0	40,5	43,5	68	в/д
Фракційний склад: – температура початку кипіння – 10 % перегонки, не більше – 50 % перегонки – 90 % перегонки – температура кінця кипіння, не більше	°C	– 205 – – 300	147,6 175,5 199,0 245,3 270,6	174,2 201,2 267,5 288,9 293,2	188,0 201,6 224,7 279,9 287,3	в/д

Альтернативні палива для ГТД, отримані гідрогенізацією естерів та жирних кислот мають меншу об'ємну теплоту згорання, ніж традиційне паливо для ГТД, і навпаки – вищу масову.

Згідно наявних даних палива для ГТД, компаундовані з паливами HEFA утворюють однорідні суміші та мають густину, що відповідає нормативним значенням стандартів. Авіаційні палива HEFA володіють істотно вищою висотою некіптявого полум'я, відповідно, їх компаундування з традиційними паливами сприяє зниженню димності відпрацьованих газів.

За показником в'язкості більшість зразків палив HEFA цілком подібні до традиційних нафтових палив, або володіють дещо зниженою в'язкістю.

Основним показником, що істотно відрізняє палива HEFA від традиційних палив для ГТД і обмежує ступінь його компаундування, є температура початку кристалізації, що характеризує його

низькотемпературні властивості. Значано вищі показники температури кристалізації палив HEFA обумовлені технологічним процесом одержання, зокрема ступенем гідроізомеризації. Зважаючи на це, сьогодні застосовуються два підходи до компаундування такого палива з нафтовим: введення низьких концентрацій палива HEFA (до 20 %) з незадовільними низькотемпературними властивостями або введення високих концентрацій палива HEFA (до 50 %), з низькотемпературними властивостями, що задовольняють вимоги стандартів.

Іншим фактором, що обмежує використання палива HEFA у сумішах з нафтовим паливом для ГТД, є відсутність ароматичних сполук, що пов'язано з особливостями технологічного процесу виробництва такого палива.

4.7. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних гідроочищенням ферментованих цукрів (фарнезану)

Альтернативне паливо для ГТД SIP – це синтетичні вуглеводні, що отримують гідрообробленням та фракціонуванням фарнезену, отриманого в результаті ферментації цукрів.

Альтернативне паливо SIP складається, за винятком слідів деяких алкілциклоалканів, майже виключно з однієї сполуки, а саме 2,6,10-триметилдодекану – фарнезану. У цьому відношенні фарнезан принципово відрізняється від більшості інших синтетичних видів палива, які є складними сумішами ізоалканів і частково містять ароматичні вуглеводні. Типовий вуглеводневий склад палива SIP (фарнезан) представлений в табл. 4.5.

Таблиця 4.5. Вуглеводневий склад альтернативного палива для ГТД SIP

Зразок палива	н-алкани %	Ізоакани %	Олефіни %	Нафтени %	Ароматичні сполуки, %	Разом, %
SIP (фарнезан)	–	96,4	0,2	1,3	–	97,9

На відміну від інших синтетичних видів палива, діапазон густини яких становить 730–770 кг/м³, паливо SIP має густину 773,1 кг/м³ і трохи

нижче нижньої межі для сумішевих палив (775 кг/м³) (табл. 4.6). Залежно від густини звичайного нафтового палива для ГТД, паливо SIP може легко змішуватися, відповідаючи вимогам стандартів. Зазвичай, спостерігається лінійна залежність між густиною та вмістом фарнезану в сумішевих паливах.

Теплота згорання на одиницю маси палива SIP є подібною або трохи вищою в порівнянні з нафтовим паливом. Однак у нього нижча теплота згорання на одиницю об'єму.

Альтернативне паливо SIP характеризується виключно низькою температурою початку кристалізації, що є істотно нижчою ніж у традиційних нафтових палив.

Таблиця 4.6. Основні фізико-хімічні властивості палива для ГТД SIP

Найменування властивості	Одиниці вимірювання	Вимоги ASTM D1655/ D7566	Значення	
			Jet A-1	SIP
Густина за $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	775,0–840,0	795,0	773,1
Теплота згорання, не менше	МДж/кг	42,80	43,39	44,0
Вміст ароматичних вуглеводнів, не більше	об. %	25,0	13,7	0
Висота некіптявого полум'я, не більше	мм	25,0	26	в/д
Температура кристалізації, не більше	°C	мінус 47,0	мінус 52	<мінус 100
Температура спалаху, не менше	°C	38,0	43,5	~ 100

Для палива SIP таке є характерною досить висока температура спалаху, що обумовлена структурою та будовою молекул фарнезану.

4.8. Властивості та якість альтернативних авіаційних палив, одержаних переробленням спиртів

Завдяки особливостям виробничого процесу альтернативне паливо ATJ-SPK практично повністю складається з ізоалканів та невеликої частки нафтових вуглеводнів кerosинові фракції. Типовий вуглеводневий склад палива ATJ-SPK наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7. Вуглеводневий склад палива для ГТД АТJ-SPK

Зразок палива	н-алкани %	Ізоакани %	Олефіни %	Нафтени %	Ароматичні сполуки, %	Разом, %
Паливо АТJ-SPK	–	99,8	–	0,2	–	100

Такий вуглеводневий склад зумовлює знижені значення густини палива АТJ-SPK порівняно з традиційним нафтовим паливом для ГТД (табл. 4.8), що іноді може навіть не відповідати вимогам нормативних документів. Для сумішей нафтового палива з паливом АТJ-SPK залежність густини від співвідношення суміші зазвичай є лінійною. При цьому, таке паливо характеризується вищою масовою теплоотою згорання та нижньою об'ємною теплоотою згорання порівняно із традиційним паливом.

Таблиця 4.8. Основні фізико-хімічні властивості палива для ГТД АТJ-SPK

Властивість	Одиниці вимірювання	Вимоги ASTM D1655/ D7566	Значення		
			Jet A-1	SPK 1	SPK 2
Густина за $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	775,0–840,0	795,0	757,1	760
Теплота згорання, не менше	МДж/кг	42,80	43,39	44,1	44,0
Вміст ароматичних вуглеводнів, не більше	об. %	25,0	13,7	0	0
Висота некіптявого полум'я, не більше	Мм	25,0	21	27	в/д
Температура кристалізації, не більше	°C	мінус 47,0	мінус 49,6	мінус 80	<мінус 80
В'язкість за $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, не більше	мм ² /с	мінус 8,0	3,1	4,7	4,85
Температура спалаху, не менше	°C	38,0	44	47,5	45-50
Фракційний склад: – температура початку кипіння – 10 % перегонки, не більше – 50 % перегонки – 90 % перегонки – температура кінця кипіння, не більше	°C	– 205 – – 300	155,6 169,8 195,1 238,9 258,5	174,6 178,0 180,9 220,1 249,8	в/д

Відсутність ароматичних речовин в паливі ATJ-SPK дозволяє змішувати його із традиційними паливами для ГТД з обмеженням за вимогою до мінімального вмісту ароматичних речовин у паливі для ГТД. Відсутність ароматичних речовин і високий вміст алканів забезпечує більш високі значення висоти некіптявого полум'я палива ATJ-SPK.

Фракційний склад альтернативного палива ATJ-SPK є дещо вужчим у порівнянні з традиційними нафтовими паливами і, як правило, характеризуються більш високими початковими температурами кипіння, а також нижчими температурами кінця кипіння.

Палива ATJ-SPK мають порівняно вищу температуру спалаху. Завдяки технологічному процесу ожержання ATJ-SPK не містить хімічно нестійких вуглеводнів та гетерогенних сполук, що призводить до високої стійкості до хімічного та термічного окиснення, як і у традиційних палив. Відсутність сірки характерна для ATJ-SPK. За статистичними даними сумішеві авіаційні палива з вмістом ATJ-SPK характеризуються типовими значеннями мастильної здатності, що перебувають у межах норм стандартів.

4.9. Аналіз властивостей палив для ГТД, одержаних переробленням спиртів з вмістом ароматичних вуглеводнів

Спосіб виробництва альтернативного авіаційного палива ATJ-SKA забезпечує отримання палива, що складається з ізоалканів, незначної кількості н-алканів, а також необхідної частки ароматичних вуглеводнів; також можуть бути виявлені незначні кількості циклоалканів. Паливо містить н-алкани та ізо-алкани, що мають діапазон температур кипіння, близький до температури кипіння н-ундекану ($C_{11}H_{24}$). Вміст ароматичних речовин може регулюватися під час виробничого процесу відповідно до вимог до палива. Зазвичай вміст ароматичних сполук становить 15–16 %, проте різноманітність ароматичних сполук обмежена. В основному вони представлені алкілбензолами, інданами та тетрагідронафталінами. Вміст нафталінів (0,08 %) низький. Через вміст ароматичних речовин в паливі ATJ-SKA його густна, як правило, подібна до густини традиційних палив для ГТД і знаходиться в межах стандартних вимог (табл. 4.9).

Паливо АТJ-SKA характеризується порівняно однаковою масовою та об'ємною теплою згорання, аналогічно до традиційних палив для ГТД. Статистичні дані показують, що наявність ароматичних сполук в паливі АТJ-SKA забезпечує густину та енергоємність, подібні до традиційних палив для ГТД. У той же час наявність ароматичних речовин зумовлює зниження висоти некіптявого полум'я АТJ-SKA.

Таблиця 4.9. Основні властивості палив для ГТД АТJ-SKA

Найменування властивості	Одиниці вимірювання	Вимоги ASTM D1655/ D7566	Значення	
			Jet A-1	SKA 1
Густина за $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	775,0–840,0	795,0	785,9
Теплота згорання, не менше	МДж/кг	42,80	43,19	43,39
Вміст ароматичних вуглеводнів, не більше	об. %	25,0	21,6	15,8
Висота некіптявого полум'я, не більше	мм	25,0	21	23
Температура кристалізації, не більше	$^{\circ}\text{C}$	мінус 47	мінус 63	<мінус 80
Фракційний склад: – температура початку кипіння – 10 % перегонки, не більше – 50 % перегонки – 90 % перегонки – температура кінця кипіння, не більше	$^{\circ}\text{C}$	– 205 – – 300	155,6 169,8 195,1 238,9 258,5	164,8 174,8 186,7 205,6 249,6
Температура спалаху, не менше	$^{\circ}\text{C}$	38,0	40,5	48,5
В'язкість за $t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, не більше	мм ² /с	8,0	4,35	3,97

Фракційний склад альтернативного палива АТJ-SKA є досить подібний до фракційного складу традиційного нафтового палива для ГТД. При цьому, таке паливо має порівняно вищу температуру спалаху. Завдяки особливостям процесу виробництва паливо АТJ-SKA не містить хімічно нестійких вуглеводнів, гетерогенних сполук та сірковмісних сполук, що призводить до високої хімічної та термічної окиснювальної стійкості, як і у традиційних палив для ГТД.

Паливо ATJ-SKA характеризується досить високими протизносними властивостями. Зокрема, змащувальна здатність палива ATJ-SKA є навіть вищою у порівнянні з традиційним нафтовим паливом.

Завдання для самостійної роботи

1. *Наведіть основні напрями розвитку альтернативних джерел живлення авіаційного транспорту.*

2. *Які основні нормативні документи встановлюють вимоги до якості традиційних і альтернативних авіаційних палив?*

3. *Який нормативний документ встановлює процедури кваліфікації нових альтернативних палив та їх допуску до використання?*

4. *У чому полягає суть процесів одержання авіаційних електропалив?*

5. *Охарактеризуйте поняття «синтетичні авіаційні палива».*

6. *Охарактеризуйте поняття «стале авіаційне паливо».*

7. *Наведіть основні стадії технологічного процесу одержання альтернативних авіаційних палив методом ФТ-синтезу.*

8. *Наведіть основні стадії технологічного процесу одержання альтернативних авіаційних палив гідропереробленням жиромісної сировини.*

9. *Наведіть основні стадії технологічного процесу одержання синтетичного ізо-парафінового керосину (фарнезану).*

10. *Наведіть основні стадії технологічного процесу одержання альтернативних авіаційних палив переробленням спиртів.*

11. *У чому полягає основна відмінність технологічних процесів одержання альтернативних авіаційних палив ATJ-SPK та ATJ-SKA?*

12. *У чому основні відмінності властивостей традиційних авіаційних палив та палив, одержаних методом ФТ-синтезу?*

13. *У чому основні відмінності властивостей традиційних авіаційних палив та палив HEFA?*

14. *У чому основні відмінності властивостей традиційних авіаційних палив та синтетичного ізо-парафінового керосину (фарнезану)?*

15. *У чому основні відмінності властивостей традиційних авіаційних палив та палив, одержаних переробленням спиртів ATJ-SPK та ATJ-SKA?*

5. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ МОТОРНИХ ПАЛИВ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

В умовах інтеграції України з Європейським Союзом (ЄС) вітчизняна нафтопереробна галузь зіткнулася з певними складнощами, пов'язаними з жорсткими вимогами до моторних палив, зокрема за вмістом сірки та інших сполук, що потрапляють із продуктами згорання палива до навколишнього середовища та чинять на нього негативний вплив. Усе це ускладняється тим фактом, що в Україні існує дефіцит власної нафтової сировини для виробництва моторних палив.

Наявна вуглеводнева сировина та діючі технологічні схеми очищення паливних фракцій не здатні задовольнити існуючий попит на якісне паливо в умовах прийнятих в Україні стандартів екологічної безпеки. Що, у свою чергу, призводить до необхідності імпорту нафтопродуктів, зокрема, дизельного палива з інших країн.

Найбільш раціональним і найменш затратним рішенням цієї проблеми є використання у складі товарних палив компонентів, що отримані з вторинних енергоресурсів і здатні поліпшувати якість палив і знижувати їх собівартість.

Вторинна сировина – це матеріали та вироби, що після їх первинного та повного використання (зношування) можна вживати у виробництві повторно як технологічну сировину.

Найбільш близькою за природою (нафтове походження), хімічним складом (вуглеводневий склад) та властивостями (висока молекулярна маса, густина, температура плавлення та термічної деструкції) до вуглеводневої нафтової сировини є вторинна сировина, що представлена полімерними твердими побутовими відходами з поліетиленів (ПЕ), поліетилентерефталату (ПЕТ), полівінілхлориду (ПВХ), поліпропілену (ПП), полістиролу (ПС).

Перероблення кожного виду полімеру повинно відбуватися у відповідності до його властивостей, пов'язаних з особливостями хімічної будови. Початковою стадією будь-якої схеми переробки вторинної

полімерної сировини є збір і сортування за видами, що здійснюється з огляду на маркування полімерних виробів.

Вторинна полімерна сировина не відноситься до небезпечних речовин, в своєму складі може містити незначну кількість азотота сірковмісних сполук, що під час переробки переходять до складу палива, а далі, під час його згорання у вигляді оксидів, до навколишнього середовища. Тобто вторинна полімерна сировина гіпотетично може використовуватися для виробництва різних видів палива, що буде відповідати вимогам стандартів екологічної безпеки, що прийняті в країнах ЄС і в Україні. Використовуючи її як сировину у промислових процесах для виробництва різних видів палив, також частково вирішується й екологічна проблема, що пов'язана з накопиченням полімерів у навколишньому середовищі.

Так, наприклад, у країнах ЄС у хімічній промисловості застосовується принцип, що передбачає процес утилізації відходів. З продукуванням будь-якої нової продукції це повинно також упроваджуватися. З метою регулювання поводження з відходами (сортування за видами, впровадження технологій рециклінгу) в країнах ЄС було запроваджено директиви, в Україні – прийняті поправки до Закону України «Про відходи».

Це, у свою чергу сприятиме, за необхідністю, закупівлі необхідної кількості вторинної полімерної сировини для виробництва різних видів палива на НПЗ України, з метою забезпечення існуючого попиту.

Кількість полімерної сировини, що щорічно утворюється в Україні, складає біля 35 мас. % від загальної кількості побутових відходів, або 150 тис. т. Відзначимо, що переробка таких полімерних відходів як ПЕТ, ПВХ та ПС, ускладнюється з огляду на особливості їх хімічного складу, якості отриманих продуктів. Так переробка ПЕТ та ПВХ в палива, потребує значних витрат, пов'язаних з попередньою обробкою сировини хімічними реагентами, проектуванням додаткової системи очистки, стічних вод і шкідливих викидів. Під час переробки ПС в палива окрім необхідності проектування та впровадження систем очищення шкідливих викидів, наявна

висока ароматизація отриманих палив, що не відповідає прийнятим в Україні екологічним стандартам серії Євро 4 та Євро 5.

Більш привабливою з точки зору рентабельності є перероблення відходів ПЕ (поліетилени низького (ПЕНТ) і великого тиску (ПЕВТ)) та ПП, кількість яких складає біля 41 % від загальної кількості полімерних відходів.

5.1. Основи технології перероблення полімерних твердих побутових відходів у паливо

На сьогоднішні прийнято розглядати дві основні технології перероблення ПЕНТ та ПП:

1. Термомеханічна, що передбачає повернення полімеру в виробництво.

2. Термодеструктивна переробка, що спрямована на отримання енергетично цінних газів і рідин, що можуть бути використані як різні види палив, а також у виробництві інших видів органічних сполук.

Термомеханічне перероблення є найбільш поширеною у світовій практиці переробки ПЕНТ та ПП. Кінцевим продуктом цієї переробки є гранули полімеру.

Технологічний ланцюг такого перероблення виглядає наступним чином: *збір і сортування* → *подрібнення* → *промивання* → *сушка* → *агломерація* → *гранулювання*. Під час гранулювання полімер піддається нагріванню до температури плавлення, що супроводжується частковим руйнуванням полімерних ланцюжків. Під дією температури зв'язку в них слабшають і можуть розриватися за активного перемішування. Крім того, відбувається окиснення полімеру атмосферним киснем. У результаті ланцюжки коротшають і знижуються механічні властивості грануляту. Уповільнити руйнування полімеру можна також за допомогою спеціальних добавок-стабілізаторів, що зв'язують вільні радикали. Далі із гранул екструзією (продавлювання розплаву полімеру крізь формуючу головку) або литтям під тиском (залівка розплаву в форму з наступним охолодженням) отримують технічні вироби широкої сфери застосування.

Термодеструктивна переробка, зазвичай відбувається за температур розкладання полімерів (до 400 °С) у апаратах реакторного типу, за атмосферного або підвищеного тиску. Процес також може протікати з використанням каталізаторів. Продукти термічної деструкції ПЕНТ та ПП відрізняються високою якістю та екологічною безпекою, оскільки така сировина містить незначну кількість сірки, фосфору, азоту. Велика частка газоподібних продуктів відноситься до олефінового ряду (етилен, пропілен тощо.). У їх складі також зустрічаються водень і метан. Крім газоподібних продуктів в результаті піролізу поліетилену отримують рідкі та конденсовані фракції, багаті аліфатичними вуглеводнями.

У закордонній технічній літературі зустрічається інформація щодо термокаталітичної деструктивної переробки ПЕНТ та ПП у палива. Так, авторами запропоновано спільну переробку LDPE і вакуумного газойлю, каталітичним крекінгом (FCC) за різних технологічних умов: температурах від 500 °С до 700 °С і співвідношенні подачі каталізатора 5:1, 7:1 і 10:1.

Використання реактору каталітичного крекінгу з нерухомим шаром каталізатору, з полімерної сировини, що представлена ПП при 500–650 °С пропонується отримувати газу 5 мас. %, бензину 6–67 мас. %, дизельного палива в кількості 64–83 мас. %.

Автори представили результати каталітичного піролізу різних типів відходів пластмас (ПС, ПЕНТ, ПП та ПЕТ) у вигляді одиночних або змішаних у різних співвідношеннях у присутності модифікованих природних цеолітових (NZ) каталізаторів у невеликому пілотному реакторі. У результаті каталітичного піролізу на каталізаторах TA-NZ і AA-NZ з ПС вийшло більше рідкої оливи (70 і 60 %), ніж PP (40 і 54 %) та PE (40 і 42 %). В отриманому продукті були присутні ароматичні сполуки та алкани нормальної будови, а теплота його згорання складала 41,7–44,2 МДж/кг, що є близькою до звичайного дизельного палива.

Також відомий спосіб виробництва з 5 кг ПЕНТ піролізом за температур 450–621 °С без каталізатора. Таким чином було отримано 3,25 дм³ нафти, 0,85 дм³ бензину, 0,325 дм³ дизельного палива та 18,06 г залишків. З 5 кг ПЕВТ є 2,9 дм³ бензину, 0,1 дм³ дизельного палива та 19 г

залишків. Хімічний склад продуктів піролізу ПЕНТ та ПЕВТ відповідав товарним бензину та дизельному паливу.

Під час проведення двоступеневого піроліз-каталізу ПЕНТ на твердих кислотних каталізаторах (MCM-41 і ZSM-5), було отримано 95–96 мас. % бензинової фракції.

Відомі праці, присвячені термокаталітичній деструктивній переробці ПП у моторні палива, зокрема, газоподібні, бензин і дизельне паливо. У праці з ПП термохімічною конверсії запропоновано отримувати водень та синтез газ. Відомий метод виробництва мазуту з муніципальних відходів пластмаси послідовним піролізом і каталітичним реформінгом з використанням Y-цеоліту і природних цеолітових каталізаторів. Результати свідчать, що типи сировини сильно впливають на вихід продукту та якість рідких і твердих продуктів. Наявність каталізатора сприяє збільшенню газоподібної фракції. А тверда фракція мала вищу теплотворну здатність ніж біомаса та низькосортне вугілля.

Спираючись на наведену вище інформацію зауважимо, що запропоновані методи переробки вторинної полімерної сировини базуються або на високотемпературному піролізі, або на термокаталітичній деструкції. У зв'язку з цим, вони характеризуються багатостадійністю і складністю своєї реалізації, є енергоємними і потребують використання дорогого обладнання та витратних матеріалів. Проведені дослідження показали, що усі роботи подібного роду, закінчуються на стадії лабораторного дослідження отриманих продуктів та порівняння їх властивостей з властивостями продуктів, отриманих з класичної нафтової сировини. До сих пір у світовій технічній літературі відсутні науково-обґрунтовані технологічні принципи використання вторинної полімерної сировини у виробництві палива. Також, не проводились дослідження експлуатаційних властивостей зразків компаундованого палива, що складається з фракцій нафтового та полімерного походження у реальних умовах.

Сукупність цих факторів, зумовлює той факт, що описані технології переробки вторинної полімерної сировини у моторні палива, до сих пір

не знайшли широкого промислового впровадження на підприємствах нафтопереробної галузі, а так і завершилися на стадії лабораторних досліджень. Але при цьому, створення науково-практичних засад щодо використання вторинної сировини при виробництві моторних палив дозволить вирішити важливу науково-практичну проблему, що пов'язана з розширенням сировинної бази та удосконаленням процесу виробництва палива, що відповідає стандартам екологічної безпеки, прийнятого в Україні та країнах ЄС.

5.2. Вплив швидкості термічної деструкції полімерної сировини на вихід продуктів деструкції

Виробництво різних видів палив з полімерної сировини базується на властивостях полімерів підвергатися термічній деструкції під час їх нагрівання під час атмосферного тиску ($P = 0,1\text{--}0,12$ МПа) до температур понад $300\text{--}380$ °С з утворенням мономерів, дімерів, тримерів та інших продуктів. При цьому, експериментально встановлено (див. табл. 5.1–5.3), що вихід продуктів деструкції суттєвим образом залежить від швидкості деструкції (k , г/с).

Таблиця 5.1. Склад продуктів деструкції ПЕНТ

№ з/п	Вихід продуктів деструкції з ПЕНТ, мас. %					
	Газ	п.к. 180 °С	180–240 °С	240–360 °С	>360 °С	Кокс
1	Середня швидкість деструкції – 0,021 г/с					
	4,25	17,83	18,44	37,78	20,15	1,0
2	Середня швидкість деструкції – 0,095 г/с					
	3,10	12,09	17,70	35,80	29,76	1,0

Таблиця 5.2. Склад продуктів деструкції ПП

№ з/п	Вихід продуктів деструкції з ПП, мас. %					
	Газ	п.к. 180 °С	180–240 °С	240–360 °С	>360 °С	Кокс
1	Середня швидкість деструкції – 0,021 г/с					
	5,10	18,22	19,67	38,40	18,50	0,56
2	Середня швидкість деструкції – 0,095 г/с					
	4,11	13,68	18,97	35,53	26,60	0,56

Таблиця 5.3. Співвідношення продуктів деструкції, отриманих з різних видів вторинної полімерної сировини

№ п/п	Числові значення співвідношення $\frac{w_{\text{ПЕНТ}}^{\text{ФР}}}{w_{\text{ПП}}^{\text{ФР}}}$ для фракцій					
	Газ	п.к. 180 °С	180–240 °С	240–360 °С	>360 °С	Кокс
1	Середня швидкість деструкції – 0,021 г/с					
	0,82	0,98	0,94	0,98	1,09	1,79
2	Середня швидкість деструкції – 0,095 г/с					
	0,75	0,88	0,93	0,98	1,12	1,79

При збільшенні швидкості деструкції k , в продуктах суттєво (на 9,61 % для ПЕНТ та на 8,10 % для ПП) збільшується кількість оливних фракцій w_m^{FF} , що википають за температури $t > 360$ °С. Одночасно з цим, спостерігається зменшення сумарного виходу паливних фракцій w_m^{LF} , що википають за температури до 360 °С.

Вторинний ПП зважаючи на свою хімічну будову (кожний другий вуглецевий атом основного ланцюга є тритичним), є менш термічно стійким у порівнянні з ПЕНТ про, що свідчить підвищений вихід газів і паливних фракцій w_m^{FF} та зменшений вихід оливних фракцій w_m^{LF} . Тому:

– для газу і паливних фракцій:

$$\frac{w_{\text{ПЕНТ}}^{\text{ФР}}}{w_{\text{ПП}}^{\text{ФР}}} < 1, \quad (5.1)$$

– для оливних фракцій і коксу:

$$\frac{w_{\text{ПЕНТ}}^{\text{ФР}}}{w_{\text{ПП}}^{\text{ФР}}} > 1, \quad (5.2)$$

де $w_{\text{ПЕНТ}}^{\text{ФР}}$ – масовий вихід фракції, отриманої з ПЕНТ, %;

$w_{\text{ПП}}^{\text{ФР}}$ – масовий вихід фракції, отриманої з ПП, %.

Згідно наведених співвідношень, для отримання паливних фракцій, ПП є більш підходящою сировиною, ніж ПЕНТ і навпаки, для отримання оливних фракцій, доцільно використовувати ПЕНТ. Втрати під час проведення деструкції не залежали від виду полімерної сировини визначалися лише, конструкцією і герметичністю вузлів лабораторної установки та складали близькл 0,55 мас. %.

Дані табл. 5.1–5.3 є орієнтиром щодо підбору вторинної полімерної сировини та визначення області раціональних значень величини F . Характер залежності величини показника F , що характеризується співвідношенням w_m^{FF} / w_m^{LF} від величини k , представлено на рис. 5.1.

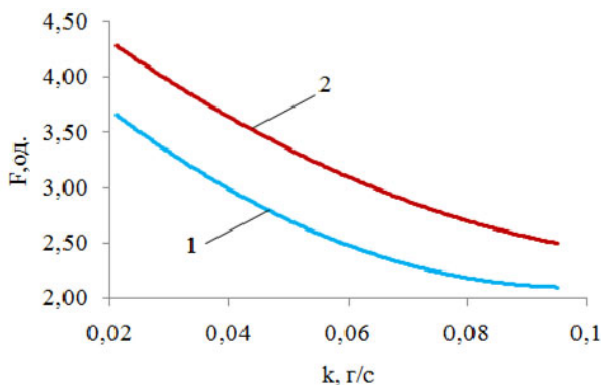


Рис. 5.1. Залежність величини показника F від величини k для ШПФ: 1 – ПЕНТ; 2 – ПП

Залежності величини показника F , що характеризується співвідношенням величини кожної вузької паливної фракції (ВПФ) до величини w_v^{LF} від величини k , представлено на рисунках 5.2–5.3.

Характер залежностей для ВПФ є аналогічним, що й для широкої паливної фракції (ШПФ), найбільша величина F спостерігається для фракції 240–360 °С, найменша – для фракції 180–240 °С. Фракція п.к. 180 °С займає проміжне значення між фракціями 180–240 °С та 240–360 °С.

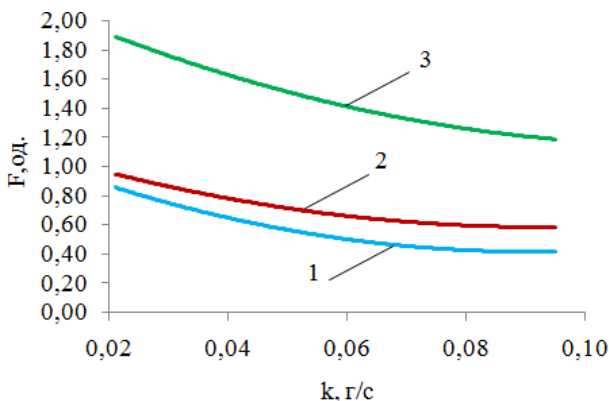


Рис. 5.2. Залежність величини показника F від величини k для ВПФ із ПЕНТ:
 1 – фракція п.к. -180°C ; 2 – фракція $180\text{--}240^{\circ}\text{C}$; 3 – фракція $240\text{--}350^{\circ}\text{C}$

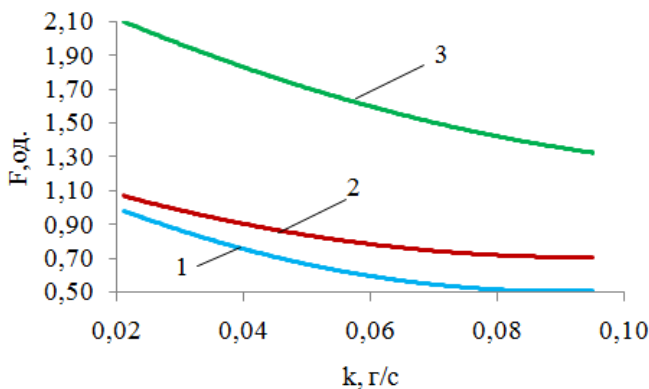


Рис. 5.3. – Залежність величини показника F від величини k для ВПФ із ПП:
 1 – фракція п.к. -180°C ; 2 – фракція $180\text{--}240^{\circ}\text{C}$; 3 – фракція $240\text{--}350^{\circ}\text{C}$

5.3. Вплив швидкості деструкції полімерної сировини на властивості отриманих продуктів

Залежності фізико-хімічних показників якості (густини (ρ , кг/м^3), в'язкості (ν , $\text{мм}^2/\text{с}$), температури помутніння ($t_{\text{пом}}$, $^{\circ}\text{C}$), застигання ($t_{\text{заст}}$, $^{\circ}\text{C}$) та самозаймання ($t_{\text{с.з.}}$, $^{\circ}\text{C}$)) ШПФ від k , представлено на рис. 5.4–5.8.

Як показано на рис. 5.4–5.8 зі збільшенням величини k відбувається збільшення величини ρ^{20} , ν^{20} , $t_{\text{пом}}$ та $t_{\text{заст}}$, що пов'язано з тим, що деякі

продукти деструкції швидко виводяться з реакційного об'єму і не встигають розпастися на продукти меншої молекулярної маси, що будуть характеризуватися меншими значеннями, наведених фізико-хімічних показників.

Це також, підтверджується і зменшенням величини $t_{с.з.}$, що залежить від молекулярної маси та фракційного складу рідких вуглеводневих фракцій.

Так, зі збільшенням молекулярної маси (вмісту висококиплячих фракцій) продуктів, зменшується їх температура самозаймання.

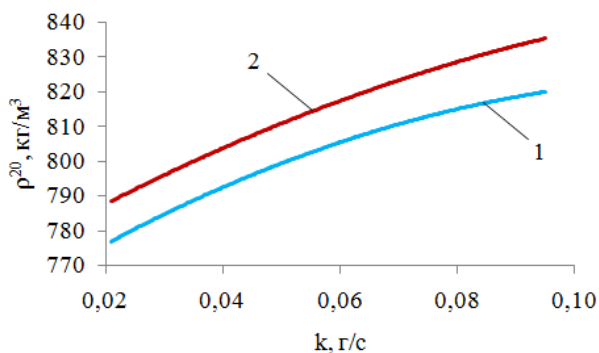


Рис. 5.4. Залежність ρ^{20} від величини k : 1 – ШПФ з ПЕНТ; 2 – ШПФ з ПП

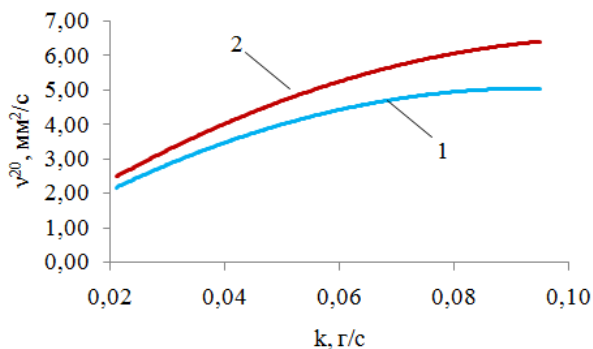


Рис. 5.5. Залежність v^{20} від величини k : 1 – ШПФ з ПЕНТ; 2 – ШПФ з ПП

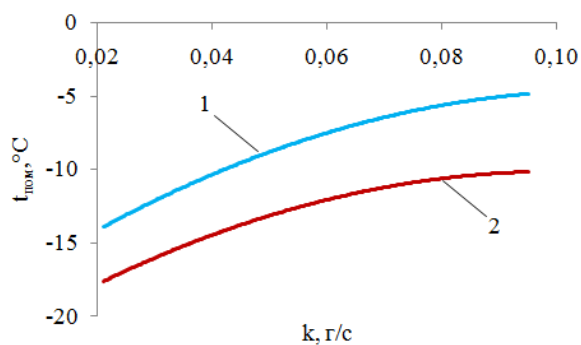


Рис. 5.6. Залежність $t_{ном}$ від величини k : 1 – ШПФ з ПЕНТ; 2 – ШПФ з ПП

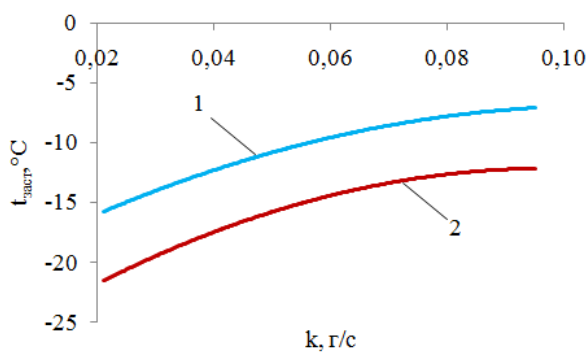


Рис. 5.7. Залежність $t_{заст}$ від величини k : 1 – ШПФ з ПЕНТ; 2 – ШПФ з ПП

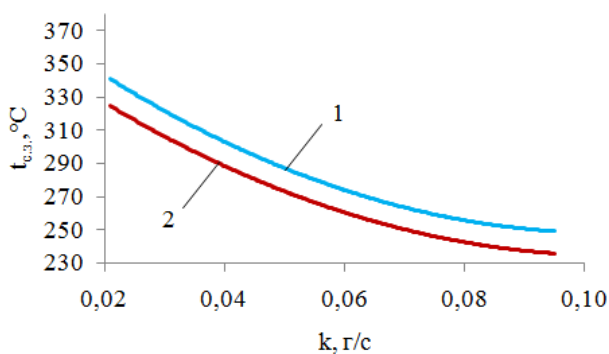


Рис. 5.8. Залежність $t_{с.з.}$ від величини k : 1 – ШПФ з ПЕНТ; 2 – ШПФ з ПП

На підставі результатів цих досліджень можна свідчити, що фракції, отримані з вторинної полімерної сировини, що мають однакові температури кипіння, не залежно від виду полімеру, мають ідентичний зовнішній вигляд. Зважаючи на це, на рис. 5.9, наведено лише знімки зовнішнього вигляду ШПФ, ВПФ та оливної фракції, що отримані з ПЕНТ.

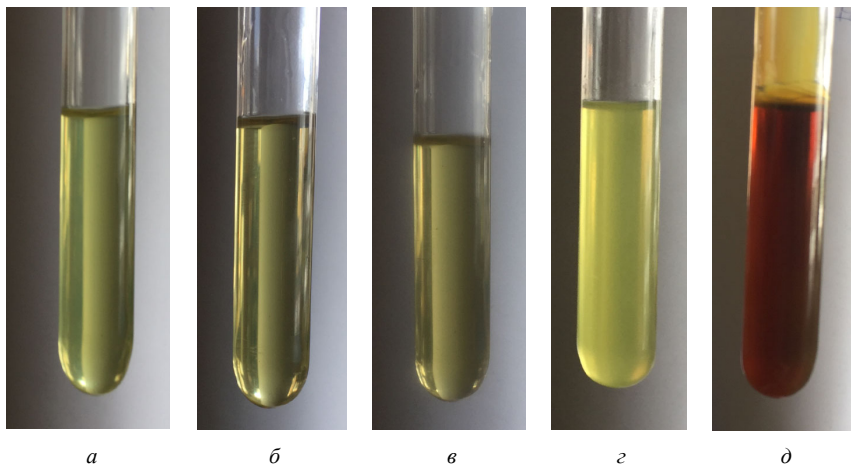


Рис. 5.9. Знімок зовнішнього вигляду фракцій, отриманих за $k = 0,095$ г/с:

а – ШПФ (п.к. 360 °С); *б* – ВПФ (п.к. 180 °С); *в* – ВПФ (180–240 °С);
г – ВПФ (240–360 °С); *д* – фракція (>360 °С)

Очевидно, що зі збільшенням температурних меж кипіння ВПФ, отриманих з полімерної сировини відбувається і зміна їх кольору від світло-жовтого (для фракцій п.к. 180 °С; 180–240 °С) до насиченого жовтого (для фракції 240–360 °С) та темно-коричневого (для фракції >360 °С).

Це треба враховувати під час використання отриманих фракцій для компаундування з товарними паливами, зокрема дизельними, де зовнішній вигляд має не менш важливе значення ніж фізико-хімічні показники якості, визначення яких регламентовано ДСТУ.

Також слід зауважити, що колір та прозорість отриманих ВПФ буде також залежати від параметрів термічної деструкції полімерної сировини, зокрема від її середньої швидкості (k , г/с).

Разом з наведеними вище фізико-хімічними показниками якості ШПФ, досліджувався також і корозійний вплив, який вона здатна чинити на метал (мідну пластину). Від цього показника залежить надійна експлуатація трубопроводів, резервуарів та власне двигуна і апаратури паливної системи. Це, насамперед, пов'язане з вмістом у паливі корозійно-активних сполук сірки, хлору, органічних кислот. Так, наприклад, товарні моторні палива у відповідності до вимог відповідного стандарту повинні витримувати дослідження на мідній пластинці (відсутність або незначне змінення кольору мідної пластини). Але під час компаундування товарних нафтових палив з компонентами, отриманими з вторинної сировини, вміст сірки може збільшуватися, що зумовлює необхідність визначати корозійний вплив на мідну пластину для кожного нового компонента, що планується додавати до палива.

Визначення корозійного впливу на мідну пластину ШПФ, здійснювалося як з використанням зневодненої проби, так і у присутності 1 % води. Це пов'язано з тим фактом, що присутність води, особливо за наявності у складі палива органічних кислот, значно підсилює корозійні процеси.

Результати досліджень у вигляді знімків мідних пластин до та після витримання у ШПФ та ШПФ + 1 % води, наведені на рис. 5.10. Ці дослідження виявили (рис. 5.10), що мідні пластини, що перебували у ШПФ та ШПФ + 1 % води під час візуального оцінювання, мали світло-оранжевий колір, близький до кольору вихідної пластини. Тобто досліджувані проби ШПФ, незалежно від виду полімерної сировини, витримали випробування, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до легкого потмяніння, клас 1а, що відповідає вимогам.

Відомо, що наявність незначної кількості корозійно-активних елементів, що не викликає корозію мідної пластини під час дослідження рідкого палива в стандартних умовах, здатна викликати сильне корозійне руйнування металевих конструкцій систем очистки димових газів, знаходячись у продуктах згорання палива.

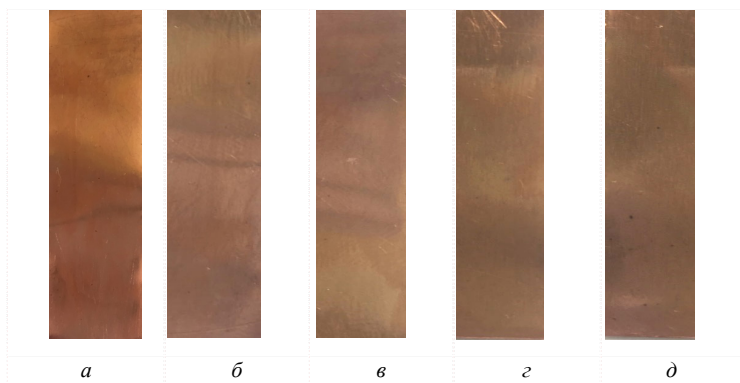


Рис. 5.10. Знімки мідних пластин: *а* – вихідна; *б* – після перебуванні у ШПФ ПЕНТ; *в* – після перебуванні у ШПФ ПП; *г* – після перебуванні у ШПФ ПЕНТ в присутності 1 мас. % води; *д* – після перебуванні у ШПФ ПП у присутності 1 % мас. води

Причому, корозійний вплив корозійно-активних елементів значно підсилюється внаслідок високих температур і присутності водяної пари. Тому, наступним етапом у дослідженні було визначення корозійного впливу на мідну пластинку продуктів згорання ШПФ. При цьому, було встановлено, що в залежності від температури продуктів згорання ШПФ відбувається зміна кольору мідної пластини (рис. 5.11).

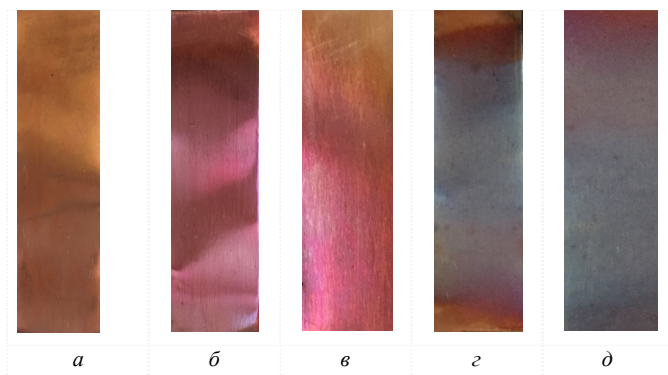


Рис. 5.11. – Знімки мідних пластин: *а* – вихідна; *б* – після впливу продуктів згорання за температури 180–230 °С для ПЕНТ; *в* – після впливу продуктів згорання за температури 180–230 °С для ПП; *г* – після впливу продуктів згорання за темпенратури 230–290 °С для ПЕНТ; *д* – після впливу продуктів згорання за температури 230–290 °С для ПП

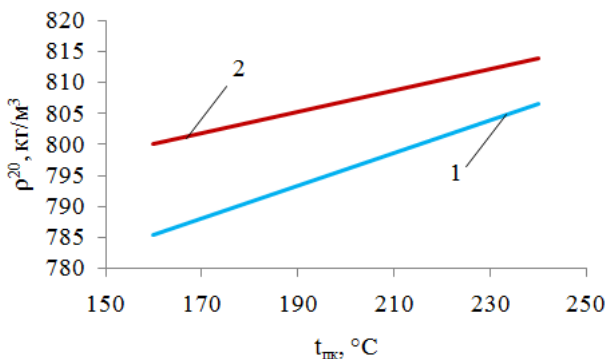
В інтервалі температур 180–230 °С (рис. 5.11 б, з) поверхня мідної пластини набуває блідо-ліловий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до помірного потмяніння, клас 2.b.

Але в інтервалі температур 230–290 °С (рис. 5.11 в, д) поверхня мідної пластини набуває сріблястий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна також віднести до помірного потмяніння, клас 2.d.

Зважаючи на отримані результати, слід зауважити, що при впливі продуктів згорання ШПФ на мідну пластину, відбувається лише киснева корозія, що зумовлена присутністю кисню у зоні розташування мідної пластини та температурою продуктів згорання. Це, у свою чергу, свідчить про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, отриманої з вторинної полімерної сировини, що представлена виробами з ПЕНТ та ПП.

5.4. Якість вузьких паливних фракцій (ВПФ)

Дослідження властивостей ВПФ проводили на прикладі фракцій, з температурами википання від 160–240 °С до 360 °С. Для цього, визначалися наступні фізико-хімічні показники якості: густина за температури 20 °С (ρ^{20} , кг/м³); температура спалаху ($t_{сп}$, °С), температура застигання ($t_{заст}$, °С) та кінематична в'язкість за температури 20 °С (ν^{20} , мм²/с). Залежність цих показників від температури початку кипіння фракцій ($t_{пк}$, °С), представлено на рис. 5.12.



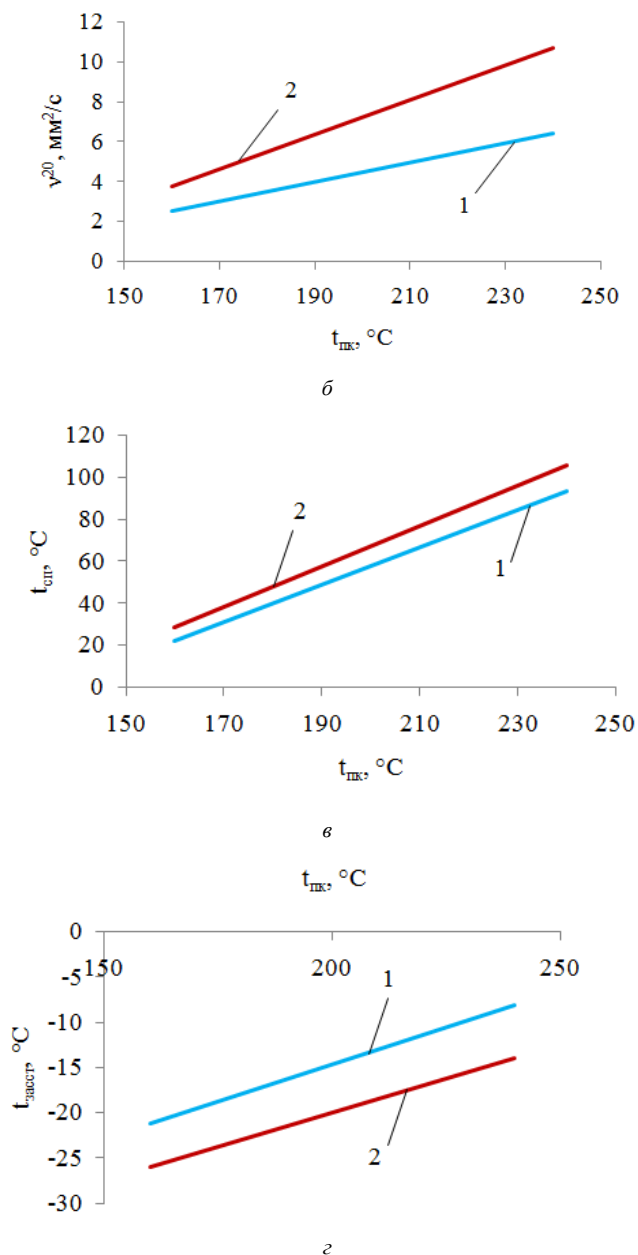


Рис. 5.12. – Залежність $t_{пк}$ від показників якості ВПФ: а – $\rho^{20} = f(t_{пк})$; б – $v^{20} = f(t_{пк})$;
 в – $t_{сп} = f(t_{пк})$; г – $t_{заст} = f(t_{пк})$

Представлені залежності свідчать про те, що зі збільшенням $t_{пк}$ ВПФ з ПП на 80 °С відбувається збільшення його $t_{сп}$ на 75 °С та v^{20} на 6,91 мм²/с з одночасним збільшенням величини $t_{заст}$ на 15 °С, що пов'язано з втратою компонентом легкокиплячих фракцій. При цьому також спостерігається зменшення масового виходу фракцій, що є досить негативним фактором при його промисловому виробництві, бо впливає на підвищення собівартості кінцевого продукту.

Аналогічна картина спостерігається і у випадку з ВПФ, що отримані з ПЕНТ – за збільшення $t_{пк}$ від 160 °С до 240 °С, відбувається збільшення його $t_{сп}$ на 71 °С та v^{20} на 3,89 мм²/с з одночасним збільшенням величини $t_{заст}$ на 10 °С. При цьому, спостерігається загальне зниження масового виходу фракцій.

За отриманими результатами досліджень для кожного з наведених вище показників якості, розрахуємо коефіцієнт інформативності ($K_{інф}$), що дозволяє вибрати з усіх показників ті, що адекватно відображають зміну властивостей компоненту в залежності від величини $t_{пк}$, °С:

$$K_{інф} = 1 - \frac{X_{\min}}{X_{\max}}, \quad (5.3)$$

де $X_{\max}$, $X_{\min}$ – максимальне і мінімальне значення показника якості.

Результати розрахунку величини $K_{інф}$ (рис. 5.13) свідчать про високу інформативність таких показників як $t_{сп}$, v^{20} , t_3 та досить низьку для показника ρ^{20} .

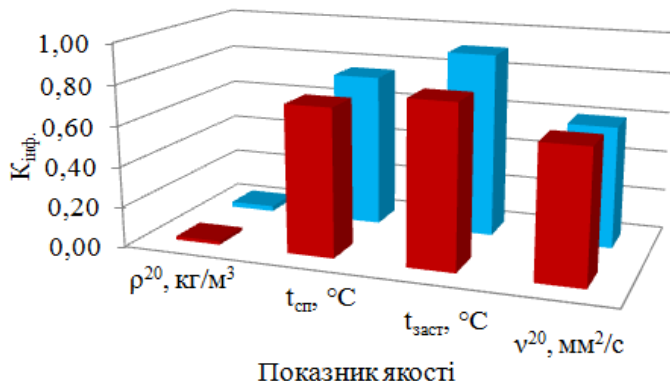


Рис. 5.13. Результати розрахунку величини $K_{інф}$

Зважаючи на отриманні результати, для подальших досліджень властивостей як отриманих ВПФ, так і їх компаундів з товарними моторними паливами, а також для встановлення раціональної концентрації ВПФ у товарному компаундованому паливі, слід використовувати показники з високою інформативністю, до яких відносяться $t_{сп}$, v^{20} , $t_{заст}$.

Варіюючи температуру початку кипіння ПВФ, можна досягти певного співвідношення між v^{20} , $t_{сп}$ та $t_{заст}$ ВПФ, що дозволить розробити раціональний склад високоякісного товарного компаундованого моторного палива.

Також, слід враховувати, що в силу особливостей хімічної будови, в отриманих ВПФ відсутня сірка, що дає можливість отримання на їх основі моторного палива з низьким вмістом сірки, що сьогодні може використовуватися не тільки для забезпечення внутрішнього попиту на палива але і для експорту за кордон.

Нижче представлено результати дослідження щодо визначення показників якості вузьких паливних фракцій (ВПФ) за показниками, що використовуються для дизельних палив. Саме дизельне паливо, за фракційним складом (160 (180)–370 °С) є найбільш близьким до отриманих нами фракцій

У відповідності до практичного досвіду застосування дизельних палив у ДВЗ, займистість дизельних палив відноситься до числа їх найважливіших властивостей, від неї залежить легкість запуску та характер роботи двигуна.

Займистість дизельного палива пов'язана з періодом затримки самозаймання (ПЗС). При високих значеннях ПЗС – відбувається перевитрата палива, збільшується швидкість наростання тиску у циліндрі, що призводить до роботи двигуна в умовах ударних навантажень і як наслідок, до зменшення його моторесурсу. При зменшенні ПЗС відбувається погіршення утворення суміші палива з повітрям, зниження потужності двигуна та спостерігається перевитрата палива. Займистість залежить від групового та хімічного складу дизельного палива та оцінюється таким показником як ЦЧ.

Зважаючи на важливість ЦЧ, цей показник входить до переліку показників, що підлягають обов'язковому визначенню у випадку розробки нових зразків дизельних палив, при зміні сировини для їх виробництва або при використанні у їх складі нових альтернативних компонентів.

Результати проведених досліджень представлено у графічному вигляді (рис. 5.14–5.15) як залежності температури самозаймання ($t_{с.з.}$, °C) та цетанового числа (ЦЧ, од.) від температури початку кипіння ($t_{п.к.}$, °C) досліджуваних ВПФ.

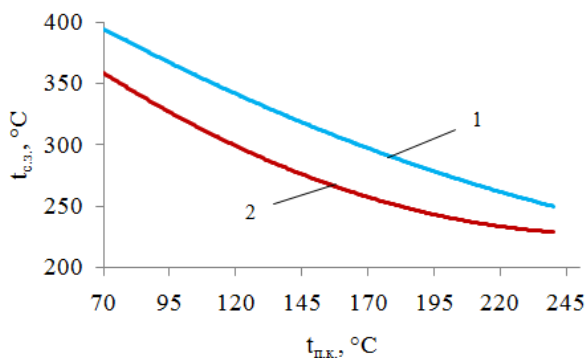


Рис. 5.14. Залежність $t_{с.з.}$ від $t_{п.к.}$: 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

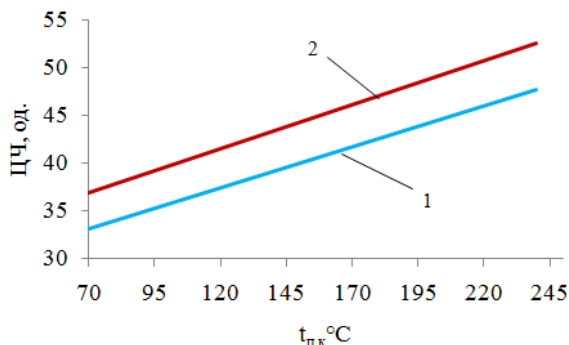


Рис. 5.15. Залежність ЦЧ від $t_{п.к.}$: 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

Незалежно від типу полімерної сировини зі збільшенням величини $t_{п.к.}$ у всіх досліджуваних пробах відбувається зменшення величини $t_{с.з.}$ та збільшення величини ЦЧ.

Характер отриманих залежностей є повністю ідентичним до існуючих залежностей, що були отримані вітчизняними та закордонними дослідниками для дизельних фракцій та товарних дизельних палив нафтового походження.

А саме, за умов зростання температури кипіння ВПФ відбувається зменшення температури самозаймання та збільшення ЦЧ.

Зважаючи на наведену вище інформацію, певний інтерес викликає взаємозв'язок між ЦЧ та $t_{c.з.}$, що наведено на рис. 5.16.

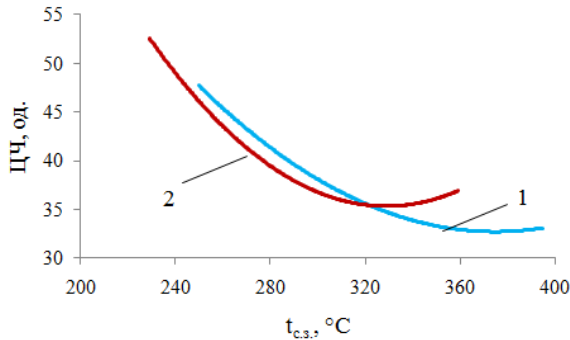


Рис. 5.16. Залежність ЦЧ від $t_{c.з.}$: 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

Представлена на рис. 5.16 залежність свідчить, що зі збільшенням величини $t_{c.з.}$ у всіх досліджуваних пробах відбувається зменшення величини ЦЧ. Характер отриманих залежностей, не зважаючи на вид полімерної сировини, з якої отримано ВПФ, є ідентичним.

Таким чином, не залежно від виду полімеру, на величину $t_{п.к.}$ ВПФ суттєвий вплив оказують величини $t_{c.з.}$ та ЦЧ; на величину $t_{c.з.}$ ВПФ лише вплив величини ЦЧ є суттєвим; на величину ЦЧ ВПФ не оказує суттєвого впливу жодний з розглянутих показників.

Спираючись на багаторічний практичний досвід застосування дизельних палив у ДВЗ зауважимо, що використання палива з ЦЧ <40 од. призведе до жорсткої роботи двигуна, а під час використання дизельного палива з ЦЧ >50 од. порушується повнота згорання палива та виникає його перевитрата.

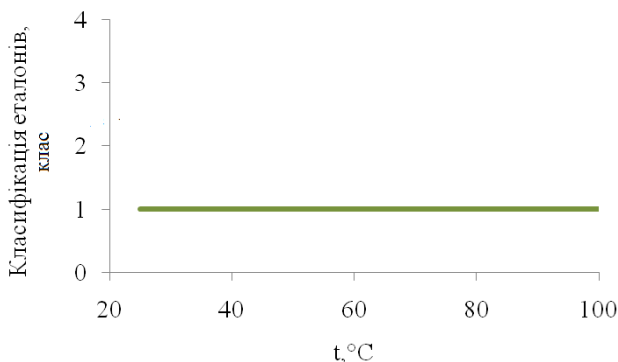
Отже, оптимальний діапазон значень ЦЧ для товарних дизельних палив знаходиться у межах від 40 до 50 од., а діапазон досліджуваних ВПФ,

складає 33,1–52,6 од.. Таким чином, підбором температурних меж википання, можна отримати ВПФ, що будуть відповідати діапазону ЦЧ дизельних палив, що у свою чергу, дає змогу використовувати їх для отримання компаундованих дизельних палив з високими рівнем експлуатаційних властивостей.

Дослідження корозійного впливу на метал ВПФ проводилося на прикладі фракцій з діапазоном википання 200–360 °С. Основним металом під час визначення корозійного впливу є спеціально підготовлені мідні пластини встановлених розмірів. Відомо, що мідь та її сплави, в наслідок своєї каталітичної дії на протікання процесу окиснення в яких беруть участь корозійно-активні речовини палива, сприяє інтенсифікації процесу корозії на поверхні пластини. Тобто, процес корозії мідної пластини, що використовується у дослідженні, протікає, з так званим, автокатолітичним прискоренням.

Результати досліджень: залежність корозійного впливу на мідну пластину, виражену у балах класифікації еталонів від температури дослідження (t , °С), кількості палива (Q , $\text{дм}^3/\text{хв}$), що омиває пластину та вмісту води (w , %), представлено на рис. 5.17.

Проведені дослідження показали, що паливо, отримане з вторинної полімерної сировини чинить корозійний вплив на мідну пластинку на рівні 1 а клас, що відповідає вимогам.



a

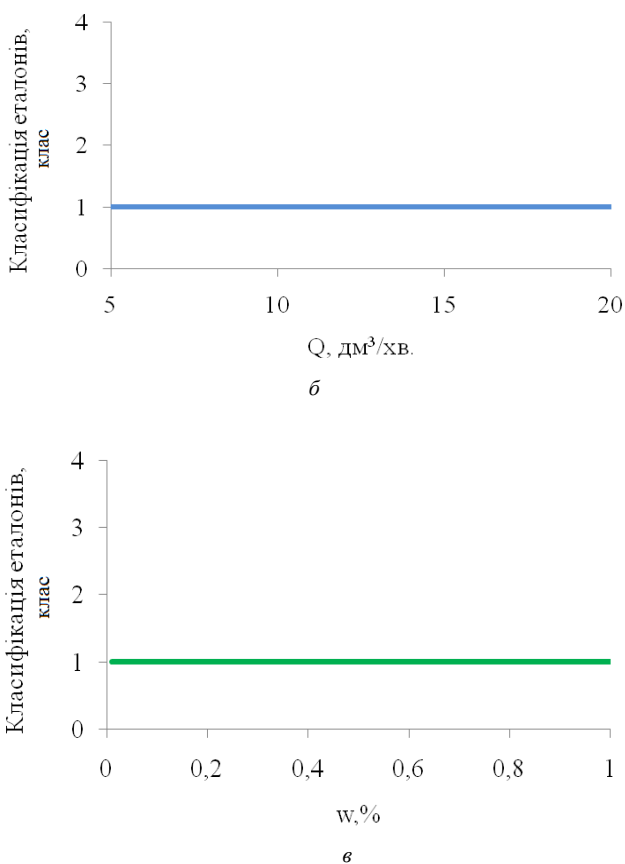


Рис. 5.17. Результати лабораторних досліджень: *a* – залежність корозійного впливу від *t*; *б* – залежність корозійного впливу від *Q*; *в* – залежність корозійного впливу від *w*

Встановлене значення не змінюється навіть при вмісті у ВПФ води на рівні 1,0 %. Це пояснюється відсутністю у складі полімерної сировини та отриманих з неї фракцій, водорозчинних мінеральних кислот та лугів, активних сірчанних сполук та органічних кислот.

Але у полімерній сировині, що може бути використана для виробництва палива, при порушенні технології сортування часто зустрічається гума, полімери, що містять в своєму складі сірку (до 300 ppm) та полівінілхлорид (ПВХ). Під час перероблення такої забрудненої сировини

у паливі можуть накопичуватися сірковмісні та хлорвмісні сполуки, що характеризуються високою корозійною активністю. У цьому випадку виникає необхідність розроблення комплексу заходів по їх видаленню зі складу палива під час його промислового виробництва та захисту навколишнього середовища від шкідливих газоподібних викидів.

Для дослідження хімічної стабільності отриманих ВПФ (200–300 °С), використовувалася метод газової хроматографії маспектрометрії (ГХ/МС) та фізико-хімічні методи аналізу, з подальшим порівнянням отриманих значень показників для окиснених фракцій (умови окиснення: 40–60 °С; витрата повітря 5 дм³/хв; тривалість окиснення складає 12 год) з показниками, визначеними для вихідної фракції.

Зважаючи на те, що хімічний склад отриманих ВПФ не містить ароматичних і циклічних сполук та складається, головним чином, з таких вуглеводнів як алкани (загальна формула C_nH_{2n+2}) та алкени (загальна формула C_nH_{2n}), то зміни у хімічному складі отриманих ВПФ визначалися за величиною безрозмірного показника П:

$$П = (\sum C_nH_{2n+2}) / (\sum C_nH_{2n}). \quad (5.4)$$

Під час окиснення алкенів їх кількість буде зменшуватися через утворення вуглеводнів інших класів, спиртів, перекисів тощо. При цьому, по зниженню величини показника П можна порівняти стабільність отриманих ВПФ, у залежності від виду сировини та визначити перспективу її використання під час виробництва моторних палив.

На рис. 5.18 наведено результати хроматографічного дослідження ВПФ, з використанням капілярного газового хроматографу GC 2010 Plus фірми Shimadzu. Було встановлено, що:

- для ВПФ (200–300 °С) з ПЕНТ: $П = 5,73$;
- для ВПФ (200–300 °С) з ПП: $П = 4,55$.

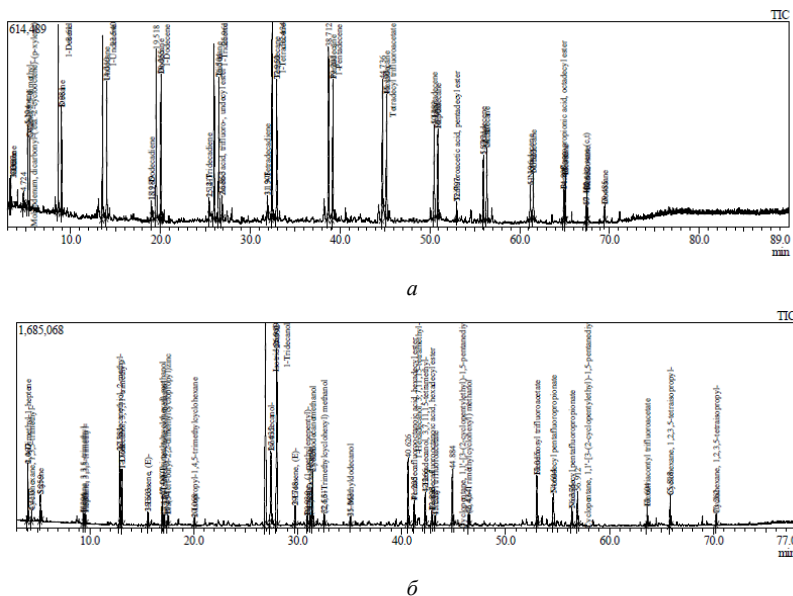


Рис. 5.18. Хроматограма ВПФ (200–300 °C): *a* – ПЕНТ; *б* – ПП

Алкани у досліджуваних пробах представлені вуглеводнями лінійної будови з молярною масою від 114,23 г/моль до 310,6 г/моль, наприклад C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$ та їх ізомерами, а також $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$.

Алкени, представлені головним чином вуглеводнями лінійної будови з молярною масою від 140,266 г/моль до 294,6 г/моль, наприклад $C_{10}H_{20}$, $C_{12}H_{24}$, $C_{13}H_{26}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{17}H_{34}$, $C_{18}H_{36}$, $C_{19}H_{38}$, $C_{21}H_{42}$.

Результати окиснення ВПФ (200–300 °C), протягом 12 год у лабораторній установці, наведено у вигляді хроматограм на рис. 5.19.

Під час лабораторного окиснення протягом 12 год у складі ВПФ з ПЕНТ (див. рис. 5.19, *a*), утворилися 0,56 % $C_{10}H_{22}O$; 0,98 % $C_{12}H_{26}O$; 0,34 % $C_{17}H_{34}O$; 2,12 % $C_{21}H_{42}O$. При цьому, $\Pi = 7,96$.

Під час окиснення у тих самих умовах, у складі ВПФ з ПП (див. рис. 5.19, *б*), утворилися 0,93 % $C_{10}H_{22}O$; 1,11 % $C_{12}H_{26}O$; 0,45 % $C_{18}H_{36}O$; 1,67 % $C_{19}H_{40}O$; 2,39 % $C_{20}H_{42}O$. При цьому, $\Pi = 6,10$.

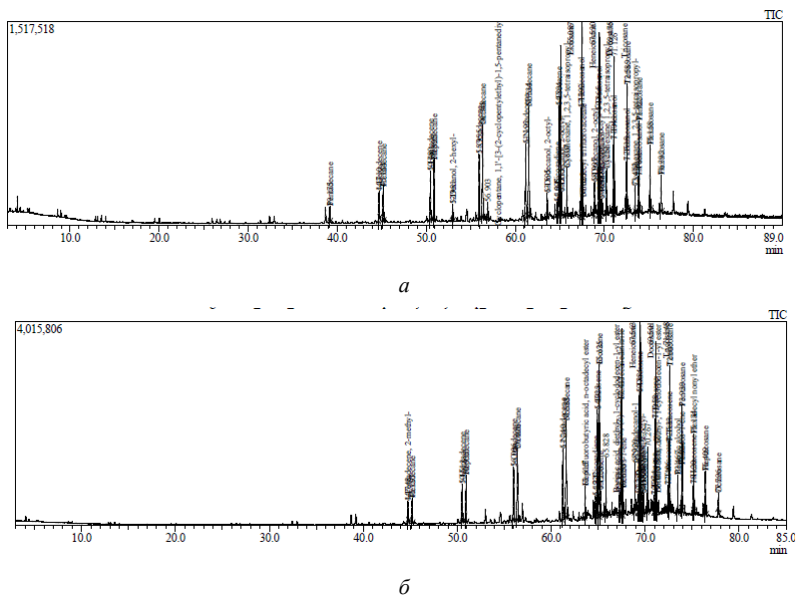


Рис. 5.19. Хроматограма ВПФ (200–300°C) після окиснення: *а* – фракція з ПЕНТ;
б – фракція з ПП

Далі отримані результати для ВПФ порівнювалися з результатами, що були отриманні в аналогічних умовах для паливної фракції – продукту термічній деструкції мазуту марки 100 за 0,12 МПа та 430 °С. Для цієї фракції величина П, складає 9,25, що на 1,29 більше ніж у ВПФ з ПЕНД та на 3,15 більше ніж у ВПФ з ПП.

Окрім цього, у окиснених пробах ВПФ не відбулася зміна кольору, відносно вихідних зразків, а величина густини за тем ператури 20 °С збільшилася усього на 2 кг/м³ (для ПЕНТ) та 3 кг/м³ (для ПП). А це, також свідчить про незначне окиснення вуглеводнів ВПФ, навіть у жорстких умовах ($t = 50$ °С; витрата повітря – 5 дм³/хв).

Результати визначення стійкості до окиснення отриманих ВПФ та паливної фракції – продукту термічній деструкції мазуту марки 100 за 0,12 МПа та 430 °С за ДСТУ 7684:2015 представлені у табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Результати визначення стійкості до окиснення фракцій та палива

Найменування показника	Досліджувана проба			
	ВПФ з ПЕНТ	ВПФ з ПП	Паливна фракція	ДП-3-Євро5-B7
Окиснювальна стабільність, г/см ³	24	20	31	4

За отриманими даними, можна зробити висновок, що не залежно від виду полімерної сировини (ПЕНТ або ПП), отримані ВПФ володіють високою хімічною стабільністю хоча, ВПФ з ПЕНТ, в наслідок меншої кількості алкенів є дещо більш стабільнішою, ніж ВПФ з ПП.

Незважаючи на значно вищий вміст алкенів в ВПФ, у порівнянні з прямогоними та гідроочищеними дизельними фракціями, важливим позитивним моментом є відсутність сірковмісних та ароматичних сполук.

Це, у свою чергу, дає змогу використовувати їх під час виробництва товарних моторних палив, що відповідають вимогам існуючих стандартів.

5.5. Властивості компаундованого палива

На сьогоднішній день компаундування (змішування) відноситься до основних процесів отримання товарних нафтопродуктів, зокрема палив, для різних потреб промисловості.

Компаундування сприяє розширенню сировинної бази для виробництва палив та дозволяє приготувати з мінімальними виробничими витратами продукт, який за своїми показниками якості відповідатиме усім вимогам нормативно-технічної документації.

З огляду на фракційний склад та властивості отриманих нами фракцій, їх було використано для отримання компаундованих моторних палив, таких як дизельного палива ДП-3-Євро5-B7. Для цього, дизельне паливо ДП-3-Євро5-B7 компаундували з фракцією 200–300 °С, Співвідношення компонентів в % у досліджуваних пробах відповідало: 90:10; 80:20; 70:30.

Найбільш доцільним для компаундування з товарним дизельним паливом є ВПФ з температурними межами кипіння 200–300 °С. Основні показники якості ВПФ, отриманих з ПЕНТ та ПП, представлено в табл. 5.5.

За дослідженими показниками якості, отримані ВПФ з температурними межами википання 200–300 °С, відповідають вимогам, що висуваються до товарних дизельних палив.

Результати проведених досліджень опосередковано підтверджують потенціальну можливість застосовування цих фракцій для отримання компаундованого товарного дизельного палива з високим рівнем якості.

Таблиця 5.5. Середні значення основних показників якості ВПФ 200–300 °С

№ з/п	Найменування показника	Одиниці вимірювання	Числові значення для полімерної сировини	
			ПЕНТ	ПП
1	Густина за $t = 15\text{ °C}$	кг/м ³	789	797
2	Кінематична в'язкість за $t = 40\text{ °C}$	мм ² /с	1,73	2,06
3	Цетанове число	од.	42	45
4	Температура спалаху	°C	49	56
5	Температура самозаймання	°C	293	275
6	Температура помутніння	°C	мінус 14	мінус 22
7	Температура застигання	°C	мінус 17	мінус 27
8	Корозія мідної пластинки (3 год за $t = 50\text{ °C}$)	клас	1	
9	Вміст сірки	мг/кг	<1	
10	Вміст водорозчинних кислот та лугів		Відсутні	

Зовнішній вигляд як компонентів, що використовувались під час отримання зразків компаундованого палива, так і компаундованого дизельного палива, представлено на рис. 5.20.

Очевидно, що товарне дизельне паливо марки ДП-3-Євро5-B7, у порівнянні з ВПФ (200–300 °С) з ПЕНТ та ПП є більш світлішим і прозорішим (рис. 5.20, а), а проби компаундованого палива, що містять до 30 % ВПФ (рис. 5.20 з, д), також мають колір більш насичений ніж дизельне паливо марки ДП-3-Євро5-B7. Але, за відсутності у нормативній документації нормування такого показника як колір, це є цілком припустимим.

Крім того, отримані компаундовані дизельні палива під час зберігання понад 30 діб, залишаються прозорими, не мають осаду та розшарування, що, у свою чергу, свідчить про сумісність обраних нами компонентів.

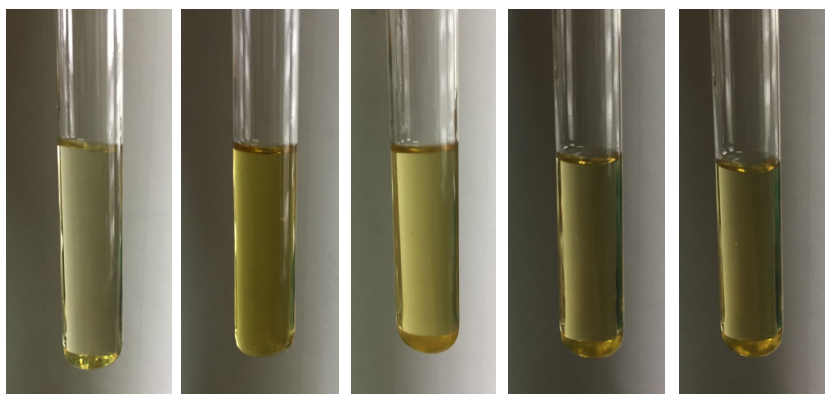


Рис. 5.20. Знімок зовнішнього вигляду досліджуваних проб: а) ДП-3-Євро5-В7; б) ВПФ (200–300 °С) з ПЕНТ; в) ВПФ (200–300 °С) з ПП; г) ДП+30 % ВПФ (200–300 °С) з ПЕНТ; д) ДП+30 % ВПФ (200–300 °С) з ПП

Результати зміни фізико-хімічних показників якості дизельного палива марки ДП-3-Євро5-В7 у залежності від вмісту (w , мас. %) ВПФ (200–300 °С) з ПЕНТ та ПП, представлено на рис. 5.21–5.29.

Зі збільшенням вмісту ВПФ у компаундованому дизельному паливі від 0 до 30 мас. % відбувається поліпшення значень одних показників, з одночасним погіршенням значень інших показників. Так, внесення ВПФ до дизельного палива, поліпшує його $t_{\text{пом}}$ та x_s . Поліпшення показника x_s (з 8 мг/кг до 5,5 мг/кг) безумовно є позитивним моментом для палива, особливо з точки зору зниження навантаження на навколишнє середовище.

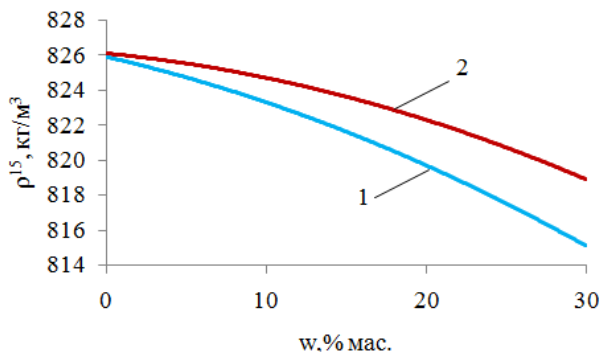


Рис. 5.21. Залежність ρ^{15} від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

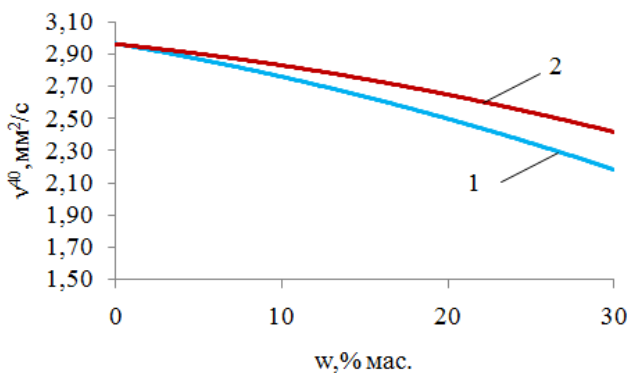


Рис. 5.22. Залежність v^{40} від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

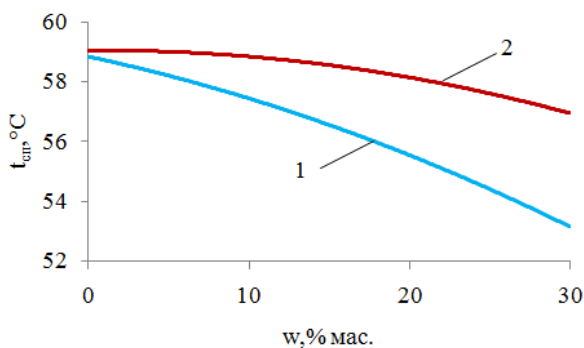


Рис. 5.23. Залежність $t_{сп}$ від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

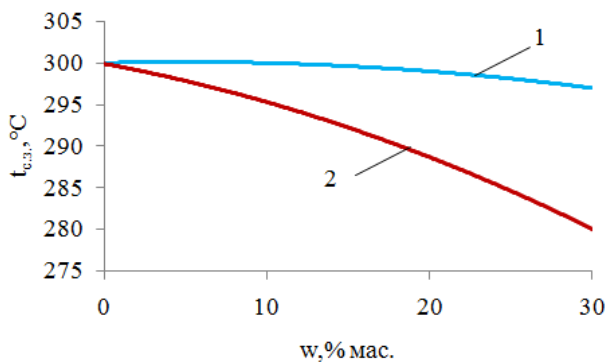


Рис. 5.24. Залежність $t_{с.з.}$ від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

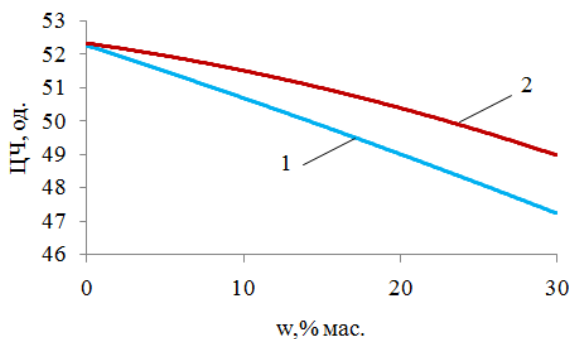


Рис. 5.25. Залежність n_D від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

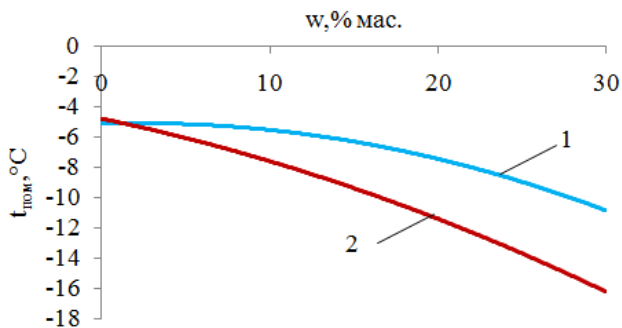


Рис. 5.26. Залежність $t_{\text{пом}}$ від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

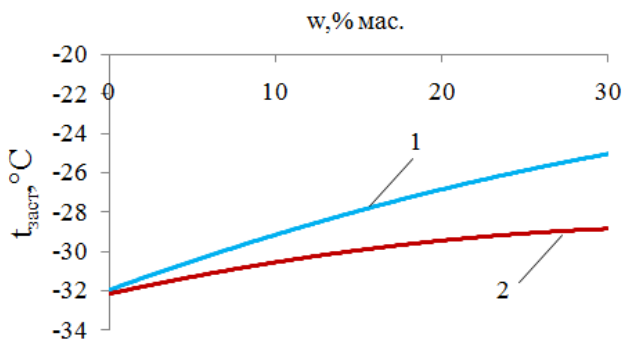


Рис. 5.27. Залежність $t_{\text{заст}}$ від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

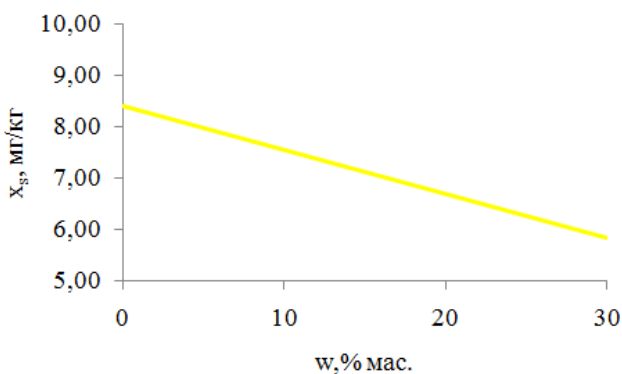


Рис. 5.28. Залежність x_s від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

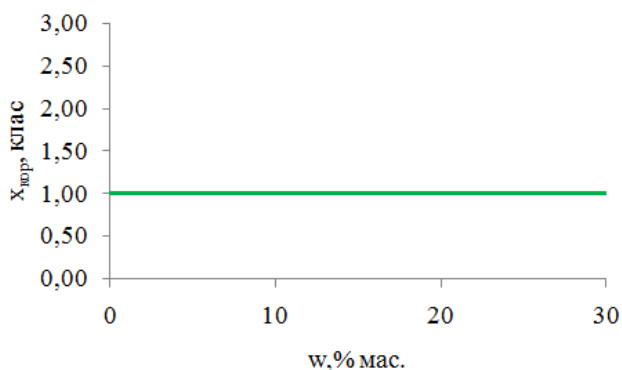


Рис. 5.29. Залежність $x_{кор}$ від w : 1 – для ВПФ з ПЕНТ; 2 – для ВПФ з ПП

Отже компаундування товарного дизельного палива з ВПФ можна використовувати для зниження x_s , що є більш економічно та екологічно доцільним, ніж класична гідроочищення або адсорбційне очищення товарного дизельного палива, що представлена нами у роботі. При цьому, спостерігається зниження значень ρ^{20} (до 815 (819) кг/м³), v^{40} (до 2,20 (2,43) мм²/с), $t_{с.з.}$ (до 297 (280) °C) та підвищення $t_{заст}$ (до мінус 25 (мінус 29) °C) компаундованого палива, але ці зміни або знаходяться у межах припустимих значень показників товарного дизельного палива або взагалі не нормуються.

Показник корозія мідної пластинки компаундованих палив, не залежно від виду полімерної сировини, не змінює своїх значень від збільшення у їх складі ВПФ.

Розглядаючи такі показники як ЦЧ та $t_{\text{сп}}$ зауважимо, що під час використання ВПФ з ПЕНТ відбувається їх зниження до 47,3 од. та 53 °С. Ці значення є низькими та не відповідають вимогам. Отже, означені вище показники, можна використовувати для визначення раціонального вмісту ВПФ у компаундованому паливі: для ПВФ з ПЕНТ – це не більше 20 мас. %; для ПВФ з ПП – не більше 30 мас. %.

Додавку ВПФ (200–300 °С) можна використовувати не тільки для розширення сировинної бази процесу виробництва товарних дизельних палив але і для поліпшення їх екологічних властивостей, а також експлуатаційних властивостей некондиційних дизельних палив.

5.6. Загальні принципи проєктування виробництва моторних і котельних палив з вторинної полімерної сировини

Проектування виробництва будь-яких видів палива повинно базуватися на наступних загальних принципах:

- визначення сировини;
- визначення потужності виробництва;
- вибір технології виробництва;
- вибір типу обладнання у відповідності до технології виробництва;
- компоновка технологічної схеми процесу;
- розрахунок матеріальних і теплових балансів виробництва;
- визначення побічних продуктів обраної технології;
- визначення шкідливих викидів та проєктування систем очищення;
- вибір майданчика будівництва;
- розрахунок техніко-економічних показників виробництва.

Причому екологічна складова по ступеню впливу на техніко-економічні показники ефективності виробництва є не менш важливою

ніж технологічна та представлена: газоподібними, рідкими та твердими викидами шкідливих речовин до навколишнього середовища.

Важливе значення має клас токсичності і ступінь небезпеки речовин, а також враховується різноманітність та обсяги утворення речовин, їх можливий кумулятивний ефект. Також, важливим є визначення впливу на організм людини та навколишнє середовище, шуму і вібрації від роботи технологічного обладнання. Для цього використовують:

- дані про вплив об'єктів-аналогів на стан навколишнього середовища;
- результати попередніх інженерно-екологічних досліджень природних і техногенних умов в районі розміщення об'єкта;
- фондові матеріали міністерств, відомств, наукових організацій;
- дані звітів про стан навколишнього середовища;
- дані державного екологічного моніторингу;
- фондові і картографічні матеріали.

Сировиною для процесу отримання палива або його компонентів виступає вторинна полімерна сировина, представлена відпрацьованими виробами з ПЕНТ та ПП, що відносяться до малонебезпечних речовин (клас небезпеки III–IV).

Газоподібні продукти деструкції представлені етан, етилен, пропан, пропілен, бутан, бутен і бутадієн.

Етан (H_3CCCH_3), пропан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), бутан (C_4H_{10}) – органічні речовини, що відноситься до класу алканів. Клас небезпеки – IV, гранично допустима концентрація (ГДК) в повітрі робочої зони 300 мг/м³.

Етилен ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), пропілен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$), бутен (C_4H_8) – органічні речовини, що відноситься до класу алкенів (олефінів). Клас небезпеки – IV, ГДК в повітрі робочої зони 100 мг/м³.

Бутадієн ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) – органічна речовина, що відноситься до класу вуглеводнів, що містять два подвійні зв'язку вуглець-вуглець (дієнів). Клас небезпеки – IV, ГДК в повітрі робочої зони 100 мг/м³.

Газоподібні продукти деструкції, з огляду на їх незначну кількість (у середньому 3,0–5,0 % на сировину), використовуються для енергетичних

потреб установки, а саме спрямовуються на паливник для отримання теплової енергії, для підігріву сировини у реакторі або на побутові потреби.

Рідка дистилятна фракція (п.к. 200 °С) відноситься до легкозаймистих речовин, що за фракційним та хімічним складом відповідає бензиновій фракції – бази для виробництва автомобільних бензинів. Клас небезпеки – IV, ГДК в повітрі робочої зони 100 мг/м³. Дана фракція може бути використана як компонент автомобільних бензинів або як рідина для промивки цистерн, резервуарів тощо. Масовий вихід цієї фракції у середньому коливається в межах 10–20 %.

Рідка дистилятна фракція (200–300 °С) відноситься до легкозаймистих речовин, що за фракційним та хімічним складом відповідає дизельній фракції – бази для виробництва дизельних палив. Клас небезпеки – IV, ГДК в повітрі робочої зони 100 мг/м³. Дана фракція може бути використана як компонент дизельних палив. Масовий вихід цієї фракції у середньому коливається в межах 35–45 %.

Рідка дистилятна фракція (300–360 °С) відноситься до легкозаймистих речовин, що за фракційним та хімічним складом відповідає дизельній фракції – бази для виробництва дизельних і моторних палив. Клас небезпеки – IV, ГДК у повітрі робочої зони 100 мг/м³. Дана фракція може бути використана як компонент котельних палив. Масовий вихід цієї фракції у середньому коливається в межах 10–15 %.

Дистилятна фракція (>360 °С) відноситься до горючих речовин, яка за фракційним та хімічним складом відповідає залишковим оливним фракціям. Клас небезпеки – IV, ГДК у повітрі робочої зони 300 мг/м³. На теперішній час, дана фракція використовується як технологічне паливо для забезпечення установки та прилеглого господарства. Але, цю фракцію, з огляду на її властивості, можна використовувати як компонент у виробництві пластичних мастил. Вихід цієї фракції у середньому коливається в межах 20–30 мас. %.

Твердий залишок – утворюється у кількості 0,5–1,0 мас. %. на сировину та представлений в основному мінеральною складовою (залишки бруду, мінеральні домішки тощо). Клас небезпеки – IV. Його

можна використовувати як наповнювач у виробництві дорожніх будівельних матеріалів.

Втрати під час проведення промислових випробувань складали біля 1,5 мас. %, що є значно вище ніж значення, отримані під час лабораторних досліджень (0,55 %).

До основних шкідливих викидів, що утворюються під час виробництва палив з вторинної полімерної сировини можна віднести:

1. Стічні води з стадії підготовки полімерної сировини, зокрема, після її промивки у мийних машинах. Ці води спрямовуються на біохімічне (фізико-хімічне) очищення від мийних засобів (різних ПАВ) а далі, або до замкнутого циклу води для функціонування теплообмінного обладнання, або до заводської каналізації.

2. Вуглеводневі викиди виникають при порушенні технологічного режиму установки під час виникнення аварійних ситуацій. Вони насамперед залежать від культури виробництва і представлені газоподібними (виникають при порушенні герметичності обладнання) та рідкими (виникають при порушенні з'єднань трубопроводів, під час відбирання зразків для дослідження) викидами.

Додаткові шкідливі викиди у вигляді різних хімічних реагентів при обраній сировині та технології її переробки не утворюється.

5.7. Технологічна схема перероблення полімерної сировини в компоненти моторних палив

Для реалізації процесу отримання компонентів моторних палив, спираючись на властивості сировини, зокрема, температуру термічної деструкції полімерів, що знаходиться у діапазоні 280–380 °С, достатньо використовувати апарат реакторного типу, що працює в інтервалі температур до 400 °С і тиску до 0,25 МПа та колонне обладнання для фракціювання отриманих продуктів. Запропоновано принципову схему отримання компонентів палив (рис. 6.30), що, виходячи з економічної доцільності (розташування комунікацій, обладнання, системи очищення викидів), може бути реалізована на промисловому майданчику нафтопереробного

підприємства. Технологічні параметри виробництва компонентів моторних палив з вторинної полімерної сировини, представлені в табл. 5.6.

За схемою, що наведена на рис. 5.30. попередньо відсортована полімерна сировина потік I, з метою зменшення габаритних розмірів обладнання та інтенсифікації подальших технологічних процесів, подрібнюється у роторній дробарці ДР-1 до розміру частинок не більше 30×30 мм. Подрібнений полімер потік II надходить на стрічковий конвеєр СК-1, а далі на промивання та сушку у апарат ПМ-1 де з подрібненої полімерної сировини видаляються різні забруднення, що разом з стічними водами (потік III), подаються до системи очистки, а далі у замкнутий цикл води для використання у технологічному обладнанні установки.

Таблиця 5.6. Технологічні параметри установки

Найменування, розмірність	Значення
Потужність по сировині, кг/год	50
Режим роботи установки	Періодичний
Витрата палива, кг/год	3,0
Габаритні розміри установки, $L \times B \times H$, м	$9,0 \times 6,0 \times 8,0$
Маса, кг	13000
Реактор деструкції: – P , МПа – t , °C – L , м	 0,1–0,25 280–400 0,5–1,5
Колони фракціонування: К-1: – P , МПа – t , °C К-2: – P , МПа – t верху, °C – t низу, °C	 0,05–0,35 250–280 0,05–0,20 140–180 300–350
Продуктові резервуари: РГС-1 – t , °C – L , м РГС-2 – t , °C – L , м РГС-3 – t , °C – L , м	 60–80 0,9–1,5 25–30 1,2–2,2 35–45 1,5–2,5
Перепад тиску у фільтрі, Мпа	0,06–0,09

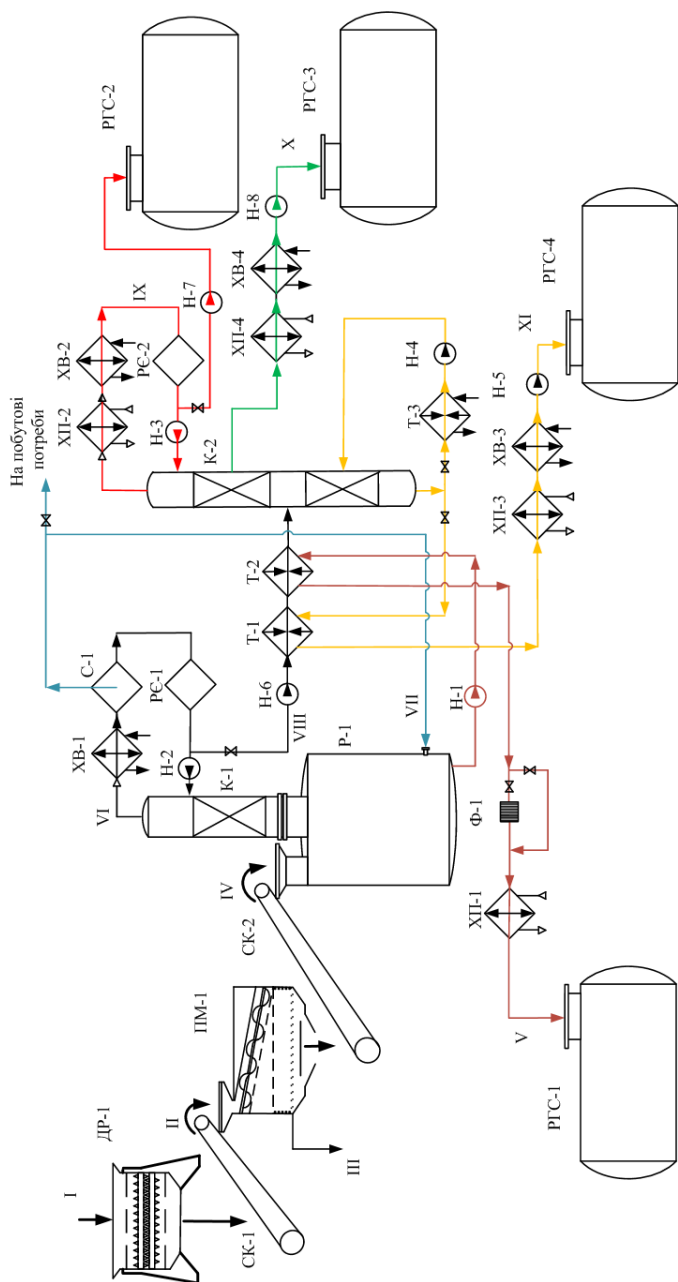


Рис. 5.30. Принципова схема отримання компонентів моторного палива: I – полімерна сировина; II – подрібнена сировина; III – стічні води; IV – промита та просушена сировина; V – фракція ($> 360^{\circ}\text{C}$); VI – нестабільна фракція (п.к. 360°C); VII – вуглеводневі гази; VIII – стабільна фракція (п.к. 360°C); IX – фракція (п.к. 200°C); X – фракція ($200\text{--}300^{\circ}\text{C}$); XI – фракція ($300\text{--}360^{\circ}\text{C}$)

Промита та просушена сировина потік IV поступає до стрічкового конвеєру СК-2, а далі в апарат реакторного типу Р-1, де вона піддається термічній деструкції.

Реактор – це вертикальний апарат з розміщенням усередині шнекам для перемішування сировини, з метою її рівномірного прогрівання та запобігання її прикоксовування та жаровою трубою з пальником, крізь яку, проходять продукти згорання палива, нагріваючи полімерну сировину. Після цього, продукти згорання палива потрапляють до димової труби і після очищення від шкідливих елементів у каталізаторному фільтрі, викидаються до атмосфери.

Температура реакції підтримується постійною за допомогою регулювання потужності пальника. Для забезпечення стабільної роботи в реакторі передбачені засоби контрольно-вимірювальних приладів, що пов'язані з загальною автоматизованою системою керування процесу.

Під час термічної деструкції нестабільна фракція (п.к. 360 °С) потік VI, випаровується та прямує вгору колони К-1, а більш важка фракція (>360 °С) потік V, при досягненні необхідного рівня в реакторі Р-1, насосом Н-1 прокачується крізь теплообмінник Т-2, крізь сітчастий фільтр Ф-1, апарат повітряного охолодження ХП-1 та надходить у горизонтальний товарний резервуар РГС-1, що обладнано сигналізацією рівня, температури та тиску. У теплообміннику Т-2 відбувається нагрівання стабільної фракції (п.к. 360 °С) потік VIII через надлишкове тепло важкої фракції (>360 °С) потік V.

Для охолодження насосу Н-1 використовується вода, що циркулює крізь певні крани, а для його захисту від неприпустимого перевищення тиску, при можливому закритті кранів та забиванні трубопроводу, передбачений запобіжний клапан, що скидає фракцію (>360 °С) потік V на всмоктування насоса. Фільтр Ф-1 призначений для очищення фракції від механічних домішок перед подаванням до РГС-1. Фільтр оснащений диференційним манометром для контролю перепаду тиску на фільтраційній поверхні.

Колона К-1 призначена для відділення з пари фракції (>360 °С), що з парами нестабільної фракції (п.к. 360 °С) підіймається вгору. Колона К-1 являє собою вертикальний апарат з регулярно насадкою та зрошувальними пристроями, що забезпечують рівномірне розподілення флегми по поверхні

контакту. З верху колони К-1 виводиться нестабільна фракція (п.к. 360 °С) потік VI і проходячи апарат водяного охолодження ХВ-1, сепаратор С-1, стабілізується та подається до рефлексної ємкості РС-1. Далі поділяється на дві частини: перша за допомогою насоса Н-2 вертається у колону К-1 як холодне зрошення, друга – потік VIII, насосом Н-6 подається крізь теплообмінники Т-1 і Т-2, де підігрівається теплом, що віддає фракція (300–360 °С) потік XI і фракція (>360 °С) потік V, та надходить до складної колони К-2. Вуглеводневі гази потік VII, що виділилися в сепараторі С-1, подаються на спалювання в пальник реактора Р-1 для підтримання постійної температури процесу або використовуються для отримання теплової енергії для побутових потреб підприємства.

У складній колоні К-2 розподіляється стабільна фракція (п.к. 360 °С) потік VIII на три потоки. Більш легка фракція (п.к. 200 °С) потік IX, прямує вгору колони К-2, проходячи апарати повітряного та водяного охолодження ХП-2, ХВ-2, рефлексну ємкість РС-2, ділиться на два потоки. Перший насосом Н-3 подається до колони К-2 як холодне зрошення, другий – насосом Н-7, виводиться з установки до товарного резервуару РГС-2.

Більш важка фракція (200–300 °С) потік X, проходячи апарати повітряного та водяного охолодження ХП-2, ХВ-2, та насосом Н-8, виводиться з установки до товарного резервуару РГС-3.

Фракція (300–360 °С) потік XI з низу колони К-2 ділиться на два потоки, перший насосом Н-4 прокачується крізь теплообмінник Т-3 та повертається у низ колони К-2 для підтримання в ній температурного режиму. Другий потік насосом Н-5 прокачується крізь теплообмінник Т-1, апарати повітряного та водяного охолодження ПВ-3 та ХВ-3 до товарного резервуару РГС-4. Колони К-1 та К-2 оснащені необхідними засобами контрольно-вимірювальних пристроїв та автоматизації для підтримання стабільної температури та тиску ведення процесу.

Дані представлені в табл. 5.6 визначені у відповідності до заданої потужності виробництва (50 кг/год) та спираючись на багаторічний практичний досвід експлуатації установок як первинної переробки нафти, так і вторинних деструктивних процесів переробки важких нафтових залишків (наприклад, процесу вісбрекінгу). У тих випадках, коли немає необхідності

поділяти ШПФ (200–360 °С) на ВПФ (200–300 °С) та (300–360 °С) у схемі промислової установки замість складної колони К-2, може використовуватися проста насадочна колона, верхнім продуктом якої, є ВПФ (п.к. 200 °С) а нижнім – ВПФ (200–360 °С).

5.8. Технологічна схема продукування композиційних авіаційних бензинів з полімерної сировини

Технологічне устаткування, що забезпечує усі технологічні процеси виробництва авіаційних бензинів (АБ) скомпоновано у технологічну лінію, представлену на принциповій технологічній схемі (рис. 5.31).

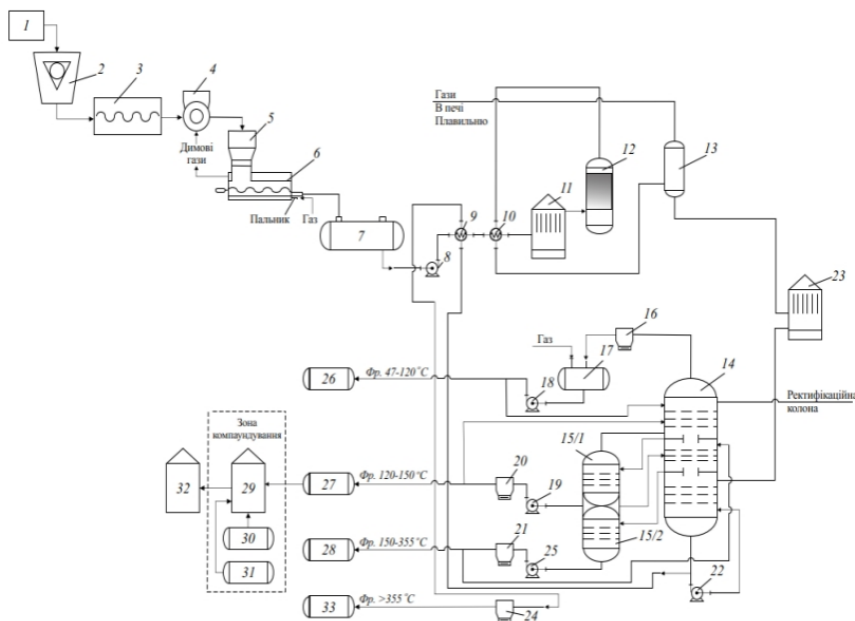


Рис. 5.31. Принципова технологічна схема виробництва АБ з вторинної сировини

За технологічною схемою, вихідна сировина (полімерні (поліетиленові) відходи) підвозиться на виробничий майданчик автотранспортом і розвантажується в приймальний бункер 1, з якого стрічковим транспортером подається до подрібнювача 2 (роторного з ножевим подрібненням). Подрібнена сировина шнековим транспортером

подається до гарячої мийки 3 для очищення від абразивних та металовмісних домішок та бруду. Під час миття сировина переміщується лопатевою мішалкою, при цьому бруд осідає на дно та автоматично відводиться, а відмита полімерна сировина спливає наверх та подається на транспортер. Далі подрібнена та помита сировина подається до сушильного апарату 4, що за допомогою підведеного тепла димових газів осушує вологу полімерну сировину до 3 %. Далі сировина подається в плавильню 6, обладнану шнеком та рубашкою з пальником, в яку подається газ для спалювання. Кількість газу для спалювання регулюється для підтримання температури в плавильні на рівні 140–170 °С (табл. 5.7) Повітря для горіння надходить з атмосфери.

Таблиця 5.7. Технологічна карта виробництва екологічно безпечних АБ

№ з/п	Найменування процесу	Одиниці вимірювання	Номінальні значення
1	Завантаження	тис. кг/добу	8–12
2	Осушення	%	2–4
3	Плавлення	°С	140–170
4	Підігрівання у теплообміннику	°С	180–200
5	Підігрівання у технологічній печі	°С	250–300
6	Підігрівання у реакторі	°С	400–500
7	Охолодження у теплообміннику та подання в сепаратор	°С; Мпа	40 0,2–0,6
8	Вихід за піролізною рідиною	тис. кг/добу (20–70 %)	2–7
9	Нагрівання в технологічній печі	°С	355
10	Розділення в ректифікаційній колоні (за параметрами верхньої частини колони)	°С	120
11	Охолодження та конденсація (за параметрами у рефлюксній ємкості)	°С	37–42 (40)
12	Вихід за алкілбензольною фракцією	тис. кг/добу (15–25 %)	0,38–0,42 (0,4)
		тис. кг/місяць (20 роб. днів)	8
13	Охолодження високомолекулярної фракції ≥ 355 °С (за параметрами у рефлюксній ємкості)	°С	88–92 (90)
14	Компаундування та вихід товарного бензину (рецептура 0,3:0,4:0,3)	тис. кг/місяць (20 роб. днів)	25
		тис. кг / р.	300
15	Планова (очікувана) собівартість* (ЛБФ+АБФ+І)	грн/л (18+10,5+10,4)	26,3

* – станом на 01.12.2023. Може змінюватися у залежності від ринкової ціни на енергоносії

Розплавлена сировина з температурою 140–170 °С стікає в бункер 7 для накопичення розплаву сировини. Для підтримки температури ємність 7 обладнана зовнішнім електропідігрівом і теплоізольована. Із ємності 7 за допомогою насосу 8 подається на підігрівання послідовно в теплообмінник 9, 10. У теплообміннику 9 сировина підігрівається фракцією ≥ 350 °С з колони 14 до температури 180 °С. У теплообміннику 10 сировина підігрівається парорідинною сумішшю з реактора 12 до температури 200–250 °С.

Із теплообмінника 10 сировина подається на нагрівання в технологічну піч 11, де підігрівається до температури 250–300 °С, далі надходить до нижньої частини реактора 12, де за температури 400–450 °С відбувається термічна деструкція. Як паливо в печі використовуються технологічні гази, що утворюються на різних етапах технологічного процесу. Після реактора 12 парогазова суміш надходить для охолодження в теплообмінник 10 до температури 40–50 °С, де віддає своє тепло розплаву сировини та скеровується до сепаратора 13. У сепараторі 13 відбувається розділення реакційної суміші на газову та рідинну фази. Параметри в сепараторі: $P = 0,2\text{--}0,6 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$, $T = 40$ °С.

Рідка фаза із сепаратора 13 подається до технологічної печі 23, де відбувається нагрівання рідини до 355 °С, а потім скеровується до нижньої частини ректифікаційної колони 14, де відбувається її розділення на наступні фракції:

- фракція 47–120 °С;
- фракція 120–150 °С;
- фракція 150–355 °С;
- фракція більше 355 °С.

Експлуатаційні параметри верхньої частини колони є такими: $P = 1,1\text{--}1,5 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$, $T = 120$ °С.

Для отримання зазначених фракцій в колоні передбачено холодне зрошування та два проміжних циркуляційних зрошування. Для підтримання температурних режимів передбачено підведення тепла до колони.

З верхньої частини колони 14 пари фракції 47–120 °С надходять в повітряний конденсатор-холодильник 16, де конденсуються та охолоджуються, після чого скеровуються в рефлюксну ємність 17

із температурою 40 °С. Із рефлюксної ємності 17 частина продукту подається насосом 18 для холодного зрошення на верхню тарілку колони 14 для підтримання температури в її верхній частині. Балансова кількість фракції 47–120 °С відкачується насосом 18 із ємності 17 в ємність для зберігання 26.

Для відбирання фракцій 120–150 °С та 170–355 °С в колоні 14 передбачено дві «глухі» тарілки. З «глухої» тарілки через боковий карман фракція 120–150 °С перетікає на верхню тарілку колони стріпінга 15/1. Зверху пари повертаються в колону 14 над «глухою» тарілкою. Знизу стріпінга 15/1 фракція 120–150 °С забирається насосом 19 та подається на охолодження в повітряний холодильник 20, де охолоджується до температури 40 °С. Після холодильника 20 частина рідини повертається в колону 14 на 2 (дві) тарілки вище «глухої» для циркуляційного зрошення. Балансова кількість фракції 120–150 °С скеровується після холодильника 16 в ємність для зберігання 27.

З другої «глухої» тарілки через боковий карман виводиться фракція 150–355 °С і надходить на верхню тарілку стріпінга 15/2. Зверху стріпінга пари повертаються в колону 14 над «глухою» тарілкою. Рідина знизу стріпінга 15/2 забирається насосом 25 і подається для охолодження в холодильник 21. Після холодильника 21 частина рідини з температурою 60 °С повертається в колону 14 над «глухою» тарілкою для циркуляційного зрошення. Балансова кількість цієї фракції виводиться в ємність 28.

З куба колони 10 фракція >355 °С забирається насосом 22 і повертається в колону 14 для відпарювання легкокиплячих компонентів. Балансова кількість цієї фракції насосом 22 подається до теплообмінника 9 для нагрівання сировини. Після теплообмінника 9 фракція >355 °С надходить в повітряний холодильник 24, де охолоджується до температури 90 °С та скеровується в ємність для зберігання.

У зоні компаундування фракція 120–150 °С скеровується в резервуар 29. У резервуарі 29 з ємностей 30 та 31 скеровуються компоненти ЛБФ та ізомеризат. Компаундування здійснюється перемішуванням в резервуарі 29. Готова продукція скеровується в резервуар товарної продукції 32.

Експериментальні дослідження Бойченка С.В., Шкільнюк І.О., Яковлевої А.В., Кочірка Б.Ф. щодо вивчення фізико-хімічних властивостей

композиційних авіаційних бензинів та аналізу їх відповідності вимогам світових стандартів, що ставлять вимоги до якості сучасних авіаційних бензинів ASTM D 7719 «Standard Specification for High Aromatic Content Unleaded Hydrocarbon Aviation Gasoline Test Fuel», ASTM D 6227 «Standard Specification for Unleaded Aviation Gasoline Containing a Non-hydrocarbon Component» з урахуванням вимог ASTM D7826 «Standard Guide for Evaluation of New Aviation Gasolines and New Aviation Gasoline Additives» засвідчили придатність дослідного зразка (композиція 30 % ЛБФ, 40 % ізомеризату (продукт ізомеризації фракції C₅–C₆ з ОЧ = 85 од.), 30 % алкілбензольної фракції C₇–C₁₀ бензинової фракції з полімерних відходів, (табл. 5.8) авіаційного бензину вимогам ASTM D 6227 (для марки Grade UL87).

Таблиця 5.8. Порівняльна характеристика результатів дослідження модельних лабораторних зразків композиційних авіаційних бензинів

№ з/п	Найменування показника	Вимоги згідно		Дослідний лабораторний зразок AVGAS
		ASTM D7719	ASTM D 6227	
1	Октанове число: за моторним методом	не нижче 102,2	не нижче 87,0	90,6
2	Фракційний склад:			
	– температура початку перегонки, °C	–	–	41
	– 10 % переганяється за температури, °C	не нижче 75	не нижче 70	75
	– 50 % переганяється за температури, °C	не вище 105	66–121	110
	– 90 % переганяється за температури, °C	не вище 135	не вище 190	151
	– кінець кипіння, °C	не вище 170	не вище 225	184
	– втрати від випаровування, %	не вище 1,5	не більше 3	1,8
3	Тиск насиченої пари, кПа	38,0–49,0	38,0–62,0	39,9
4	Температура кристалізації, °C	не вище мінус 58	не вище мінус 58	Мінус 60
5	Випробування на мідній пластинці за температури 100 °C протягом 2 год, бали	Не більше 1	Не більше 1	16
6	Густина за температури 15 °C, кг/м ³	790–825	Не нормується	738
7	Колір	–	Непофарбований	Жовтувата прозора рідина
8	Нижча теплота згорання, МДж/кг	не нижче 41,5	не нижче 40,8	43,13

5.9. Правила безпечної експлуатації установки переробки полімерної сировини в компоненти моторних палив

Під час експлуатації установки можуть виникати різного роду неполадки (табл. 5.9), що створюють аварійну ситуацію, при цьому обслуговуючий персонал зобов'язаний чітко знати свої обов'язки і вміти правильно і швидко приймати необхідні рішення, що запобігатимуть подальшому розвитку аварії.

Таблиця 5.9. Імовірні виробничі неполадки та причини їх виникнення

Можливі виробничі неполадки, аварійні ситуації	Причини виникнення виробничих неполадок, аварійних ситуацій	Можливі дії персоналу
Різне підвищення температури димових газів, поява білого диму на виході з димової труби	Прогар жарової труби	Зупинити установку, здійснити заміну жарової труби
Збільшення або зменшення рівня сировини в реакторі	Невідповідність подачі сировини в реактор продуктивності насоса Н-1. Припинення подачі сировини до реактору	Змінити подачу сировини в реактор та продуктивність насоса Н-1
Падіння температури в реакторі Р-1	Закоксовування жарової труби	Зупинити установку. Провести механічну очистку жарової труби
Збільшення або зменшення рівня в колоні К-2	Невідповідність подачі сировини в установку продуктивності насоса Н-6. Припинення подачі сировини до реактору	Змінити подачу сировини в реактор Змінити продуктивність насоса Н-6, Н-4 та Н-8
Збільшення або зменшення рівня в ємності РЕ-2	Невідповідність подачі сировини в установку продуктивності насоса Н-6. Припинення подачі сировини до реактору	Змінити подачу сировини в реактор та продуктивність насосів Н-4, Н-4 та Н-8

Продукти, що отримують під час переробки вторинної полімерної сировини в компоненти моторних палив, за своїми фізико-хімічними властивостями відносяться до пожежонебезпечних і вибухонебезпечних речовин.

За вибухонебезпечністю та пожежною небезпекою цех переробки вторинної полімерної сировини в компоненти моторних палив відносять до категорії А, ступінь вогнестійкості будівлі – ІІ, клас зони – 0.

Відповідно до класу, до якого належить зона приміщення, допустимий рівень вибухозахисту оболонки електричних машин повинен відповідати IP44.

Відповідно до рекомендовано встановити обов'язкові первинні засоби пожежогасіння, до яких відносяться порошкові вогнегасники ОП-9 (ВП-9) та вуглекислотно-брометилові вогнегасники ВВБ-3, ВВБ-7.

Обладнання установки повинне бути герметизованим, мати захист від статичної електрики та розташовуватися на спеціально відведеному, огороженому промисловому майданчику, що обладнане системами автоматичного пожежогасіння і захистом від потрапляння блискавки.

Контроль за параметрами технологічного режиму на установках переробки полімерної сировини, може здійснюватися за допомогою системи глобального моніторингу та корекції (СГМК). Крім цього, на установці передбачається наступне автоматичне блокування:

- відключення подачі палива в палиник при підвищенні температури димових газів на виході з жарової труби;
- відключення насоса Н-1 за умов зниження рівня в реакторі Р-1;
- відключення насоса Н-5, Н-8 за умов зниження рівня в колоні К-2;
- відключення насоса Н-7 за умов зниженні рівня в ємності РС-2.

Захист персоналу установки від нещасних випадків досягається наступним:

- електричне обладнання повинне бути заземлено а електричні кабелі повинні прокладатися в металевих рукавах;
- апарати і трубопроводи з температурою стінки вище 50 °С повинні бути захищені теплоізоляцією;
- відбір проб для контрольного аналізу здійснюється через спеціальні вентилі або автоматичні пробовідбірники;
- дренажі з технологічного обладнання і трубопроводів заведені в закритий колектор з виведенням за межі установки;

– персонал установки забезпечується такими засобами захисту як спецодяг з бавовняної тканини; черевики шкіряні; рукавиці комбіновані; діелектричні калоші для машиністів; фільтруючі протигази; каски.

5.10. Схема компаундування моторних палив

Одним із провідних процесів в схемі сучасного нафтопереробного заводу (НПЗ) є процес компаундування. Цей процес забезпечує отримання товарних палив, що відповідають всім вимогам відповідних стандартів. При цьому, для підвищення якості одержуваного палива і його кількісного виходу постійно здійснюється пошук варіантів удосконалення технології його виробництва, що включають у себе компаундування вуглеводневих фракцій або вже товарних палив з присадками та компонентами.

Блок компаундування (рис. 5.32) встановлюється на складі нафтопродуктів і дозволяє отримати товарну паливну композицію, змішуванням товарного дизельного палива з компонентами, отриманими з вторинної полімерної сировини.

Блок компаундування палив враховує в'язкість компонентів і компаундованих палив, у зв'язку з чим, у ньому для роботи в умовах низьких температур навколишнього середовища, передбачено засоби підігріву (наприклад, парові сорочки тощо).

Блок компаундування розташовується на наземному або підземному складі нафтопродуктів і складається з двох дільниць (дільниця компаундування моторного палива) та блок керування (БК), що виготовляється на основі мікроелектронних компонентів, що забезпечує високу точність дозування компонентів. БК встановлюється в приміщенні операторної на відстані не більше 40 м від дільниць компаундування палив.

Принцип роботи блоку компаундування на дільниці компаундування моторного палива, полягає у наступному: дизельне паливо та ВПФ з резервуару РГС-1– РГС-2, прокачуються насосами Н-1–Н-2, крізь фільтри Ф-1–Ф-2, дозатори Д-1–Д-2 до диспергатора-гомогенізатору палива ДП-1, де відбувається ретельне перемішування суміші. У схемі передбачено подачу

палива та компонентів до ДП-1, минаючи фільтри Ф-1–Ф-2. Дозування проводиться за допомогою дозаторів Д-1–Д-2.

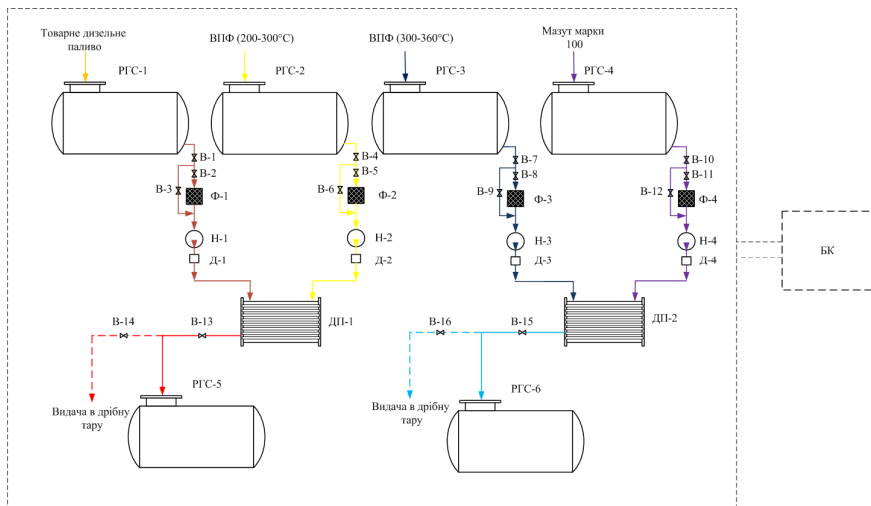


Рис. 5.32. Принципова схема блоку компаундування моторного палива

Компаундоване паливо збирається до резервуару РГС-5. Також, передбачено видачу готового продукту з ДП-1 минаючи РГС-5 до дрібної тари або до автоцистерн. Регулювання матеріальних потоків на установці здійснюється з використанням вентилів В-1–В-6, В-13, В-14. У запропонованій схемі також може бути передбачено ввід до компаундованого палива додаткової кількості присадок різного функціонального призначення. Але для цього, на виробничому майданчику необхідно додатково встановлювати ємкості, насоси, дозатори, фільтри та трубопроводи. Додатково, для поліпшення властивостей котельного палива, на установці передбачено і компаундування мазуту з ВПФ (300–360 °С), отриманими з вторинної сировини.

Необхідна кількість компонента встановлюється оператором на пульті управління БК. Автоматика підтримує витрату кожного компоненту в пропорції до витрати товарного палива з точністю 0,5 об. %. Робота блоку може бути запрограмована або по необхідній кількості

виробленого нафтопродукту, або за часом роботи. Режим роботи блоку компаундування є повністю автоматичним.

Кількість обслуговуючого персоналу складає 2 особи, а кількість компонентів, що змішуються – 4. Завдяки повній герметизації технологічного обладнання блок компаундування не виробляє викидів вуглеводневих газів через дихальні клапани, кількість запірної арматури і фланцевих з'єднань зведено до мінімуму.

Таким чином, використовуючи наявні в Україні запаси вторинної полімерної сировини (щорічно утворюється понад 600 тис. т), потенціал її властивостей та існуючі потужності нафтопереробної галузі, вирішено важливу науково-практичну задачу, щодо використання нової (альтернативної) сировини для отримання компонентів моторних палив. Такий підхід, дозволить виробляти компаундоване паливо, що відповідає вимогам світових стандартів щодо рівня експлуатаційних властивостей та екологічної безпеки, у кількості, що дозволяє задовольнити не тільки власні потреби але і експортувати паливо у інші країни світу

Завдання для самостійної роботи

- 1. У чому полягає необхідність залучення вторинної полімерної сировини до виробництва моторних палив?*
- 2. Наведіть основні вимоги до вторинної полімерної сировини під час її застосування в технології виробництва палив.*
- 3. Які види полімерної сировини можна залучати до технології виробництва палив?*
- 4. Які існують технології переробки вторинних полімерних матеріалів?*
- 5. У чому полягає відмінність між термічною та термокаталітичною переробкою вторинної полімерної сировини?*
- 6. Назвіть перелік основних технологічних чинників, що впливають на вихід і якість палив, отриманих з вторинної полімерної сировини.*
- 7. Як впливає швидкість термічної деструкції вторинної полімерної сировини на вихід отриманих продуктів?*

8. Як впливає швидкість термічної деструкції вторинної полімерної сировини на властивості отриманих продуктів?

9. Як отримують вузькі паливні фракції?

10. Як пов'язані між собою показники якості вузьких паливних фракцій?

11. У чому полягає особливість хімічного складу вузьких паливних фракцій?

12. Що таке коефіцієнт інформативності показників якості?

13. Які показники якості вузьких паливних фракцій мають найвище значення коефіцієнту інформативності?

14. Що характеризує безрозмірний показник П?

15. Як змінюються показники якості дизельного палива при збільшенні в ньому кількості вузьких паливних фракцій, отриманих з вторинної полімерної сировини?

16. У чому полягають загальні принципи проектування виробництва моторних палив з вторинної полімерної сировини?

17. З яких основних блоків складаються технологічні схеми переробки вторинної полімерної сировини на моторні палива та компаундування товарних моторних палив?

18. Назвіть перелік основного технологічного обладнання установки з переробки полімерної сировини в компоненти моторних палив.

19. Назвіть перелік основного технологічного обладнання установки з компаундування товарного моторного палива.

20. Перелічіть основні правила безпечної експлуатації установки переробки полімерної сировини на компоненти моторних палив.

6. МІКРОБІОЛОГІЧНА СТІЙКІСТЬ ТРАДИЦІЙНИХ І АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Статистично відомо, що найбільша кількість відмов і несправностей елементів паливної системи, двигунів і транспортних засобів пов'язана з якістю палива та його чистотою. Збиток від біопшкодження виявляється у погіршенні якості палив, а також у корозії резервуарів, паливних систем, порушенні роботи насосів, забиванні паливних фільтрів, паливорегулювальної апаратури тощо (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Причинно-наслідковий зв'язок впливу та наслідків мікробіологічного ураження моторних палив

Взаємопов'язаність мікроорганізмів-деструкторів моторних палив та наслідків, що викликає їх поява для палива та засобів експлуатації, транспортування та зберігання свідчить про комплексний вплив мікробіологічного забруднення та важливість забезпечення мікробіологічної стабільності моторних палив на кожному етапі їх життєвого циклу.

Механізм біодеструкції вуглеводневих палив залежить від адаптивних ферментів мікроорганізмів, тому вони мають властивість

вибіркового відношення до різних вуглеводнів, що визначається не тільки структурою вуглеводню, а й кількістю вуглеводневих атомів в його структурі, а також різними напрямками метаболізму. Найбільший рівень біодеструкції виявлено у *Hormoconis resinae* на алканових вуглеводнях з більш довгим вуглецевим ланцюгом. Мікробіологічне ураження палив це процес, що складається з трьох послідовних взаємозалежних етапів: *взаємодії (адгезії) мікроорганізмів з паливами – зростання у середовищі вуглеводнів палива – зміна властивостей палива*. Мікробіологічне ураження призводить до незворотньої зміни показників якості моторних палив (наприклад, змінюється кислотність (збільшення у 1,5–70,0 разів), корозійна активність, вміст фактичних смол (збільшення у 2,6–4,2 рази), термоокиснювальна стабільність (зменшення у 1,3–3,5 разів), теплота згорання (зменшення на 1–5 %), температура початку кристалізації (збільшення на 2–15 %), кінематична в'язкість (підвищення на 2–4 %).

За мікробіологічною стабільністю усі моторні палива ранжуються (у порядку зростання) так: *автомобільний бензин – паливо для реактивних двигунів – дизельне паливо – авіаційний бензин*. Вищий рівень стійкості до ураження у авіаційного бензину пояснюється наявністю у його складі ТЕС, що чинить токсичний вплив на живі організми.

Наявність біокомпонентів (ЕЖК) у складі моторних палив пришвидшує розвиток мікробіологічної фази через доступність естерів для метаболізму мікроорганізмів і слабкі хімічні зв'язки в молекулах біокомпонентів, що сприяє активному розмноженню мікроорганізмів. Реформульовані палива (сумішеві, що містять ЕЖК, наприклад), більш чутливі до мікробіологічного ураження через їх підвищену гігроскопічність та вміст ЕЖК.

Визнання мікробів як чинників погіршення якості нафтопродуктів було зафіксоване ще в 1895 р. Одна з ранніх доповідей про мікробіологічний фактор у паливі та нафті була оприлюднена в 1930-х рр., коли припустили, що розвиток корозії в системах паливозабезпечення літаків зумовлений сульфат-відновлювальними бактеріями. Вони дізналися, що мікроорганізми можуть використовувати вуглеводні, як джерело енергії для

життєдіяльності. Фундаментальні роботи щодо мікробіологічного ураження нафти та нафтопродуктів були видані в 1954 р. Е. Бірштехером. З січня 1994 р., коли в США вступили в силу нові правила Управління з охорони довкілля США (EPA – U.S. Environmental Protection Agency) щодо палива та паливних додатків (присадок), значно зросла як частота виникнення проблем з мікробним зараженням, так і інтенсивність інфекцій. Таке ж явище спостерігалось в ЄС, коли з 1 січня 2000 р. було заборонено використання тетраетилсвинцю для автомобільного бензину.

На сьогодні вивченням питання біологічної стабільності нафтопродуктів, зокрема, моторних палив, активно займаються американські вчені, окремі дослідження виконують австралійські, новозеландські, африканські дослідники. В останні десятиріччя з'явилося багато доповідей з результатами досліджень вчених з Південної Кореї, В'єтнаму, України, Китайської народної республіки.

6.1. Мікробіологічне забруднення моторних палив

Світовий досвід щодо біоураження нафтопродуктів, свідчить, що нафтові палива – це одна з найбільш нестійких до біоуражень продукція. Мікробіологічній деструкції підлягають практично усі види нафтопродуктів: моторні палива, оливи, мастила, мастильно-холодильні рідини, бітуми.

Багаточисельні дослідження вчених і дослідників з усього світу підтверджують, що мікробіологічне забруднення здійснюють гриби, бактерії, та дріжджі.

Мікроорганізми – це специфічна форма існування живої матерії. Вони відрізняються чисельністю, різноманітністю форм, розповсюдженням, широкою сферою взаємодії з середовищем та масштабністю впливу на нього.

На сьогодні виявлено та ідентифіковано понад 150 видів мікроорганізмів, здатних до деструкції вуглеводнів. Ця властивість мікроорганізмів є вагомим проблемою під час нафтовидобування, нафтопереробки і, особливо, використання нафтопродуктів. На сьогоднішній день вивчення проблеми біодеструкції вуглеводнів є досить актуальною.

Дослідження показали, що мікроорганізми, що знаходяться у паливі, настільки різноманітні та здатні легко пристосовуватися до умов існування та видів нафтопродуктів, що повністю знищити їх неможливо. Тому згадана проблема буде залучати постійну увагу та вимагати великих затрат.

Бактерії класифіковано як прокаріотичні клітини, що у своїй будові мають цитоплазму, що оточена цитоплазматичною мембраною, клітинну стінку, капсулу, джгутики, ворсинки тощо та характеризуються високою швидкістю розмноження. Відомо, що форма бактерій є видовою ознакою. Лінійні розміри бактерій складають у середньому 0,15–3,0 мкм.

Відомо, що гриби – різнорідна група еукаріотичних мікроорганізмів, що мають ядро з ядровою оболонкою, цитоплазму з органелами, цитоплазматичну мембрану та міцну клітинну стінку. Гриби складаються з довгих тонких нитеподібних волокон (гиф, 5 мкм), що сплітаються в міцелій. Гриби – це специфічні рослинні організми, що не мають хлорофілу та не синтезують органічні речовини. Для здійснення життєдіяльності грибам потрібні готові органічні речовини.

Дріжджі – це мікроскопічні одноклітинні гриби, що розмножуються поділом або брунькуванням. Розміри дріжджів становить: діаметр у найдрібніших у межах 1,5–2,0 мкм, діаметр у великих клітин у межах 8–10 мкм, довжина деяких видів може сягати 20–25 мкм.

Здійснення нормального метаболізму, росту та розмноження, можливе тільки у водному середовищі, що є характерною особливістю усіх мікроорганізмів.

Варто зазначити, що в процесі індивідуального розвитку мікрорганізму ферментна система для здійснення метаболізму може змінюватися. Наприклад, для бактерій ця властивість пластичного метаболізму є необхідною через дуже малий розмір клітини і неможливість вміщувати увесь можливий спектр ферментів.

Відомо, що під час зростання на поживному середовищі мікроорганізми проходять 5 фаз росту та розмноження, під час яких змінюються розміри клітин, швидкість розмноження, морфологічні та фізіологічні характеристики (рис. 6.2).

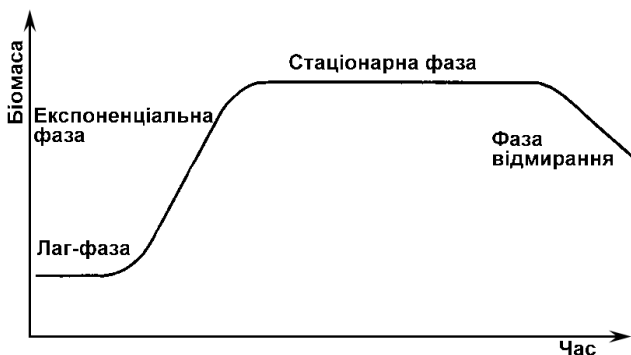


Рис. 6.2. Фази зростання мікроорганізмів на поживному середовищі

Перша фаза – лаг-фаза – фаза пристосування, в цей час в клітинах підвищується вміст нуклеїнових сполук, що є свідченням активної підготовки до подальшого активного розмноження. Друга фаза – експоненціальна – характеризується високою активністю розмноження клітин; обмежуючим чинником розмноження є кількість поживних речовин. Стаціонарна фаза (третя) фаза помірного зростання, кількість новоутворених клітин дорівнює кількості відмираючих клітин. Фаза відмирання – остання – характеризується зменшенням живих клітин через їх відмирання.

За результатами ідентифікації багатьох вчених основними представниками мікроорганізмів-деструкторів вуглеводнів є:

1. Анаеробні і аеробні бактерії – *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Artrobacter*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Brevibacterium*, *Citrobacter*, *Clostridium*, *Corynebacterium*, *Desulfovibrio*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Flavobacterium*, *Metanobacterium*, *Micrococcus*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Nicrococcus*, *Pseudomonas*, *Sarcina*, *Serratina*, *Spirillym*, *Vibrio*, *Thiobacillus*.

2. Гриби (або мікроміцети) – *Alternaria*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Hormoconis resinae*, *Monacus floridanus*, *Phialophora sp.*, *Cephalosporium*, *Penicillium*.

3. Жрижджі – *Candida*, *Debaryomyces*, *Endomycopsis*, *Hansenula*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Torula*, *Torulopsis*, *Trichoderma*, *Trichosporon*.

По відношенню до повітря мікроорганізми поділяються на дві групи: аеробні, що розвиваються в умовах доступу повітря, та анаеробні, що здатні розвиватися без доступу повітря. Тому процес розмноження мікроорганізмів може відбуватися як на поверхні нафтопродукту, так і в його товщі.

Багато вчених та дослідників відмічають, що міцеліальні гриби найчастіше зустрічається в авіаційних паливах і паливних системах та становлять небезпеку для нормального функціонування паливних систем.

На думку вчених, виділені з палива гриби за ступенем активності зростання (рис. 6.3) можна поділити на:

- активні деструктори;
- потенційні деструктори;
- частково адаптовані та випадкові види.

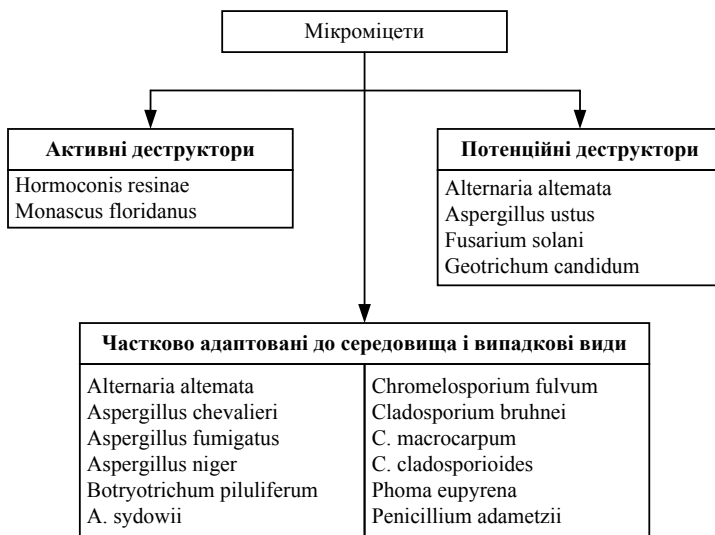


Рис. 6.3. Класифікація мікроорганізмів за активністю зростання в паливі

Активним представником грибів, так званим «керосиновим» грибом є *Hormoconis resinae* (рис. 6.4). У природних умовах цей гриб живе в ґрунтах субтропічної та тропічної зони. «Керосиновий гриб» активний деструктор. На сьогодні наявна інформація щодо його присутності в зразках авіаційних палив з Австралії, у великій кількості – Бразилії та Каліфорнії,

Великобританії, Данії, Індії, Сирії, Нігерії, Японії, Нової Зеландії. Очевидно, що розвиток авіації та географії польотів сприяє поширенню гриба в інших географічних зонах. У науковій літературі він відомий під іншими назвами: *Hormodendrum resinae*, *Cladosporium resinae*, *Amorphotheca resinae*.

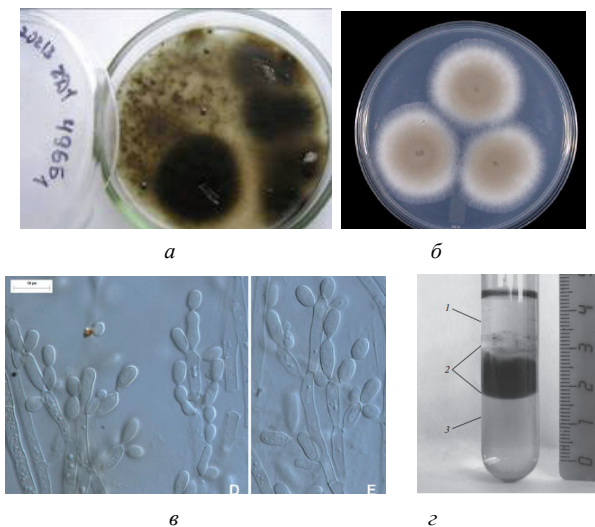


Рис. 6.4. Вигляд *Hormoconis resinae*: а – в паливі ТС-1, б – на поживному середовищі PDA, в – під мікроскопом, г – міцеліальний згусток після 1 місяця зростання в пробірці з паливом та поживним середовищем

Вченими був виділений та ідентифікований з фільтраційної системи літака ще один активний деструктор *Monascus floridanus* (рис. 6.5), що теж можна назвати «керосиновим» грибом.

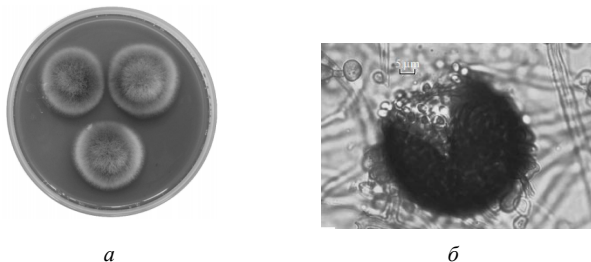


Рис. 6.5. Вигляд *Monascus floridanus*: а – на агарі; б – під мікроскопом

6.2. Умови розвитку мікробіологічного забруднення в моторних паливах

Мікроорганізми – це високоактивні організми, життєдіяльність яких здійснюється у відповідності до загальнобіологічного закону: чим менший розмір організму, тим інтенсивніший в нього обмін речовин. Ферменти мікроорганізмів здатні до впливу на великий об'єм поживного субстрату в одиницю часу. Мікроорганізми, що не мають відповідних ферментних систем для окиснення невідомого їм продукту, здатні в процесі пристосування до нового джерела живлення виробляти адаптивні ферменти.

Встановлено, що природно-кліматичні умови визначають чисельний та якісний склад мікроорганізмів та їх діяльність в середовищі існування. А швидкість розвитку та поширення мікроорганізмів, у свою чергу, залежить від таких чинників:

- кисень;
- волога;
- температура;
- поживні речовини;
- рН.

Мікроорганізмам для розвитку потрібна вільна вода, органічне джерело харчування, неорганічні поживні речовини, відповідна температура та відповідний рН для розвитку. Деяким потрібен кисень для здійснення метаболізму. Усі ці чинники можуть створюватися у засобах використання та зберігання авіаційних палив.

Органічне середовище. Нафтопродукти містять достатню кількість органічних поживних речовин для розвитку мікроорганізмів-нафтодеструкторів. Мікроорганізми, як правило, краще споживають низькомолекулярні (до C_{18}) аліфатичні вуглеводні з прямими ланцюгами. Здатність нафтопродуктів до біодеструкції має тенденцію збільшуватися зворотно пропорційно до вмісту ароматичних сполук та температури дистиляції. Тобто, середньодистилятні палива та бензини особливо схильні до біодеструкції та мають низький рівень біологічної стійкості.

Наявність вологи. Вода – це критичний чинник розвитку та метаболічної активності мікроорганізмів в авіаційних паливах. Як зазначено вище, життєдіяльність мікроорганізмів залежить від води, так як вода складає 75–90 мас. % вегетативної клітини.

У нафтовій промисловості розрізняють три види води:

1. Вільна вода, складається з донної води та води, що накопичується в біоплівках (колоніях мікроорганізмів) на стінках резервуарів та трубопроводів.
2. Емульгована вода розсіюється у вигляді краплин всередині палива, розмір яких становить від $8,9 \cdot 10^{-5}$ см до $6,4 \cdot 10^{-2}$ см.
3. Розчинена вода, утворення якої в паливі відбувається з підвищенням температури.

Вільна вода потрапляє до палива з дощем (особливо в резервуарах з плаваючою крівлею), з баластної води морського судна, крізь протікаючі дефектні ущільнення та вентиляційні отвори в системі, з залишків, що утворюються після зачищення резервуарів.

Волога у паливі також утворюється через перепад температур, з конденсату. Під час охолодження палива вода конденсується, а на стінках та дні баків утворюються краплини вільної води. Наприклад, в паливних баках літаків волога конденсується на стінках баків.

Палива для ГТД гігроскопічні. Під впливом зовнішніх чинників паливо здатне до поглинання вологи, що може переходити з палива в навколишнє середовище або утворювати емульсію води у паливі. З часом краплини емульсійної води зливаються під впливом гравітаційних сил та утворюють відстійну воду. Розчинність води у паливі визначається багатьма чинниками, основні з яких – це температура, тиск, відносна вологість повітря, з яким зустрічається паливо, та вуглеводневий склад палива.

Кількість розчиненої води пов'язана з довжиною вуглеводневого ланцюга, наявністю ароматичних структур та температурою. Парафіни з коротким ланцюгом розчиняють більше води ніж парафіни з довшим ланцюгом.

Вода, що наявна в зовнішньому середовищі, може бути доступною або недоступною. Встановлено, що ступінь доступності води для мікроорганізмів визначають показником активності води, що характеризує ступінь зв'язаності її молекул. Для чистої вільної води цей показник дорівнює одиниці, а для води, що знаходиться в певній взаємодії з іншими речовинами, менше одиниці. Отже, мікроорганізми можуть зростати в середовищах з коефіцієнтом доступності води у межах 0,6–0,9.

Після розмноження мікроорганізми під час біодеструкції вуглеводнів палив починають виділяти воду як один з кінцевих продуктів свого метаболізму. Наприклад, *Hormoconis resiniae* в процесі чотиритижневого розвитку може виділяти 0,94 г води на 1 л палива.

Деякі бактерії та спори грибів здатні виживати в зневодненому паливі від декількох місяців до декількох років (наприклад, *Hormoconis resiniae*). Виконані вченими дослідження щодо виживання *Ps. aeruginosa* та спор гриба *Hormoconis resiniae* в різних паливах без водної фази за температур 18–20 °C, 28–30 °C та 37 °C показали, що *Ps. aeruginosa* не розвивається після висівання з палив через 1–2 тижні, а спори *Hormoconis resiniae* залишаються життєздатними у більшості палив тривалий час (табл. 6.1).

Таблиця 6.1. Дослідження життєздатності грибів без водної фази

Марка палива	Термін зберігання життєздатності, місяці		
	18–20 °C	28–30 °C	37 °C
ТС-1	20	18	10
Т-6	17	17	17
РТ	11	17	17
Дл	20	20	20
А-93	10	6	6
Б-70	1,5	5	3

Кисень. По відношенню до кисню мікроорганізми поділяються на дві групи: аеробні (здатні до розвитку в умовах доступу кисню) та анаеробні (розвиваються за умови відсутності кисню).

Такі мікроорганізми як *Pseudomonas* використовують кисень для аеробного дихання, проте можуть використовувати нітрати для анаеробного

дихання. Кисень присутній в резервуарах для зберігання палив. Керосин може містити більше 300 ppm розчиненого кисню. Для розвитку анаеробних мікроорганізмів, наприклад, сульфатредуючі бактерії, кисень не потрібен для вироблення енергії. Сильне забруднення аеробними мікроорганізмами на дні резервуару може привести до утворення біомаси з анаеробними умовами під нею.

Неорганічні поживні речовини. Азот, сірка, фосфор, калій, магній, кальцій, залізо, селен, цинк – це основні неорганічні поживні речовини, необхідні для розвитку та метаболізму мікроорганізмів-нафтодеструкторів. Хлорид натрія, вольфрам та нікель можуть бути теж необхідні мікроорганізмам. Вода, пил та паливні добавки можуть забезпечувати наявність таких поживних речовин.

Температура. Кожен вид мікроорганізмів має свій діапазон мінімальної, оптимальної та максимальної температур для розвитку та виживання. Зі збільшенням температури в межах цього діапазону пришвидшується метаболізм мікроорганізмів. При перевищенні максимальної температури клітинний мікроорганізм перестає функціонувати та мікроорганізм помирає.

Оптимальна температура для більшості мікроорганізмів-нафтодеструкторів складає 25–30 °C. Проте зафіксоване зростання мікроорганізмів і за температури 2 °C та 55 °C.

Реакція мікроорганізмів, що розвиваються за рахунок вуглеводнів вуглеводневих палив, на перепад температур дуже різноманітна та залежить від фізіологічних особливостей мікроорганізмів.

По відношенню до температури (рис. 6.6) мікроорганізми поділяються на:

- психрофіли – мікроорганізми, що розвиваються за температур до 10 °C;
- мезофіли – мікроорганізми, що найкраще розмножуються за помірних температур 25–40 °C;
- термофіли – мікроорганізми, що активно розмножуються за температур вище 50 °C).

Більшість мікроорганізмів-нафтодеструкторів належить до групи, що активно розвивається за температур 20–50 °С, тобто мезофілів. Як видно з рис. 6.6 метаболічний потенціал мікроорганізмів зростає зі збільшенням температури в межах оптимального діапазону. Нижча температура та оптимальний діапазон уповільнює розвиток мікроорганізмів.

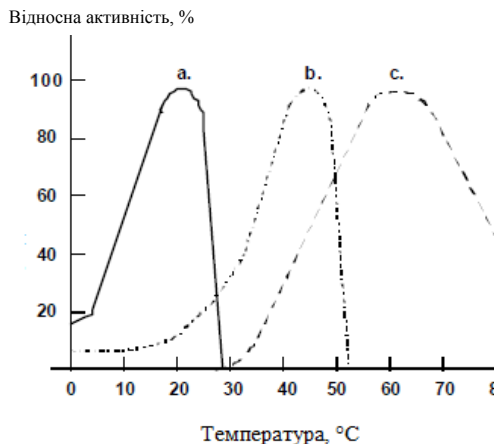


Рис. 6.6. Вплив температури на мікробіологічну активність: а – психрофілів; б – мезофілів; с – термофілів

Клітини мікроорганізмів можуть гинути або уповільнювати свій розвиток деякий час, якщо температура перевищує оптимальний діапазон. Деякі мікроорганізми активно розвиваються за помірних температур, проте можуть витримати температуру кипіння.

Цей висновок підтверджують дослідження вчених на прикладі грибів *Hormoconis resinae* та *Phialophora sp.*, що були виділені з зразків авіаційного палива. За результатами вказаних досліджень обидва штами зберігають свою життєздатність за температури мінус 57 °С (табл. 6.2).

Спори *Hormoconis resinae* залишаються життєздатним за температури 60 °С не більше 3-х діб та гинуть за температури 70 °С. Спори *Phialophora sp.* залишаються життєздатними за температури 55 °С не довше доби та гинуть за температури 60 °С.

Таблиця 6.2. Життєдіяльність грибів за екстремальних температур

Назва гриба	Час, доба	Температура, °C							
		мінус 57	мінус 20	40	45	50	55	60	70
<i>Hormoconis resinae</i>	1	+	+	+	+	+	+	+	–
	3	+	+	+	+	+	+	+	–
	7	+	+	+	+	+	+	–	–
<i>Phialophora sp.</i>	1	+	+	+	+	+	+	–	–
	3	+	+	+	+	+	–	–	–
	7	+	+	+	+	–	–	–	–

Примітка: «+» – збереження, «–» – відсутність життєдіяльності.

Найбільш активний розвиток обох видів на паливі спостерігався за температури 28 °C (табл. 6.3).

Таблиця 6.3. Розвиток мікроорганізмів в паливі за позитивних температур (в балах)

Назва гриба	Час прояву ознак зростання, доба	Температура, °C			
		9	18	28	36
<i>Hormoconis resinae</i>	7	0	0	0	0
	14	0	1	2	0
	21	1	2	3	1
<i>Phialophora sp.</i>	7	0	0	2	0
	14	1	2	4	2
	21	2	2	4	3

Примітка: 0 – відсутність ознак зростання, 1 бал – помутніння водного шару, утворення осаду, 2 бали – поява дрібних пластівців у водному шарі, 3 – поява великих пластівців у водному шарі, 4 бали – утворення невеликих згустків, 5 балів – утворення великих згустків.

Відомо, що спори штамів *Aspergillus fumigatus*, виділених з палива надзвукових літаків, виживають за температури до мінус 32 °C та 80 °C. За свідченням вчених деякі види родів *Aspergillus* та *Cladosporium* виживають під час охолодження до мінус 196 °C.

Ефект рН. Встановлено, що більшість мікроорганізмів, здатних до деструкції вуглеводнів палив, розвиваються за нейтрального рН. Гриби розвиваються за рН 4–6, сульфатредуючі бактерії найкраще усього зростають за рН 7,5. Рівень рН підтоварної води в резервуарах є безпечним середовищем для розвитку мікроорганізмів так як її рівень рН знаходиться в діапазоні 6–9.

Відомо, що вплив рН на мікробну клітину може бути прямим або опосередкованим. У випадку опосередкованого впливу, рН здійснює вплив на поживні компоненти зовнішнього середовища, що, у свою чергу, впливає на проникність цих компонентів в клітину мікроорганізму.

Рівень рН може впливати на розвиток різних видів мікроорганізмів у підтоварній воді. Наприклад, рН морської води становить 8. Встановлено, що *Hormoconis resiniae* розвивається за наявності дріжджів *Candida sp.* У свою чергу, *Candida sp.* продукує кислі метаболіти, що зменшують рівень рН. Ця здатність дріжджів створює умови для розвитку *Hormoconis resiniae*, що погано розмножуються за лужного рН. Тобто низький рівень рН пригнічує розвиток бактерій-нафтодеструкторів, а високий рівень рН пригнічує розвиток грибів (табл. 6.4).

Зокрема встановлено, що деякі мікроорганізми-нафтодеструктори здатні за допомогою вироблення органічних кислот зменшувати рівень рН, тим самим даючи можливість розмножуватися іншим мікроорганізмам-нафтодеструкторам.

Таблиця 6.4. Вплив рН на розвиток мікроорганізмів-нафтодеструкторів

рН	Мікроорганізми, що інтенсивно розвиваються	Неактивні мікроорганізми	Мікроорганізми з пригніченим розвитком
<4	Гриби та дріжджі	Нетипові бактерії	Бактерії, зокрема сульфатредукуючі
4–8	Гриби та дріжджі	Сульфатредукуючі бактерії	–
>8	Сульфатредукуючі бактерії	Гриби	Гриби та дріжджі

Клімат. Вологість повітря, кількість води в навколишньому середовищі залежить від географічного положення, клімату, зокрема кількості опадів. Вчений F. Passman розробив критерії оцінювання ризику мікробіологічного ураження нафтопродуктів на основі середньорічної кількості опадів: низький (середньорічна кількість опадів становить 64 см), середній ризик (середньорічна кількість опадів – від 64 см до 190 см), високий ризик (середньорічна кількість опадів – більше 190 см) та кількості

днів, коли це відбувається (низький ризик – менше 100 днів на рік, середній ризик – від 100 до 200 днів на рік, високий ризик – більше 200 днів на рік).

Встановлено, що мікроорганізми-нафтодеструктори активно розвиваються на межі поділу «паливо – вода» завдяки засвоєнню вуглеводнів палива та можливості здійснення біохімічних реакцій перетворення цих вуглеводнів в середовищі води.

У ємностях на межі водного та вуглеводневого шару накопичується найбільша кількість мікроорганізмів і продуктів їх життєдіяльності (рис. 6.7). З рис. 6.7 видно, що мікробіологічне забруднення палив характеризується утворенням студнеподібної слизистої аморфної маси від світло-сірого до темно-коричневого кольору. Мікроскопування з 20–70-кратним збільшенням мікробіологічного забруднення палив має вигляд сплетіння тонких нитеподібних структур та різноманітних форм плівок, а також клітин паличкоподібної або овальної форми. Нитеподібні форми мають діаметр 1–3 мкм з перегородками, включеннями, виростами на поверхні. Автори цього дослідження відмічають, зокрема, високий вміст білка (більше 5 %) та азоту (більше 2 %).

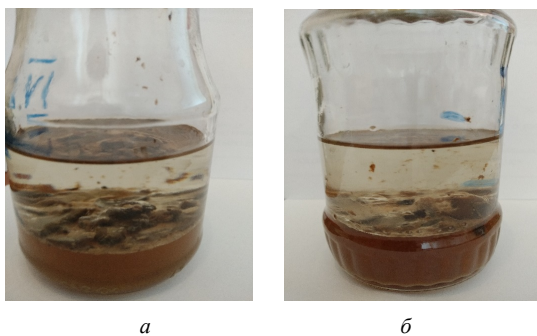


Рис. 6.7. Зразки палив з мікробіологічним забрудненням (дослідження авторів):

а – паливо РТ з бака літака, *б* – паливо ТС-1 з днища резервуару

Вигляд мікробіологічного забруднення палив під мікроскопом визначався авторами Шкільнюк І.О. та Бойченко С.В. і представлений на (рис. 6.8). Забруднення слизеподібного вигляду темно-коричневого кольору – це скупчення нитеподібних, паличкоподібних та овальних форм.

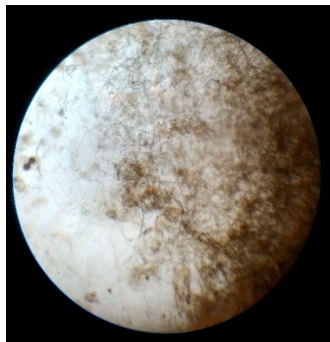
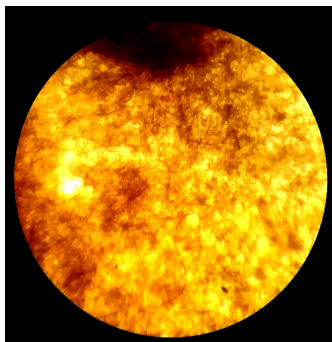


Рис. 6.8. Вигляд мікробіологічного забруднення (збільшення 100х)

Розвиток мікробіологічного ураження в паливних системах починається в місцях накопичення води (рис. 6.9). Отже, донна частина наземних та підземних резервуарів, паливопроводи – зони підвищеного ризику розвитку мікробіологічного забруднення. Наприклад, в 0,1 мл палива, взятого з дна резервуару, може міститися до 2 400 колоній мікроорганізмів.

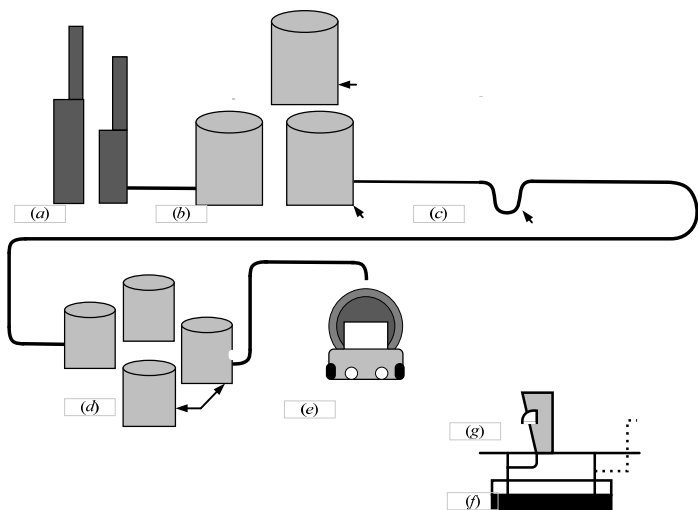


Рис. 6.9. Схема розподілу палива та місць виникнення мікробіологічного забруднення (стрілками вказані місця, де вода та мікробіологічні забруднення мають тенденцію накопичуватися): *a* – ректифікаційні колони НПЗ; *b* – резервуари НПЗ; *c* – паливопроводи для транспортування палива; *d* – резервуари терміналу розподілу палива; *e* – комерційна станція дозування та автоцистерни; *f* – підземний резервуар для зберігання продукту; *g* – роздрібна система дозування

У літаках, наприклад, активними місцями розвитку мікроорганізмів є паливні баки та фільтри. Так, перевірка прихованих панелей паливних баків літаків виявила поширення мікробіологічного ураження у вигляді суцільного темного нальоту міцелію гриба, прикріпленого до герметика. Також були виявлені окремі колонії грибів діаметром 2,5–3 см у вигляду слизеподібних згустків світлорічного кольору, прикріплених до матеріалу бака або плаваючих у паливі. Багато вчених відмічають появу мікробіологічного забруднення саме в паливних баках літаків.

Отже, компоненти паливної системи літаків та засоби зберігання палив на складах паливно-мастильних матеріалів (ПММ) схильні до біоураження через паливо та появу води (додаток И, І).

Забивання паливних фільтрів може здійснюватися мікробіологічним забрудненням, що має вигляд липкої маси, слизу та утворень, схожих на волок.

Варто зазначити, що за результатами багаточисельних обстежень паливних систем літаків серед виділених мікроорганізмів гриб *Hormoconis resinae* зустрічається найчастіше.

Відомо, що біоплівка – це сукупність мікроорганізмів, продуктів їх метаболізму на межі поділу фаз. Поява біоплівок – важливе явище, тому що на 1 см² плівки кількість мікроорганізмів в 200 разів більша, ніж в 1 см³ навколишнього рідкого середовища. Цей конгломерат характеризується чіткою взаємодією мікроорганізмів між собою та поверхнею, яку вони вкривають.

Відомо, що клітини мікроорганізмів не індивідуально знаходяться в просторі поживного середовища, а у вигляді специфічно організованих угруповань (біоплівок). Варто зазначити, що кількість мікроорганізмів в біоплівці складає 5–35 %, інша частина – це міжклітинний матрикс.

Встановлено, що біоплівки є спільнотами мікробних клітин, що беруть участь у різних процесах, зокрема і промислових обростаннях. Клітини біоплівки знаходяться в гідратованому синтезованому самими мікроорганізмами матриксі. Призначення матрикса різноманітне: від забезпечення структурної жорсткості і забезпечення механічної

стабільності, захисту від зовнішнього середовища до адсорбції поживних речовин. Автори також зазначають, що якісний та кількісний склад залежить від мікроорганізмів, що формують біоплівку, та від умов, в яких формується біоплівка. Вода є найбільшим компонентом матриксу біоплівки. Матрикс створює дуже гідратоване середовище, здатне значно довше утримувати вологу, ніж оточуюче середовище, тим самим, оберігаючи біоплівки від змін водного балансу. За висновком вчених, в природних умовах, склад біоплівкоутворюючих мікроорганізмів є багатовидовим.

Слід взяти до уваги, що біоплівка товщиною в 1 мм на стінках резервуара може здатися незначною, проте вона в 100 разів більше товщини багатьох грибів, і від 500 до 1 000 разів більше шару багатьох бактерій.

6.3 Вплив мікробіологічного забруднення на хімотологічну надійність роботи техніки

Враховуючі перелічені властивості мікроорганізмів-нафтодеструкторів, дослідження багатьох вчених та зафіксовані випадки мікробіологічного ураження палив та паливних систем здійснюють негативний вплив на якість палива та засоби його використання.

Працездатність та надійність роботи паливної системи суттєво залежить від якості авіаційного палива. Найбільша кількість відмов і несправностей елементів паливної системи, двигунів та ПС, пов'язана з якістю палива та його чистотою.

Чистота палив – це допустимий рівень присутності сторонніх домішок різного походження у складі палив, при якому робота паливорегулювальної та паливостачальної апаратури здійснюється безперебійно. Допустимий рівень присутності визначається розміром домішок згідно ДСТУ 17216:2004 та для авіаційних палив складає 6–7 клас чистоти (встановлюється експлуатаційно-технічною документацією виробників ПС). Чистота палив – змінна характеристика якості палив, може змінюватися на різних етапах життєвого циклу палив.

Багаточисельні дослідження та результати контролю якості палив щодо вмісту домішок підтверджують, що ця характеристика залежить

від складу самого палива, зовнішніх умов (стану довкілля: вологості та наявності пилу у повітрі), технічного стану засобів використання палив (транспортування, зберігання, заправлення та паливних баків ПС) тощо.

На думку багатьох вчених, мікробіологічну фазу потрібно розглядати як вид забруднення. Тобто чистота палив визначається наявністю механічних домішок, вологи та мікробіологічної фази і класифікується за агрегатним станом (рис. 6.11).

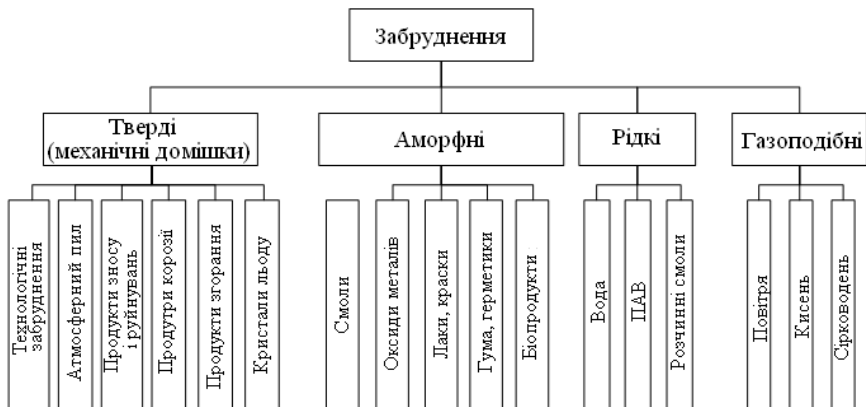


Рис 6.11. Класифікація забруднень за агрегатним станом

Належність мікробіологічної фази до сторонніх домішок, що впливають на рівень чистоти, пояснюється декількома чинниками. По-перше, це розмір: окремі клітини мікроорганізмів достатньо малі і не становлять небезпеки для фільтрування, проте угруповання мікроорганізмів (колоній, біоплівки) у складі палив можуть мати видимі навіть людському зору розміри. По-друге, поверхнево-активні речовини (ПАР), що виділяються під час метаболізму мікроорганізмів, так звані біосурфактанти (біоПАР), позитивно впливають на коагуляцію механічних домішок, особливо у присутності вологи. По-третє, слизеподібність та липкі властивості колоній або біоплівок мікроорганізмів.

Таким чином, фільтраційний процес палива порушується через забивання пор фільтрів та «налипання» на фільтраційному матеріалі мікроорганізмів, що призводить до їх розвитку в корпусах фільтрів, порушує

роботу паливних датчиків та впливає на безперебійне подавання палива до двигуна ПС. Тому важливо дотримуватись діючих нормативних вимог до чистоти палива, забезпечувати ступеневий підхід очищення на шляху до паливних баків, вчасно перевіряти працездатність фільтруючих засобів та вчасно визначати наявність мікробіологічного забруднення.

6.3.1. Вплив мікробіологічного забруднення на якість палив

Відомо, що надійність роботи паливних систем та засобів використання палив визначається здатністю АП до збереження якості в межах, встановлених нормативними документами, тобто стабільністю. Розрізняють фізичну, хімічну, термоокиснювальну та біологічну стабільність палив (рис. 6.12).

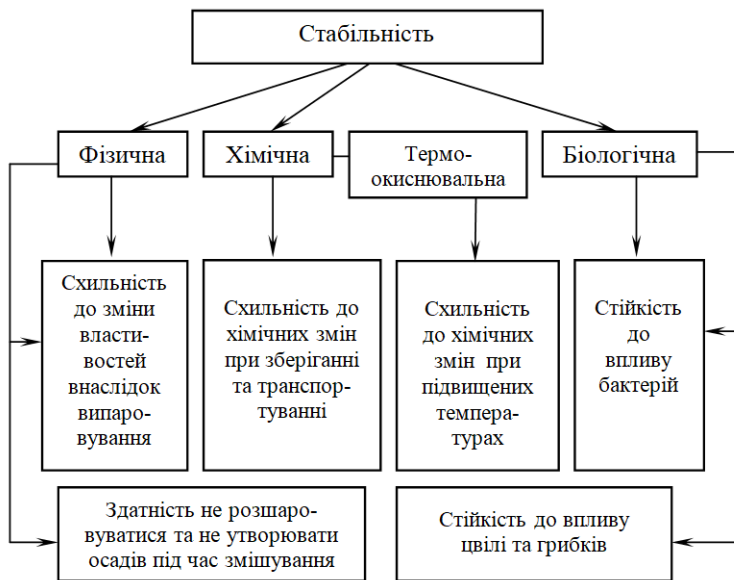


Рис. 6.12. Стабільність палив

Негативний вплив мікроорганізмів на якість моторних палив встановлено ще на моменті виявлення мікроорганізмів в паливних системах. Таким чином, враховуючи вищевказане щодо здатності палив до мікробіологічного ураження, можна зробити висновок, що з появою та

розвитком мікроорганізмів-нафтодеструкторів у паливі відбувається порушення біологічної стабільності та, як наслідок, зміна властивостей палива негативного характеру. Біологічна стабільність визначається за рівнем стійкості до біоураження мікроорганізмами.

Під впливом мікробіологічного забруднення різко зростає кислотність моторних палив. Зміна кислотності пояснюється появою органічних кислот під час біодеструкції вуглеводнів палив. Також відмічається збільшення кінематичної вязкості, фактичних смол, показника заломлення.

Встановлено, що використання деяких додатків для покращення експлуатаційних властивостей палив може інтенсифікувати розвиток мікроорганізмів-нафтодеструкторів, так як містить поживні елементи. У свою чергу, мікроорганізми після ураження нейтралізують дію цих додатків.

Зміна вуглеводневого складу палив – це наслідок мікробіологічного ураження через здатність мікроорганізмів до споживання певного виду вуглеводнів, з однієї сторони, та доступність вуглеводнів до споживання в паливному середовищі, з іншої сторони. Здатність до біологічної деструкції вуглеводнів залежить від фізіологічних властивостей конкретного мікроорганізму, зокрема від здатності його ферментативного апарату адаптуватися до умов середовища. Однак, багаточисленні дослідження, вказані вище, дозволяють класифікувати класи вуглеводнів за їх здатністю до біодеструкції (табл. 6.5).

Таблиця 6.5. Класифікація схильності вуглеводнів до біодеструкції

Група	Відношення до впливу мікроорганізмів	Ступінь біодеструкції, % до вхідному вмісту	Найменування вуглеводнів
I	Високочутливі	80–100	<i>n</i> -алкани, ізо-алкани
II	Чутливі	60–80	Циклани з 6, 1, 5, 2 кільцями, S-ароматика, моноароматика
III	Помірночутливі	45–60	Циклоалкани з 3 та 4 кільцями, триароматичні
IV	Стійкі	30–45	Тетраароматичні, стерани, тритерпани, нафтенароматичні
V	Високостійкі	0–30	Пентаароматичні, асфальтени, смоли

Таким чином, вуглеводневі палива складаються переважно з високочутливих та чутливих до мікробіологічного ураження вуглеводнів (табл. 6.6).

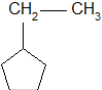
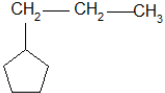
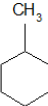
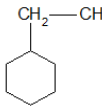
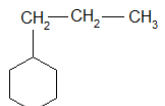
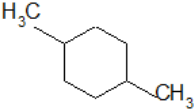
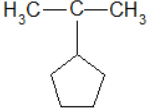
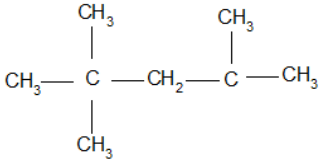
Таблиця 6.6. Взаємодія мікроорганізмів з індивідуальними вуглеводнями

№ з/п	Формула	Назва	Оцінка зростання мікроорганізмів, бали
1	2	3	4
1	C ₆ H ₁₄	н-Гексан	5
2	C ₇ H ₁₆	н-Гептан	5
3	C ₈ H ₁₈	н-октан	5
4	C ₈ H ₁₈	Ізооктан (2,2,4-триметилпентан)	0
5	C ₉ H ₂₀	н-Нонан	5
6	C ₁₀ H ₂₂	н-Декан	5
7	C ₁₁ H ₂₄	н-Ундекан	5
8	C ₁₂ H ₂₆	н-Додекан	5
9	C ₁₃ H ₂₈	н-Тридекан	5
10	C ₁₄ H ₃₀	н-Тетрадекан	5
11	C ₁₅ H ₃₂	н-Пентадекан	5
12	C ₁₆ H ₃₄	н-Гексадекан	5
13	C ₁₇ H ₃₆	н-Гептадекан	5
14	C ₁₈ H ₃₈	н-Октадекан	5
15	C ₁₉ H ₄₀	н-Нонадекан	5
16	C ₂₀ H ₄₂	н-Ейкозан	5
17	C ₂₁ H ₄₄	н-Унейкозан	5
18	C ₂₂ H ₄₆	н-Докозан	5
19	C ₂₃ H ₄₈	н-Трикозан	5
20	C ₂₄ H ₅₀	н-Тетракозан	5
21	C ₅ H ₁₀	Циклопентан	1
22	C ₆ H ₁₂	Метилциклопентан	4
23	C ₆ H ₁₄	Етилциклопентан	5
24	C ₈ H ₁₆	Пропілциклопентан	5
25	C ₈ H ₁₆	Ізопропілциклопентан	2
26	C ₆ H ₁₂	Циклогексан	0
27	C ₇ H ₁₄	Метилциклогексан	4
28	C ₈ H ₁₆	1,4-Диметилгексан	3

Усі парафінові вуглеводні підлягають біодеструкції, однак ізооктан (з розгалуженою структурою) лишається стійким до дії мікроорганізмів.

Метилциклопентан та метилциклогексан піддаються біоураженню, проте етилциклопентан, пропілциклопентан та циклогексан з подібними замісниками піддаються мікробіологічному ураженню повністю (табл. 6.7).

Таблиця 6.7. Здатність до біоураження нафтенів у залежності від довжини бічного ланцюга

			
1 бал	4 бали	5 балів	5 балів
			
0 балів	4 бали	5 балів	5 балів
			
0 балів	1 бал	1 бал	

Ароматичні вуглеводні, особливо без бокових ланцюгів, також піддаються мікробіологічному ураженню за температури 30 °С під впливом специфічних біокаталізаторів клітинних ферментів. Наявність в ароматичних вуглеводнях бокових аліфатичних ланцюгів робить їх нестійкими до мікробіологічного ураження. Зі збільшенням кількості кілець зростає схильність молекули до біодеструкції.

6.3.2. Вплив мікробіологічного забруднення палив на роботу техніки. Мікробіологічна корозія

Проблеми, викликані мікробіологічними забрудненням, можна класифікувати за категоріями:

- проблеми, викликані фізичною присутністю колоній мікроорганізмів;

- проблеми, спричинені метаболізмом мікроорганізмів-нафтодеструкторів;
- проблеми, спричинені метаболітами мікроорганізмів-нафтодеструкторів;
- проблеми, пов'язані з властивістю мікроорганізмів викликати корозію.

За результатами обстежень засобів використання палив ознаками наявності мікрофлори в паливах є:

- наявність у водному відстої згустків біомаси у вигляді грудочок липкого слизу, утворень, схожих на волок;
- наявність на внутрішніх стінках баків грудочок липкого слизу;
- спучення герметика та корозія поверхні паливного бака;
- забивання липкою масою фільтрів та сіток насосів, що встановлені в баках;
- порушення роботи паливно-вимірювальної апаратури;
- неприємний запах.

Наслідками розвитку мікробіологічного забоуднення є забивання біомасою фільтрів, сіток насосів, порушення роботи датчиків-паливомірів, що може викликати відмову роботи паливної системи, ушкодження антикорозійного покриття і корозійне пошкодження паливних баків літаків, що в свою чергу, викликає відшарування герметика баку літака і призводить до корозії силових елементів конструкції (табл. 6.8).

За однакового вмісту забруднень у паливі (до 0,005 мас. %) перепад тиску на фільтрі зростає швидше у випадку мікробіологічного забруднення палива у порівнянні з звичайними механічними домішками. Зокрема, визначено, що швидкість збільшення перепаду тиску на фільтрі відбувається у випадку забруднення бактеріями, ніж грибами. Вимірювання маси відкладень на фільтрі після досягнення максимального перепаду показало, що для звичайного забруднення маса становить 9 г, для забруднення грибною культурою – 8 г, для бактеріального забруднення – 5 г. Таким чином, можна зробити висновок, що забруднення біологічної природи небезпечніші за звичайні забруднення як для прокачування палива, так і ресурсної придатності та терміну служби самого фільтра.

Таблиця 6.8. Характеристика та наслідки мікробіологічного пошкодження експлуатаційних матеріалів

Найменування матеріалу	Характер пошкодження матеріалу	Наслідки пошкодження, що впливають на працездатність виробу
<i>Паливно-мастильні матеріали</i> паливо: авіаційне; дизельне; бензин; оливи: змащувальні; гідравлічні; мастила: робочі; консерваційні	Волокнисті, слизові маси в поверхневому шарі (мастило) або в об'ємі матеріалу, на межі поділу фаз «матеріал-вода» (паливо, олива), стійкі емульсії (паливо, олива); зміна кольору; зміна консистенції, розрідження або загустіння (олива, мастило); зміна кислотності; зміна в'язкості (олива, мастило)	Засмічення фільтрів, несправності в роботі насосів та інших агрегатів паливної, масляної, гідравлічної систем; руйнування захисних покриттів та герметика; корозія, збільшення зусиль тертя та зношування металевих деталей та вузлів (вузли навіскі та стикування агрегатів, шарніри, підшипники, механізми зубчастих передач, редуктори, гідропідсилювачі та ін.)
<i>Матеріали на основі синтетичних та натуральних полімерів</i> полівінілхлоридний пластикат, поліетиленова плівка, лакотканина, склотекстоліт СТК/ЭП, парусина, брезент, прогумована тканина (БЦК, Т-15), герметик У-30МЭС-5, гума Р-3826, НО-68, ИРП-1338	Наліт різної консистенції та кольору; зміна кольору та блиску поверхні; зміна механічних, діелектричних властивостей та складу (зниження вмісту пластифікуючої добавки, набухання, спучування, утворення тріщин).	Набухання, спучування та відшарування герметика; зниження електроопору та руйнування ізоляції дрітків; електрозамикання та руйнування струмоведучих доріжок друкованих плат; зміна електричних характеристик електро- та радіоелектронних виробів (ЕРВ); зниження міцностних властивостей та руйнувань деталей ЕРВ; руйнування гумових ущільнювальних профілів та манжет
<i>Метали та сплави</i> алюмінієві сплави Д-16, АМЦ, В-95; сталі СТ-3, 10ХСНД, 30ХГСА; магнієві сплави МЛІ-8, МЛІ-5; латунь ЛС-62; мідний сплав М-2	Наліт різної форми, кольору та консистенції (слизовий порошкоподібний, войлоковидний); корозія металу (поверхнева, виразкова, розшаровуюча).	Вогнища корозії та руйнування силових елементів конструкції (обшивка, лонжерони, нервюри, стрингери, капоти та ін.) та паливних баків; осередки корозії вузлів кріплення деталей шасі, агрегатів систем виробів, гвинтових та шарнірних з'єднань, деталей підшипників; корозія деталей (електричні запобіжники, контактні пари, струмопровідні доріжки та ін.); зміна електричних параметрів та відмови в роботі.

Це пояснюється фізіологічними властивостями мікроорганізмів до вироблення біоПАР та налипанням по поверхні фільтроматеріалу, тобто здатністю до адгезії з експлуатаційними матеріалами літака та засобів зберігання. Отже, підвищений перепад тиску та порушення потоку палива можна вважати легкоспостережним симптомом мікробіологічного сильного ураження палива.

Мікроорганізми можуть колонізувати клапани зливу на резервуарах, де конденсація забезпечує необхідну активність води, використовуючи пари вуглеводнів палива як джерела вуглецю. Біоплівки на клапанах резервуарів зазвичай виглядають як слизові сталактити.

У конструкціях літаків застосовують різні металеві матеріали. У багатьох вузлах і агрегатах авіаційних конструкцій металеві деталі контактують один з одним і різнорідними рідкими і газоподібними середовищами, особливо в паливних системах. Безвідмовна робота і надійність техніки в умовах експлуатації визначається не тільки властивостями матеріалів, але й їх стійкістю до дії природних чинників, природною складовою яких є мікроорганізми. Біокоррозія металевих виробів, конструкцій зазвичай відбувається в умовах підвищеної вологості за наявності забруднень.

Встановлено, що понад 50 % всіх корозійних процесів пов'язано з впливом мікроорганізмів. Відповідно мікробіологічний вплив є одним з найважливіших проявів корозійно-агресивних впливів навколишнього середовища.

Аналіз виявлених випадків мікробіологічних ушкоджень показує, що їх виникнення, характер та інтенсивність розвитку залежать від властивостей, стану і використання матеріалу, агресивності вуглеводневого мікроорганізму-деструктора, тривалості та умов взаємодії пари «матеріал – мікроорганізм», а також низці факторів сприяють цьому виникненню.

Дослідники встановили, що в паливних баках літаків, виготовлених з алюмінієвого сплаву, поява гриба *Hormoconis resinae* викликає корозійне ураження та потрапляння всередину обшивки літака.

Корозійні явища в паливних баках починаються в місцях розвитку мікроорганізмів-нафтодеструкторів на дні паливних баків на межі поділу «паливо – вода».

На думку вчених, мікробна корозія – це складний процес взаємодії мікроорганізмів і металу, що відбувається в біоплівці. Тобто, біоплівка – це головний чинник мікробної корозії. Біоплівка та її характеристики здійснюють вплив на розвиток корозійних процесів через метаболічну активність та електрохімічні реакції. Мікроорганізми не тільки самі безпосередньо «роз’їдають» метал, але часто здійснюють вплив на хімічні, електрохімічні, і механічні чинники, посилюючи або послаблюючи будь-який вид пошкодження, тому біохімічну корозію, незважаючи на її широке розповсюдження, не завжди легко розпізнати.

Таким чином, мікробіологічна корозія металів – це складова частина комплексної проблеми мікробіологічного забруднення палив. Вона виникає під впливом продуктів життєдіяльності мікроорганізмів, присутніх в ураженому паливі, процесу адгезії клітин в метал та здійснення електрохімічних реакцій.

6.3.3. Методи виявлення мікробіологічного забруднення палив

Для виявлення мікробіологічного забруднення палива або паливної системи потрібно визначити продукти біологічної природи у складі паливного забруднення та водному відстої палива.

Донні проби є найкращим матеріалом для оцінки мікробного забруднення. У зразку досліджуваного палива біологічні та небіологічні процеси погіршуються протягом періоду між відбором проби та її аналізом. Тому, випробування для визначення забруднення біологічного характеру повинні виконуватися на місці відбору проб протягом кількох хвилин після проведення відбору.

Прості спостереження, такі як колір, запах, прозорість і зовнішній вигляд виконуються як звичайні рутинні огляди. Завдяки ретельному зберіганню записів можна визначити зміни в експлуатаційній практиці

і умовах навколишнього середовища, що призводять до підвищення рівня мікробного забруднення. Прості спостереження потрібно проводити кожного разу, коли виконується відбір проби з резервуара.

Простим спостереженням можна виявити наявність мікробних плівок або слизу на всіх відкритих поверхнях резервуара. Візуальною оцінкою встановлюють структуру, консистенцію та колір забруднення. Наявність в забрудненні палива слизеподібної або желеподібної консистенції свідчить про присутність мікроорганізмів. Каламутність в паливній фазі вказує на проблему, що може бути пов'язана з мікробною активністю, високим вмістом води, або хімічною нестабільністю. Наявність значної кількості осаду в контейнерах із зразками, взятими з резервуарів або трубопроводів, може вказувати на наявність мікроорганізмів. Сірководнеподібний та інші атипові (протухлі) запахи можуть вказувати на важке мікробіологічне забруднення авіаційного палива. Основною перевагою простих спостережень є їх швидкість і простота. Їх основний недолік в тому, що основні зміни відбуваються в пізніх стадіях процесу біоураження палива, вже після здійснення негативного впливу на паливо та паливну систему.

Аналіз наукової літератури дає можливість класифікувати існуючі методи виявлення мікробіологічного забруднення у складі палив за способом визначення (табл. 6.9).

Таблиця 6.9. Класифікація методів визначення забруднення мікробіологічної природи у складі АП

Фізичні методи	Фільтрація, центрифугування, визначення поверхневого натягу
Хімічні методи	Кислотність, рН, вміст води, випаровування на мідній пластинці, вміст сірководню,, компонентний склад, концентрація фактичних смол
Мікробіологічні методи	Прямі мікроскопічні дослідження
Біохімічні методи	Виявлення білка або ферментів мікроорганізмів
Органолептичні методи	Візуальний огляд, запах

З огляду на необхідність оперативного визначення наявності мікробіологічного забруднення, особливо в умовах дотримання строків

роботи аеродромних служб та розкладу польотів існуючі методи виявлення можна розподілити за часом виконання (рис. 6.14).

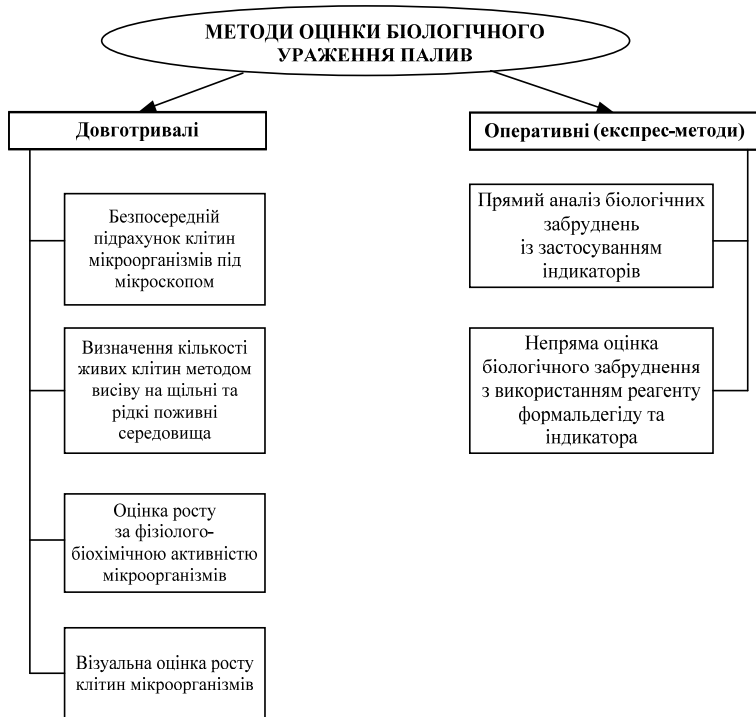


Рис. 6.14. Систематизація методів оцінки біологічного ураження палив за тривалістю виконання

Таким чином, відслідкувати мікроорганізми можна за:

- споживанням компонентів середовища;
- виділенням продуктів життєдіяльності;
- зміною фізико-хімічних властивостей субстрату (для палив – це в'язкість, змащувальні властивості, емульгування, кислотність тощо).

Враховуючи важливість встановлення біологічної стійкості експлуатаційних матеріалів, вчені запропонували класифікувати існуючі методи виявлення мікробіологічного забруднення за стадією взаємодії мікроорганізма-деструктора з поживним середовищем: адгезія, зростання, вплив на показники якості.

Для оцінки біопшкодження моторного палива також може бути використана евристична методика, сутність якої полягає у витримуванні проби палива в контакт з поживним середовищем за температури $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$. Критерієм оцінки тут слугує візуальна оцінка стану поживного середовища та межі поділу «середовище – паливо» після 21 доби випробування.

6.4. Механізм біодеструкції моторних палив

Біодеструкція вуглеводнів відбувається внутрішньоклітинно і здійснюється через специфічні окиснювальні ферменти класу оксигеназ. Оксигенази каталізують використання одного атома кисню з його молекулярної форми в кінцевій метильній групі вуглеводню, тобто відбувається заміна зв'язків зі слабкою енергією розриву (C–C, C–H) зв'язками з сильною енергією розриву (C–O, H–O). Такий спосіб окиснення відмічений для аліфатичних, ациклічних і ароматичних вуглеводнів.

У результаті процесу біодеструкції відбувається руйнування, детоксикація, утилізація і мінералізація вуглеводнів нафтопродуктів, зокрема авіаційних палив. Оскільки до складу авіаційних палив входить багато легкозасвоюваних компонентів, у процесі біодеградації паливо виступає поживним субстратом (джерелом вуглецю та енергії) для низки мікроорганізмів.

Дані різноманітних досліджень свідчать, що процес окиснення вуглеводнів відбувається всередині клітини мікроорганізмів. Обмеження щодо окиснення вуглеводнів мікроорганізмами-нафтодеструкторами пов'язані з розчинністю вуглеводнів у воді. Потрапляння поживного субстрату всередину клітини можливе зі стану істинного розчину або під час безпосереднього контакту з ним.

Від фізіологічних особливостей кожного роду мікроорганізмів залежить направленість процесу деструкції індивідуальних вуглеводнів і їх сумішей, що мають різний ступінь стійкості до окиснення. Труднощі в поглинанні вуглеводнів мікроорганізмами пов'язані з їх нерозчинністю у воді. Для активації деструктивних ферментів необхідна якомога більша поверхня поділу фаз «вуглеводень-вода».

Вуглеводні можуть руйнуватися мікроорганізмами досить швидко за анаеробних умов і надзвичайно повільно – за анаеробних.

Поживні речовини потрапляють до клітин мікроорганізмів-нафтодеструкторів через поверхню напівпроникної клітинної стінки та цитоплазматичної мембрани.

Розрізняють наступні види транспорту вуглеводнів в клітини мікроорганізмів:

– пасивний транспорт:

а) пасивна дифузія – неспецифічне надходження речовин у клітину, за якого різноманітні сполуки проникають у клітину, не взаємодіючи з яким-небудь переносником, а рушійною силою цього процесу є градієнт концентрації поживної речовини, тобто різниця між їх концентрацією всередині клітини мікроорганізму та зовнішньому середовищі. Споживання клітиною мікроорганізму поживних речовин відбувається до вирівнювання їх концентрації за мембраною клітини у зовнішньому середовищі, тобто за законами осмосу. Пасивна дифузія відбувається без витрати енергії, її швидкість невелика. Вода – це основна речовина, що потрапляє до клітини та вивільняється з неї за допомогою пасивної дифузії;

б) полегшена дифузія – специфічний процес, при якому поживна речовина переноситься до клітини тільки за участі білка-переносника (пермеази) та залежить від градієнта концентрації поживних речовин. Пермеази мають субстратну специфічність, тобто переносять конкретні поживні речовини всередину клітини мікроорганізму. При цьому швидкість надходження речовин залежить від їх концентрації.

Обмін продуктами метаболізму мікроорганізму відбувається за допомогою цього процесу;

– активний транспорт – речовина надходить в клітину незалежно від градієнту концентрації поживних речовин в середовищі; процес потребує затрат енергії АТФ $C_{10}H_{16}N_5O_{13}P_3$ – аденозинтрифосфат або аденозинтрифосфорна кислота – універсальне джерело енергії для біохімічних процесів) і відбувається з допомогою специфічних білків-переносників (пермеаз). Під час цього процесу швидкість потрапляння

речовин до клітини може бути максимальною за малих концентрацій поживних речовин у зовнішньому середовищі.

Для більшості мікроорганізмів-нафтодеструкторів властивий процес активного транспорту, вихід продуктів метаболізму відбувається за допомогою полегшеної дифузії.

Усі реакції мікробіологічного перетворення вуглеводнів є окиснювально-відновлювальними. Гранична відновлюваність цих речовин робить необхідними для їх окиснення присутність кисню.

Гідрофобність молекули вуглеводню має велике значення для хімізму їх мікробіологічного окиснення та їх транспорту в клітину мікроорганізма-нафтодеструктора. Гідрофобний характер молекули є причиною того, що процеси окиснення здійснюються оксигеназами, на відміну від окиснення більш гідрофільних речовин, що відбувається під дією дегідрогеназ. Гідрофобність вуглеводневих субстратів та їх погана розчинність в воді визначають шляхи потрапляння речовин в клітину.

Варто зазначити, що характерною особливістю процесу асиміляції вуглеводнів як джерела вуглецю є нагромадження проміжних продуктів.

На біодеструкцію аліфатичних вуглеводнів впливають не тільки їх фізико-хімічні властивості – такі як розчинність у воді, здатність до емульгування і величина поверхневого натягу, але й біологічні фактори – ферментативна активність мікроорганізмів, реакційна здатність субстрату.

Окиснення парафінів. За результатами багатьох досліджень, парафіни є найбільш нестійким до мікробіологічного ураження класом вуглеводнів, особливо парафіни нормальної будови.

Процесу ферментативного окиснення підлягають вуглеводні з середньою довжиною ланцюга C_5-C_{15} , у свою чергу легкі *n*-алкани здатні поглинати лише деякі види бактерій (наприклад, *Pseudomonas*), так як вони розчиняють ліпіди бактеріальних клітин і викликають розчинення цитоплазматичної мембрани.

У переважаючій більшості випадків первинної ферментативної атаки молекули *n*-парафіна відбувається окиснення термінального атома вуглеводню.

Першими стабільними продуктами окиснення вуглеводнів є первинні спирти. Наступний етап складають звичайні біологічні перетворення спирту в альдегід і альдегіду в кислоту.

Найбільш поширений та описаний варіант окиснення *n*-алканів мікроорганізмами включає три основних етапи (рис. 6.15):

1. Первинне окиснення *n*-алкану, що призводить до послідовного утворення відповідного спирту, альдегіду і карбонових кислот жирного ряду.
2. Бета-окиснення цих кислот з утворенням ацетил-КоА як основного проміжного продукту.
3. Окиснення ацетату в циклі трикарбонових кислот.

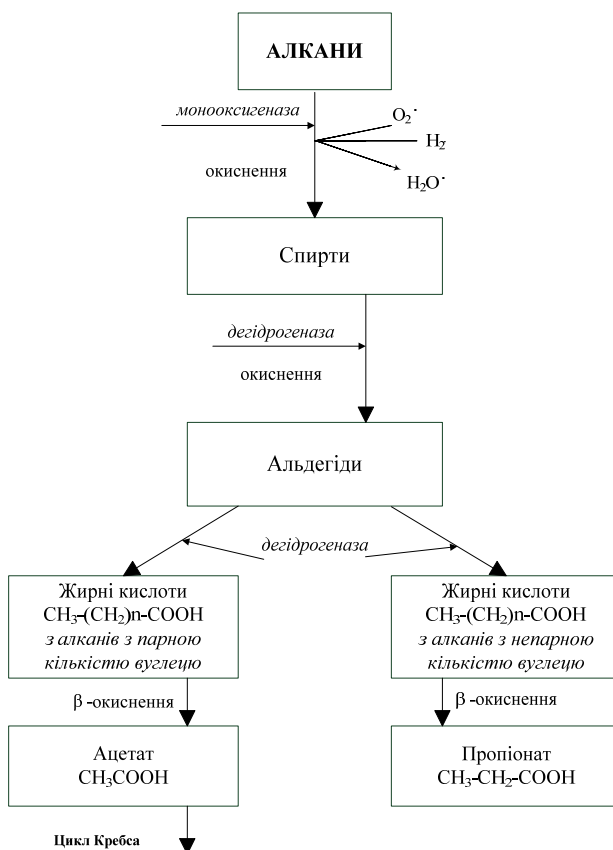


Рис. 6.15. Схема біологічного окиснення *n*-алканів

Під час термінальної біодеструкції *n*-алканів відбувається окиснення кінцевої метильної групи з утворенням первинного спирту. Первинний спирт перетворюється в альдегід, а потім під дією НАД-залежних дегідрогеназ окиснюється до відповідних жирних кислот, що в подальшому розкладаються β -окисненням або використовуються клітиною як будівельного матеріалу.

Варто зазначити, що НАД – нікотинамідаденіндинуклеотид – складна органічна сполука, що бере участь в усіх метаболічних процесах клітин та наявний в усіх живих клітинах (рис. 6.16). НАД входить до складу нікотинамідних коферментів, що каталізують окиснювально-відновлювальні реакції. НАД існує в двох формах: окисненій (НАД⁺) і відновленій (НАДв). У процесі метаболізму НАДв задіяний в окиснювально-відновних реакціях для перенесення електронів з однієї реакції в іншу. Таким чином, в клітинах НАД знаходиться в двох функціональних станах: його окиснена форма НАД⁺ є окисником і забирає електрони від іншої молекули, відновлюючись в НАДв, що далі слугує відновником і віддає електрони. Хоча НАД⁺ записується з плюсом через формальний позитивний заряд атома азоту, НАД⁺ насправді є аніоном з негативним зарядом 1⁻, а НАДв – аніоном з зарядом 2⁻.

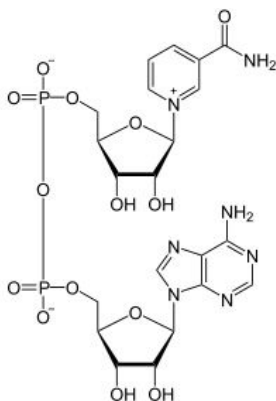


Рис. 6.16. Просторова формула нікотинамідаденіндинуклеотиду (коферменту НАДв)

Під час реакції β -окиснення від жирної кислоти послідовно відщеплюються двовуглецеві фрагменти у вигляді активного ацетату, що надходить в цикл трикарбонових кислот (ЦТК) з формуванням

коферменту ацетил КоА і виділенням CO_2 . З алканів з парною кількістю атомів вуглецю утворюється оцтова кислота, з непарним – оцтова і пропіонова. Для розуміння біотрансформації вуглеводнів потрібно зазначити, що ацетил-КоА – ацетил кофермент А, $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_7\text{O}_{17}\text{P}_3\text{S}$ – перший метаболіт, важлива сполука в обміні речовин, що використовується у багатьох біохімічних реакціях (рис. 6.17). Його головна функція – доставляти атоми вуглецю з ацетил-групою в ЦТК, щоб ті були окиснені з виділенням енергії. Цей метаболіт тимчасовий, в результаті одного повного ЦТК молекула ацетил-КоА розкладається до кінцевих продуктів CO_2 та H_2O .

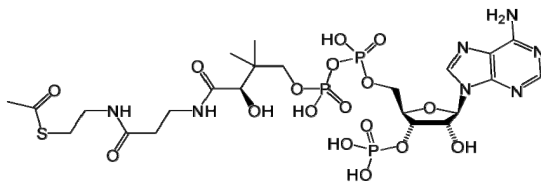


Рис. 6.17. Просторова формула ацетил-КоА

Цикл Кребса або ЦТК – це цитратний цикл перетворення ди- і трикарбонових кислот аеробних мікроорганізмів – кінцева стадія окиснювального катаболізму, в якому відбувається повне розкладання до CO_2 та H_2O активної форми оцтової кислоти (ацетил-КоА). Цикл є центральною ланкою споживання вуглеводнів, в якому концентруються практично усі шляхи метаболізму мікроорганізмів-нафтодеструкторів. Для безперервної роботи циклу необхідне постійне надходження в систему ацетил-КоА та окиснення відновлених форм НАДв. Це окиснення здійснюється у зв'язку з процесами фосфорилування в ланцюгу дихальних ферментів, локалізованому в мембранах мітохондрій.

Крім продуктів термінального окиснення, утворюються продукти субтермінального окиснення. Субтермінальне окиснення властиве для алканів з низькою молекулярною масою $\text{C}_3\text{--C}_6$ та *n*-алканів з довгим ланцюгом $\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$ і відбувається з утворенням вторинних спиртів і відповідних метилкетонів. Його можуть здійснювати *Penicillium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*. Тому схему біологічної трансформації *n*-алканів можна представити у такому вигляді (рис. 6.18).

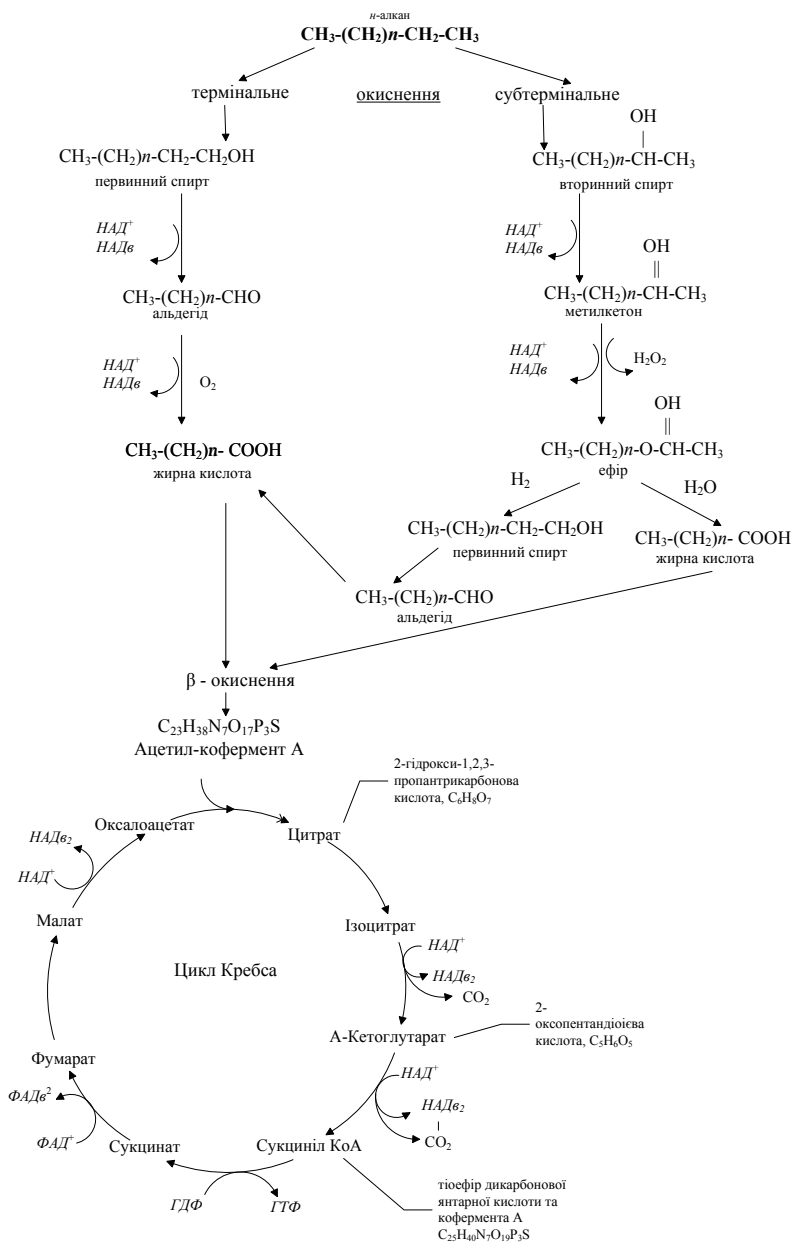


Рис. 6.18. Схема перетворення мікроорганізмами *n*-алканів термінальним і субтермінальним окисненням

Під час перетворення карбонових кислот ЦТК мікроорганізми-нафтодеструктори використовують кофермент – флавінаденіндинуклеотид ФАД, $C_{27}H_{33}P_2N_9O_{15}$ – кофермент, що бере участь в багатьох окисно-відновних біохімічних процесах. ФАД може існувати в окисненій формі ФАД⁺ та відновленій – ФАД^в. Однією особливістю ФАД у порівнянні з НАД, є те, що він не переносить електронів, дифундуючи від одного ферменту до іншого. ФАД переважно міцно приєднується до білка і надає йому можливість утримувати електрони під час їх перенесення від донора до акцептора.

Результат циклу Кребса полягає в синтезі невеликої кількості аденозинтрифосфорної кислоти (АТФ) та НАД^в. АТФ – це нуклеотид, що бере участь в енергетичному обміні у всіх живих організмах, у процесах зростання, руху та відтворення.

Деякі вчені експериментально підтвердили для деяких видів мікроорганізмів, що разом з класичним β -окисненням жирних кислот, утворених після біотрансформації *n*-алканів, можуть відбуватися інші варіанти окиснення жирних кислот:

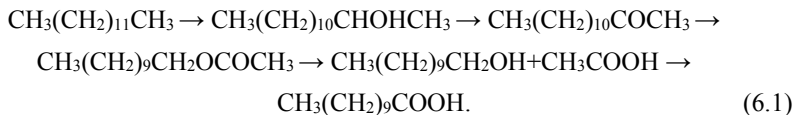
- ω -гідроксилювання, що призводить спочатку до ω -оксикарбонових кислот, потім дикарбонових кислот з подальшою їх трансформацією;

- α -окиснення, декарбоксилювання, котре відбувається у випадках, коли субтермінальний атом вуглецю має кетогрупу або гідроксил;

- дегідрогенізація жирних кислот з наступним окиснювальним розщепленням подвійного зв'язку.

Ізоалкани більш стійкі до мікробіологічного ураження, ніж *n*-алкани. Проте вченими виявлено, що монометилалкани швидше піддаються мікробіологічному ураженню ніж відповідні алкани нормальної будови. Стійкість до мікробіологічного ураження для ізоалканів збільшується в ряду: монометилалкани – поліметилалкани – ізоалкани з етильним або більш високомолекулярним замісником.

Біодеградація тридекану культурою *Pseudomonas aeruginosa* може бути представлена у вигляді реакції (6.1):



Окиснення олефінів. Олефіни піддаються мікробіологічному ураженню достатньо легко. Описано достатню кількість мікроорганізмів, що використовують олефіни як субстрат для свого розвитку.

Механізм біодеструкції олефінів вивчений менше, ніж у парафінів. За результатами багатьох досліджень встановлено, що ферментні системи мікроорганізмів під час окиснення олефінів утворюють насичені киснем сполуки з подвійним зв'язком. Оскільки продуктом розкладання вуглеводнів є тетрадеценава кислота, то мікробіологічне окиснення олефінів починається з метальної групи.

Мікробіологічне окиснення олефінів включає наступні реакції:

- окиснення метильної групи з утворенням ненасичених кислот;
- утворення епоксидів з подвійним зв'язком;
- утворення діолів.

Ці ненасичені вуглеводні можуть окиснюватись одночасно і по метильній групі і по подвійному зв'язку молекули. Численні дослідження по окисненню олефінів дріжджами і грибами також свідчать про наявність термінального і субтермінального окиснення, в результаті чого утворюються відповідні *ω*-ненасичені кислоти, насичені кислоти, *ω*-ненасичені спирти, епоксиди, діоли.

Окиснення циклоalkanів. У порівнянні з алканами циклоalkanи важче піддаються мікробіологічному ураженню через наявність циклу, що важче окиснюється.

До штамів, що здатні до біодеградації циклічних алканів, відносяться бактерії родів *Cordonia*, *Xanthobacter* та ін. Штами, що здатні до біодеструкції циклоalkanів, мають специфічні ферментні системи,

що відрізняються від ферментних систем, що використовуються мікроорганізмами для окиснення нециклічних алканів.

Бактерія *Micobacterium vaccae*, що здатна засвоювати ізоалкани, зокрема 2-метилбутан, окиснює циклічні алкани до відповідних кетонів.

Механізм окиснення циклогексану за участі ферментів представлений на рис. 6.22.

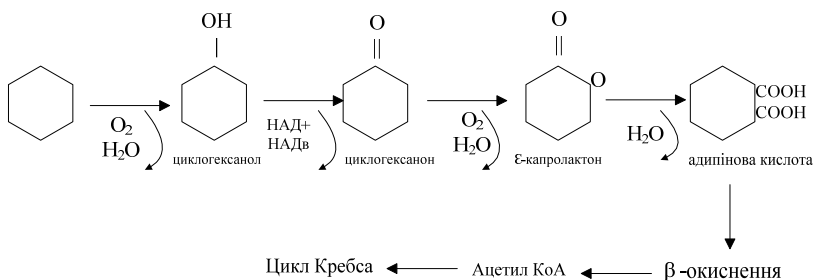


Рис. 6.22. Механізм мікробіологічного окиснення циклогексану

На першому етапі за участі ферментів групи оксигена з циклоалкановим кільцем трансформуються у відповідний спирт, що в подальшому під дією гідрогенази перетворюється в кетон. Подальше окиснення каталізує інша монооксигеназна система і відбувається включення атома кисню в ядро. Отримана структура лактона деградує під впливом лактонгідролази. Кінцеві речовини перетворюються в більш прості сполуки і засвоюються мікроорганізмами за допомогою циклу Кребса.

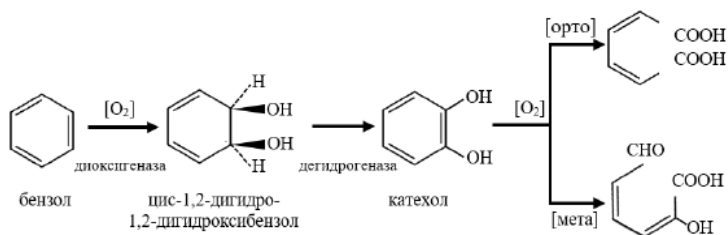
Заміщені циклоалкани легше піддаються біологічній деструкції, ніж незаміщені, особливо, якщо заміщаючою групою є *n*-алкан відповідної довжини. У такому випадку в першу чергу мікробіологічній атаці піддається заміщаюча група, потім утворюється проміжний продукт циклогексанової карбонової кислоти або близьких сполук. У свою чергу, біодеградація отриманої циклогексанової карбонової кислоти передбачає утворення ароматичної проміжної сполуки, після чого відбувається розщеплення ароматичної кільцевої структури.

Окиснення ароматичних вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні більш стійкіші до мікробіологічної деструкції, ніж парафіни та олефіни. Більшість

ароматичних вуглеводнів є фунгіцидами по відношенню до мікроорганізмів, вони порушують пропускну здатність мембран клітин мікророрганізмів, інгібують синтез білка та хітину. Незважаючи на високу токсичність даної групи вуглеводнів, все ж існують мікроорганізми здатні використовувати ці сполуки як джерело живлення.

Біодеградація ароматичних сполук відбувається за допомогою оксигеназних реакцій, в результаті яких утворюються оксиароматичні сполуки: пірокатехін (катехол), протокатехова кислота та ін. Трансформації до пірокатехіну підлягають сполуки, у яких в кільці є один або два замісники в положеннях 1 і 2. Арени з двома замісниками в положеннях 1,3 або 1,4, а також з великим числом заміщуючих груп розкладаються з утворенням протокатехової кислоти. В кільце вводяться гідроксигрупи. У разі нефенольних ароматичних речовин 1,2-дигідроксibenзольна структура, необхідна для розриву кільця, створюється подвійним гідроксилюванням.

Незаміщене кільце бензолу за участю діоксигенази піддається гідроксилюванню, внаслідок чого утворюється цис-1,2-дигідро-1,2-дигідроксibenзол, що в подальшому підлягає дегідратуванню з утворенням катехолу (рис. 6.23 а). Наступний розрив ароматичного кільця знову здійснює діоксигеназа з включенням в субстрат молекулярного кисню. Руйнування зв'язку між двома сусідніми гідроксильованими атомами вуглецю призводить до утворення з катехола дикарбонової цис,цис-муконової кислоти (орто-розщеплення) і напівальдегіду 2-гідроксимуконової кислоти (мета-розщеплення).



a

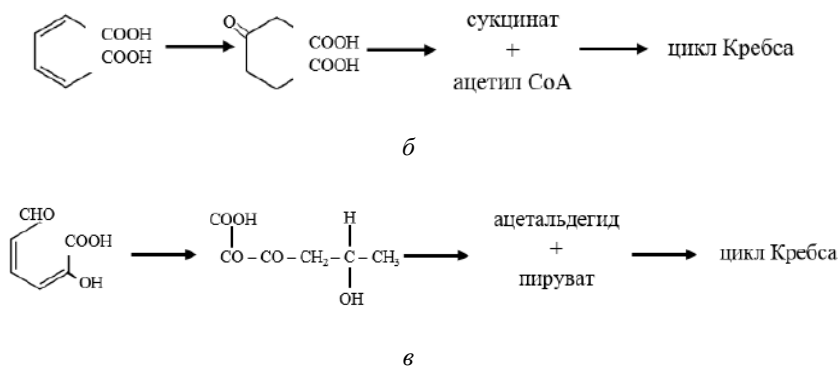


Рис. 6.23. Механізм біодеградації бензолу:

а – окиснення бензолу до продуктів орто- та мета-розщеплення, *б* – розщеплення цис,цис муконової кислоти, *в* – розщеплення напівальдегіду 2-гідроксимуконової кислоти

Продукти орто- і мета-розщеплення катехолу підлягають подальшій трансформації (рис. 6.23 б, в). Цис-,цис-муконова кислота перетворюється в нестабільний енол-лактон, що потім гідролізується в оксоадипінову кислоту. Новоутворена дикарбонова кислота під впливом ферментних систем мікроорганізмів перетворюється в ацетил КоА і сукцинат, що підлягають подальшій трансформації за допомогою циклу Кребса. Напівальдегід 2-гідроксимуконової кислоти, у свою чергу, перетворюється в форміат, ацетальдегід і піруват, що в подальшому також залучаються до циклу Кребса.

Аеробні і анаеробні варіанти біодеградації ароматичних сполук мають певні особливості. Різноманітні сполуки через велику кількість периферичних метаболічних шляхів трансформуються у декілька ключових сполук, що в подальшому, завдяки роботі подібних для різних груп мікроорганізмів метаболічних шляхів, ведуть до центрального метаболізму клітини.

Замісники у бензольному ядрі можуть слугувати джерелом карбону й енергії чи джерелом нітрогену для мікроорганізмів, що не здатні руйнувати бензольне кільце (рис. 6.24). Бензоіл-КоА – найпоширеніша проміжна сполука, що утворюється унаслідок розкладання ароматичних

молекул, що містять галогеновані, метоксильовані або карбонові бічні ланцюги. Бензоїл-КоА також є проміжною сполукою під час деградації моногідроксильованих ароматичних субстратів і деяких дигідроксильованих сполук, наприклад, катехолу. У результаті використання мікроорганізмами замісників у бензольному ядрі може видалятися ацильний бічний ланцюг також можуть відбуватися процеси деметоксильовання та гідроліз ефірів (рис. 6.24).

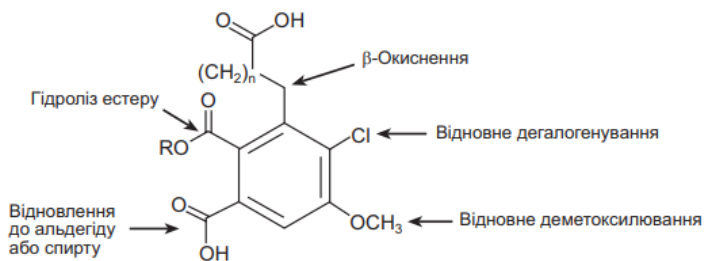


Рис. 6.24. Загальна схема використання мікроорганізмами замісників у бензольному кільці

Узагальнений механізм біодеструкції авіаційних палив представлено у додатку К.

6.5. Видовий склад мікроорганізмів-деструкторів

Мікроорганізми-деструктори – це специфічний вид забруднення нафтопродуктів, що відрізняється від інших забруднень комплексним впливом на безпосередньо якість самого нафтопродукту (наприклад, авіаційного палива) та засоби його використання. Головними чинниками є здатність до відтворення та розмноження, а також, пристосовуваність до різних умов середовища.

Особливої актуальності дане питання набуває в контексті глобалізації ринку нафтопродуктозабезпечення та розвитку біопаливної сфери.

Результати власних досліджень свідчать, що біокомпонент – уразлива до мікроорганізмів речовина. Вміст біокомпоненту (10 %, 20 %, 30 %) пришвидшує розвиток мікробіологічної фази. У порівнянні з

нафтовим паливом ТС-1 поширення розвитку мікроорганізмів для 10–20 % реформульованого ТС-1 відбувається швидше на 12 %, для 30 % реформульованого ТС-1 – на 23 %. Біокомпонент ЕЕЖК піддається біодеструкції на 45 % швидше звичайного ТС-1 (рис. 6.25).

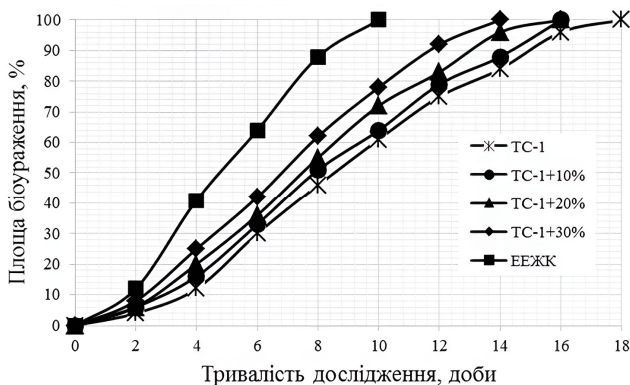


Рис. 6.25. Порівняльна оцінка мікробіологічної стабільності традиційного палива марки ТС-1 і реформульованого (сумішевого ТС-1 із вмістом ЕЕЖК)

Здатність біокомпоненту до біодеградації у рамках виконаного нами дослідження відповідає результатам досліджень інших вчених. Зокрема, дослідники встановили за допомогою хроматографічних випробувань, що біодеградація відбувається в такому порядку: *жирна кислота – метилові естери – н-алкани – ізо-алкани – прості та алкільовані ароматичні сполуки – нафтени*.

Здатність біокомпонентів ЕЖК до біодеградації – це позитивний ефект від їх використання. У сфері екології та біоремедіації – звичайно, проте з точки зору якості та збереження властивостей палива створює ризики для використання, зокрема, на авіаційному транспорті.

Результати досліджень свідчать про значне збільшення кислотності (збільшення у 1,5–70,0 разів) досліджуваних зразків, окрім АБ AVGAS 100LL. Отримані результати щодо значного зростання кислотності палив для ПРД співпадають з результатами інших дослідників. Найбільше

збільшення кислотності спостерігається у реформульованого палива ТС-1, що опосередковано свідчить про активний розвиток мікроорганізмів. Найменше – в АБ AVGAS 100LL, що має високий рівень біологічної стійкості завдяки присутності сполук Рb.

Відомо, що кислотність – це показник, що характеризує вміст в паливах органічних кислот та вимірюється кількістю лугу, витраченого на їх нейтралізацію. З одного боку, органічні кислоти покращують протизносні та захисні властивості палив, з іншого – здійснюють вплив на корозійні властивості палив, зокрема на сумісність з експлуатаційними матеріалами. Тому в паливах для ПРД, значення показника кислотності обмежують.

Зростання кислотності пояснюється появою в паливі проміжних продуктів метаболізму (циклу Кребса) мікроорганізмів-нафтодеструкторів – оцтової, лимонної, цис-аконітової, фумарової, яблучної та щавлевооцтової кислот, що не усі встигають піддатися метаболізму мікроорганізмів та накопичуються у паливі.

За результатами досліджень встановлено збільшення концентрації фактичних смол (збільшення у 2,6–4,2 рази), що становить певні ризики для нормальної роботи двигуна через відкладення смолистих сполук на деталях паливної апаратури, на клапанах, у камері згорання, а також картері двигуна. Поява фактичних смол характеризує здатність палив до утворення низькотемпературних відкладень та відкладень окиснювального характеру в камері згорання.

Спостерігається значне збільшення цього показника в паливах для ПРД марок РТ, ТС-1, Jet A-1, автомобільному бензині А-92, реформульованому ТС-1.

Варто, зазначити, що вміст біоетанолу в автомобільному бензині марки А-92 здійснює фунгіцидний вплив, тому метаболізм мікроорганізмів-нафтодеструкторів відбувається повільніше. Фунгіцидний ефект триває недовго (лаг-фаза у випадку зміни основного субстрату), а потім бензин підлягає мікробіологічній деструкції, оскільки етанол – проміжний продукт аеробного та анаеробного окиснення вуглеводнів. У випадку аеробного

окиснення етанол перетворюється на ацетальдегід, потім в ацетат, потім Ацетил-КоА, і далі – потрапляє в цикл Кребса.

Зменшення нижчої теплоти згорання свідчить про вплив мікробіологічного забруднення на показник енергетичної ємності палива – теплоту згорання. Серед компонентів палив для ПРД максимальну теплоту згорання мають алкани, потім циклани, далі ароматичні вуглеводні, цикланоароматичні та ненасичені. Тобто, внаслідок зменшення алканів через доступність для метаболізму палива, знижується його енергетична цінність через зменшення теплоти згорання на 1–5 %.

Фільтрувальна здатність авіаційних палив за низьких температур як експлуатаційна характеристика характеризується комплексом фізико-хімічних явищ, що виникають у них за температури нижчої ніж 0 °C і регламентується показником температури кристалізації. Як бачимо з експериментальних даних табл. 6.10 та 6.11 змінення цього показника в бік погіршення може коливатись у межах 2–15 %. Здатність до відкладень у паливній системі характеризується показником термоокиснювальної стабільності реактивних палив. Результати наведені у табл. 6.10 свідчать про негативну тенденцію зміни цього показника в 1,3–3,5 разів. Спостерігається підвищення на 2–4 % значення кінематичної в'язкості після мікробіологічного ураження палив (табл. 6.10, 6.11).

В умовах експлуатації техніки під впливом палива з підвищеною кислотністю найчастіше піддаються корозії деталі агрегатів паливної системи. Експериментальні дослідження українських вчених Бойченка С.В. та Шкільнюк І.О. свідчать про зміну кислотності (рис. 6.26) палив у 1,5–70,0 разів (табл. 6.10–6.11) після біоураження. Проте було зафіксовано помірну тенденцію до збільшення кислотності бензину з вмістом біоетанолу (табл. 6.11), порівняно з попереднім дослідженням, через наявність спирту, що має певні антисептичні властивості та пригнічує розвиток мікрофлори у паливі. А наявність у складі АБ Avgas 100 LL токсичного ТЕС перешкоджає розвитку мікроорганізмів, що підтверджує відсутність змін у показника.

Таблиця 6.10. Зміна показників якості під впливом мікробіологічного забруднення у реформульованого палива для ПРД марки ТС-1 (з додаванням ЕЕЖК)

№ з/п	Найменування Показника	ТС-1		ТС-1 + 10 % ЕЕЖК		ТС-1 + 20 % ЕЕЖК		ТС-1 + 30 % ЕЕЖК	
		До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.
1	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	0,2	6,8	0,2	8,1	0,18	10,6	0,15	15,3
2	Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³	2,5	8,7	2,5	9,2	2,8	11,8	3,4	14,5
3	Випробування на мідній пластинці, бали	1	2а	1	2с	1	3б	1	4а
4	Температура початку кристалізації, °С	мінус 61	мінус 58	мінус 59	мінус 55	мінус 57	мінус 54	мінус 55	мінус 51
5	Густина за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м ³	793	791	801	798	816	814	816	811
6	Кінематична в'язкість за $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, мм ² /с	1,3	1,35	1,58	1,64	1,82	2,1	2,25	2,32
7	Нижча теплота згорання, кДж/кг	43 313	43 004	43 082	42 657	42 048	41 292	41 463	39 354

Таблиця 6.11. Зміна показників якості під впливом мікробіологічного забруднення в автомобільному бензині марки А-92 Євро та АБ Avgas 100 LL

№ з/п	Найменування Показника	А-92		А-92 +10 % біоетанолу		А-92 +15 % біоетанолу		Avgas 100 LL	
		До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.	До ураж.	Після випр.
1	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	0,09	2,32	0,1	1,9	0,1	2,1	0,05	0,07
2	Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³	5	11,8	1,6	3,8	1,8	5,5	1,2	1,4
3	Випробування на мідній пластинці, бали	1	2а	1	2а	1	2а	1	1
4	ОЧ за дослідним методом	92,5	90,8	92,7	92,0	93,0	92,0	99,6	99,6
5	Густина за $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м ³	735	737	735	737	736	738	738	738

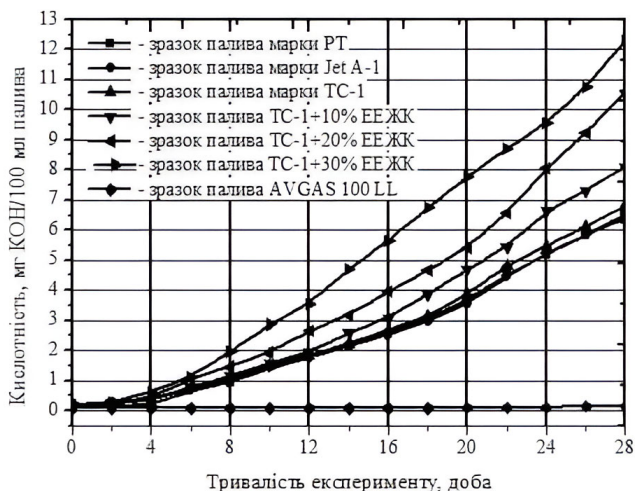


Рис. 6.26. Динаміка зміни кислотності вибраних палив

Варто зазначити зміну ОЧ бензинів (на 0,5–1,7 од.) (табл. 6.11). Загалом детонаційна стійкість вуглеводнів зростає у ряді: *n-парафінові* – *нафтенові* – *ненасичені* – *ароматичні*. А здатність до біодеструкції збільшується у зворотному напрямі, таким чином й спостерігається помірне зниження ОЧ. Найбільш стійким серед бензинів виявився АБ марки Avgas 100 LL.

6.6. Методи забезпечення мікробіологічної стабільності моторних палив

Системний аналіз існуючих методів забезпечення мікробіологічної стабільності палив, особливо, авіаційних, дозволяє класифікувати їх за способом впливу на мікроорганізми, що розвиваються у паливі, на фізико-механічні та хімічні методи (рис. 6.27).

Фізико-механічні методи. Одним із найпростіших методів попередження мікробіологічного ураження палив є правильний технічний

нагляд за технологічними засобами використання нафтопродуктів, оскільки ступінь забрудненості палив мікроорганізмами залежить у першу чергу від обережного ставлення до самого палива та від своєчасного догляду за комунікаціями, резервуарами та паливними системами, зокрема їх осушування. Повне зневоднення виключає забруднення нафтопродуктів мікроорганізмами.

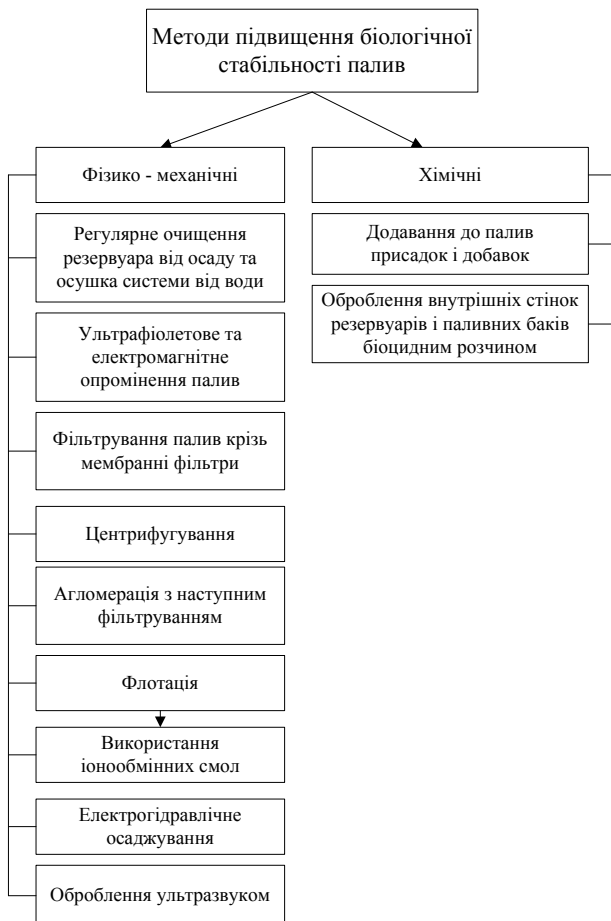


Рис. 6.27. Методи підвищення мікробіологічної стабільності палив

Відомий метод ультрафіолетового та електромагнітного опромінення. Ультрафіолетове опромінення, в першу чергу короткохвильове з довжиною хвилі 250–279 нм впливає на нуклеїнові кислоти, руйнує водневі зв'язки та утворення молекул ДНК, що них викликає загибель мікроорганізмів. Для цього розроблено ультрафіолетову лампу. Лампа може бути встановлена в нижню частину паливного бака або резервуару та переміщуватися вздовж нього, а також уздовж паливної лінії. Можливе також встановлення лампи під час перекачування палива з одного резервуара в інший. Використання ультрафіолету обмежено через його низьку проникність в товщу (шар) палива.

Певні частоти ультразвуку під час штучного впливу здатні викликати деполімеризацію органел клітин мікроорганізмів. Під дією ультразвуку газу, що знаходяться в рідкому середовищі цитоплазми, активуються і всередині клітини мікроорганізму створюється високий тиск (до 10 000 атм). Це призводить до розриву оболонки клітини мікроорганізму та її загибелі.

До фізико-механічних методів боротьби з мікробіологічними забрудненнями також можна віднести центрифугування, агломерація з наступним фільтруванням, флотація, використання іонообмінних смол, електрогідравлічне осаджування.

Існує багато модифікацій і комбінацій різних методів, однак вони не отримали широкого розповсюдження через певні недоліки. Дуже часто застосування вищезгаданих методів є трудомістким, наприклад, осушування. Деякі фізичні методи важко впровадити (ультратонка фільтрація) або вони є небезпечними для обслуговуючого персоналу (електромагнітне оброблення). Термічне оброблення призводить до погіршення експлуатаційних характеристик палива. Значним загальним недоліком є те, що всі ці методи розраховані на знищення мікроорганізмів в конкретний момент і не виключають подальшої їх появи. Крім того, використання будь-якого з вищеперерахованих методів є економічно затратним (додаток К, Л).

Хімічні методи. На сьогодні надієвішим та найпоширенішим способом захисту палив від біологічного забруднення є використання хімічних сполук – біоцидних додатків, які запобігають розвитку мікроорганізмів в АП і запобігають біологічній корозії паливних баків.

До біоцидних додатків висуваються наступні вимоги: добавки не повинні погіршувати показники якості палив, мати пролонговану дію, не повинні порушувати роботу паливорегулювальної апаратури, впливати на надійність роботи фільтрів і фільтрів-сепараторів, не повинні бути токсичними. Продукти згорання цих речовин не повинні спричиняти шкідливу дію на навколишнє середовище.

Узагальнений перелік використовуваних біоцидних додатків наведено в табл. 6.12.

Таблиця 6.12. Узагальнений перелік використовуваних біоцидних додатків до авіаційних палив

Найменування додатку	Концентрація, %
Етиленгліколь монометил ефір FS2	0,1–0,15
Біофор F	0,1–0,15
Диметилдіалкіламонійхлорид	0,05
Диметилалкілбензиламоній хлорид	0,05
PFA-55 MB	0,05–0,15
8-оксихінолін	0,2
Дисаліцилденпропандіамін	0,1
1,2-діамінопропан (гексаметилдіамін)	0,04
Етилендіамін, гідроксиламін солянокислого або метиламін виннокислий	0,12
Триметиламін	0,16
Солі цинку синтетичних жирних кислот, змішані солі цинку і ртуті оцтової та олеїнової кислот	0,05–0,1
n-бутиламін	0,08
Бактеріофунгіцидна присадка	0,1
BIOCONTROL MAR-71	0,3
Wynn's Fuel Biocide	0,1
Katon FP 1.5	0,015–0,03

На сьогодні використовуються три основні групи паливних біоцидів: паливорозчинні, водорозчинні, і універсально розчинні. Паливорозчинні біоциди нестійкі або не розчинні у воді. Їх головне перевага в тому, що вони знаходяться у фазі палива і можуть транспортуватися по всій паливній системі. Їх основний недолік полягає в тому, що вони, як правило, інактивуються водою, де мікроорганізми мають тенденцію до розмноження. Водорозчинні біоциди нерозчинні у паливі. Вони, як правило, недорогі і їх краще всього використовувати для проведення шокового лікування забруднених придонних вод в резервуарах. Універсальні розчинні біоциди є стабільними як в паливі, так і в воді. Як правило, ці продукти, насамперед, розчинні у паливі, з достатньою розчинністю в воді, щоб виконати свої функції в обох фазах. Універсальні біоциди можуть транспортуватися по усій паливній системі, так само як і паливні розчинні біоциди. Їх розчинність у воді робить їх однаково ефективними проти біоплівки і мікроорганізмів придонної води. Їх основний недолік – висока вартість в порівнянні з двома іншими групами паливних біоцидів.

В Україні дослідженню біоцидних добавок приділяється значна увага. Було вивчено бактерицидну дію таких сполук як диметилдіалкіламонійхлорид $[R_2(CH_3)_2N]Cl$ і диметилалкілбензиламонійхлорид $[R(CH_3)_2NC_6H_5-CH_2]Cl$ для авіаційних палив – бензину і палива для ПРД марки ТС-1. Ці сполуки широко застосовуються як біоцидні добавки в різних галузях промисловості. За результатами досліджень цих сполук було встановлено, що в кількості 0,05 % і більше названі вище присадки зменшують зростання усіх мікроорганізмів в АВ і паливі ТС-1.

Вченими НУ «Львівська політехніка» досліджено фунгібактеріоцидні властивості S-етил-4-амінобензентіосульфону у концентрації 0,01 % для захисту нафтопродуктів, матеріалів та обладнання від біопішкоджень.

Виявлено, що 8-оксихінолін і дисаліцилденпропандіамін під час додавання до складу палива для ПРД марки ТС-1 у концентрації 0,2 і 0,1 % зменшували зростання мікроорганізмів відповідно на 88 і 75 %. Первинні

аміни C₁₂–C₁₅, що додавалися до палива у кількості 1 %, зменшували зростання мікроорганізмів на 95 %.

Пригнічення збільшення мікроорганізмів на 70, 75, 90 % спостерігалось у середовищі з паливом ТС-1 під час додавання у водну фазу відповідно 0,24 % ацетату хрому, 0,16 % нітрату хрому, 0,16 % ацетату міді.

Одним із високоефективних біоцидів, що сьогодні використовуються у світі для різних видів палива, є Katon FP 1.5 компанії ROHM AND HAAS (США). За номенклатурою Міжнародної спілки теоретичної та прикладної хімії активні компоненти Katon FP 1.5 визначають як 5-хлоро-2-метил-4-ізотіазолін-3-один.

Одною з характеристик біоцидного додатку є його ефективна концентрація, тобто концентрація, за якої додаток ефективно виконує своє призначення. Під час порівняльного дослідження низки біоцидних добавок спостерігалось зі збільшенням концентрації деяких біоцидного додатку зменшення зони інгібування (рис. 6.28).

Це можна пояснити адаптивними властивостями мікроорганізмів та доступністю молекул хімічних сполук біоцидів до трансформації, що також підтверджено українськими вченими.

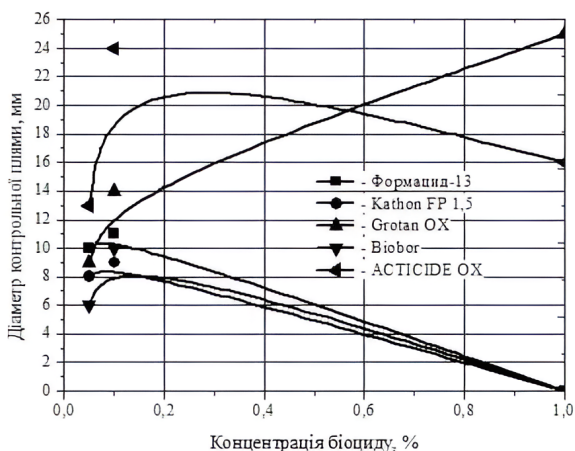


Рис. 6.28. Порівняльна оцінка впливу концентрації біоцидного додатку на його ефективність (зону інгібування)

Низка досліджень ефективності біоцидів довела ефективність оптимальної концентрації у складі палива. Важливо під час використання жорстко притримуватись рекомендацій виробників цих додатків.

Завдання для самостійної роботи

1. Сформулюйте визначення «мікробіологічне забруднення». Охарактеризуйте цей вид забруднення та вплив на хімотологічну надійність.

2. Охарактеризуйте ступінь мікробіологічного ураження традиційних і альтернативних моторних палив. Як ранжуються та який механізм?

3. Охарактеризуйте умови мікробіологічного забруднення палив і чинники розвитку мікроорганізмів.

4. Що таке біологічна стабільність моторних палив?

5. Охарактеризуйте угруповання мікроорганізмів у вигляді біоплівки та її впливу на мікробіологічну корозію експлуатаційних матеріалів паливних систем та засобів зберігання палив.

6. Поясніть причину виникнення мікробіологічного забруднення нафтових палив.

7. Поясніть причину виникнення мікробіологічного забруднення біогенних палив.

8. Як впливає мікробіологічне забруднення на властивості палив?

9. Опишіть класифікацію методів виявлення біологічного забруднення палив.

10. Що таке експлуатаційні властивості палива? Який взаємозв'язок експлуатаційних і фізико-хімічних властивостей? До якої групи властивостей відноситься мікробіологічна стабільність?

11. Опишіть вуглеводневий склад палив та їх резистентність до ураження мікроорганізмами.

12. Які стандартизовані методи визначення мікробіологічного ураження ви знаєте? Опишіть. Назвіть сучасні прилади та обладнання для визначення мікробіологічної стійкості моторних палив?

13. Опишіть склад біогенних палив (біодизелю, наприклад). Який механізм ураження мікроорганізмами таких палив?

14. Які ви знаєте біоциди? Опишіть механізм їх дії та правила додавання біоцидних додатків до складу моторних палив.

15. Опишіть взаємозв'язок впливу та наслідків мікробіологічного ураження моторних палив.

16. Наведіть та охарактеризуйте поняття мікроорганізмів-деструкторів.

7. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ ГАЗОПОДІБНОГО МОТОРНОГО ПАЛИВА

Серед передових видів альтернативних моторних палив особливе місце за своєю техніко-економічною доцільністю займає газоподібне паливо. Серед переваг такого палива відмічають: а) нижчу вартість в розрахунку його витрат на 100 км; б) нижчу у 3–5 разів токсичність викидів «газобалонних» автомобілів у порівнянні з бензиновими; в) можливість легкого переключення системи постачання двигуна тим чи іншим видом палива (із газового балона чи із бензобака).

Сьогодні в світі використовується газоподібне паливо трьох видів: вуглеводневе, біологічного походження (біогаз) та водень (біоводень). Надалі буде розглянуто детально кожен із зазначених видів.

7.1. Вуглеводневі газоподібні моторні палива

Вуглеводневі газоподібні палива в свою чергу поділяють на два типи за своїм походженням: а) газ нафтового походження – так званий ЗНГ; б) СПГ.

ЗНГ – це суміш в основному двох вуглеводнів – пропану C_3H_8 і бутану C_4H_{10} , що є побічним продуктом переробки нафти і поставляється споживачам в балонах у зрідженому стані. Такий стан досягається за умов тиску його насиченої пари, що залежить від температури (за умови $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 3–7 атм, а за $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ – ≈ 16 атм). Причому, балони повинні заповнюватися на 80–85 % об'єму і ступінь заповнення регулюється автоматично.

СПГ – це практично чистий метан (CH_4) стиснутий компресором. Він транспортується магістральними газопроводами за умов 50–70 атм тиску та широко використовується за такими напрямками:

- як паливо в галузі тепло- і електроенергетики, на промислових підприємствах; та для комунальних потреб;
- як сировина для хімічної промисловості (одержання водню, синтез-газу, аміаку, спиртів, гідридів металів, ще, як відновник тощо);

– як моторне паливо, що заправляється в газобалонну апаратуру автомобіля під тиском до 200 атм за допомогою спеціального обладнання.

Якість моторного палива типу ЗНГ регламентовано вимогами ДСТУ EN 589:2017 «Палива автомобільні. Газ нафтовий скраплений. Технічні вимоги та методи контролювання» (табл. 7.1). Відповідно до даного стандарту продукуються дві марки ЗНГ: а) пропан автомобільний (ПА); б) пропан-бутан автомобільний (ПБА).

Таблиця 7.1. Фізико-хімічні показники моторного зрідженого (скрапленого) газуватого палива

Найменування показника	Норма	
	ПА	ПБА
Масова частка компонентів, %:		
– сума метану, етану	Не норм.	Не норм.
– пропану	90±10	50±10
– сума вуглеводнів від C ₄ і вище	Не норм.	Не норм.
– сума ненасичених вуглеводнів, не більше	6	6
Об'ємна частка рідкого залишку за 40 °С, %, не більше	Не норм.	Не норм.
Тиск насиченої пари, МПа, за температури:		
+45 °С, не більше	–	1,6
–20 °С, не менше	–	0,07
–35 °С, не менше	0,07	–
Масова частка сірки та сірчистих сполук, %, не більше у тому числі сірководню, не більше	0,01 0,003	0,01 0,003
Вміст вільної води та лугів	Відсут.	Відсут.

Якість моторного палива типу СПГ для газобалонних автомобілів регламентовано вимогами ДСТУ ГОСТ 27577:2005 «Газ природний паливний компримований для двигунів внутрішнього згорання. Технічні умови» (табл. 7.2).

Використання ЗНГ та СПГ як моторного палива для автомобільного транспорту є одним із перспективних способів покращення екологічності. При використанні стиснутого газу значно знижуються викиди основних шкідливих речовин, наприклад, оксидів вуглецю у вихлопних газах – у 2–3 рази, оксидів азоту – у 1,5–2,5 рази (додаток О) Порівняльні дані масових викидів забруднюючих речовин з відпрацьованими газами двигунів транспортних засобів в умовах щоденної експлуатації наведені у табл. 7.3.

Таблиця 7.2. Фізико-хімічні показники стиснутого газуватого палива

Найменування показника	Значення
Об'ємна теплота згорання, нижча, МДж/м ³ , не менше	32 600–36 000
Відносна густина повітря, не менше	0,56–0,62
Розраховане октанове число газу, не менше	105
Концентрація сірководню, г/м ³ , не більше	0,02
Концентрація меркаптанової сірки, г/м ³ , не більше	0,036
Маса механічних домішок у 1 м ³ , мг, не більше	1,0
Сумарна об'ємна частка негорючих компонентів, включаючи кисень, %, не більше	7,0
Вміст води, мг/м ³ , не більше	9,0

Таблиця 7.3. Порівняльна характеристика екологічності двигунів транспортних засобів, що працюють на різних видах палива

Вид транспорту	Паливо	Наведені викиди (умовні кг СО)
Вантажні автомобілі	Бензин	6 663
	Природний газ	2 093
	Дизельне паливо	4 669
	Газодизельний цикл	2 200
Автобуси	Бензин	5 198
	Природний газ	1 221
	Дизельне паливо	3 652
	Газодизельний цикл	2 037

Дані про токсичність найбільш летких вуглеводнів та добавок, що входять до складу моторних палив, а також значення ГДК їх пари у повітрі робочої зони наведені у табл. 7.4 (додаток П).

Дані питомих викидів токсичних сполук двигунами легкових автомобілів під час роботи на різних паливах наведені в табл. 7.5. Окрім того, використання СПГ економічно вигідно, оскільки призводить до збільшення ресурсу двигуна, довговічності циліндро-поршневої групи у 1,5 рази, зменшення витрат моторних олів на 30–40 %. Встановлення газобалонного обладнання на легкових автомобілях окупається через 15–20 тис. км пробігу, а на вантажних – через 10–15 тис. км.

Таблиця 7.4. Токсичність найбільш летких вуглеводнів та добавок, що входять до складу бензинів та дизельних палив

Найменування продукту	ГДК, мг/м ³	Клас безпеки
Прямогонний бензин з вмістом ароматичних вуглеводнів до 20 %(об.)	100	VI
Прямогонне дизельне паливо	300	VI
Аліфатичні вуглеводні C ₁ –C ₁₀	300	VI
Циклогексан	80	VI
Бензол	5	II
Толуол	50	III
Ксилол	50	III
Етилбензол	50	III
Діетилбензол	10	III
Ізопропілбензол	50	VI
Метанол	5	III
Ізобутанол	10	III
МТБЕ	100	III
ТЕС	0,005	I
Етильований бензин з вмістом свинцю 0,37 г/дм ³	15	II

На сьогодні експлуатуються три види автомобілів, що використовують газ: однопаливні, двопаливні з незалежним живленням кожного із видів палива, двопаливні з одночасним живленням двигуна двома видами палива (газодизелі) (рис. 7.1).

За техніко-економічною ефективністю використання ЗНГ як моторне паливо значно вигідніше, ніж СПГ. Зрідження дозволяє зменшити об'єм газу майже у 600 раз, що дає можливість у порівнянні із стисанням газу зменшити масу системи зберігання газу на автомобілі у 3–4 рази, а об'єм – у 1,5–3 рази.

У закритій посудині (балоні) ЗНГ утворює двофазну систему, що складається з рідкої та парової фаз. Тиск у балоні залежить від тиску насиченої пари, що у свою чергу залежить як від температури рідкої фази, так і від відсоткового співвідношення у ній пропану та бутану (рис. 7.2).

Таблиця 7.5. Порівняльна характеристика токсичності двигунів транспортних засобів, що працюють на різних видах палив

Токсична речовина	К*	Питомі викиди, г/км				
		Паливо				
		Бензин	Бензин із системою зниження токсичності	СПГ	Дизельне паливо	Природний газ + дизельне паливо
Оксид вуглецю	1	2,5–10	1–2,5	0,5–1,5	0,2–1,6	0,2–1
Оксид азоту	41,1	1–1,8	0,25–0,45	0,5–0,9	0,5–1,8	0,5–1,8
Вуглеводні (окрім метану)	1,26	1–2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1–0,2
Оксид свинцю	100	0,06–0,12	0,06–0,12	–	–	–
Сажа**	–	–	–	–	4–40	2–15
Бенз- α -пирен та інші поліцикли аренів	–	0,003–0,03	0,001 5–0,02	0,000 3–0,000 9	–	–

К* – коефіцієнт еквівалентності, дорівнює відношенню токсичності викиду до токсичності оксиду вуглецю і показує у скільки разів більший об'єм повітря може забруднити дана речовина до гранично допустимого рівня у порівнянні з оксидом вуглецю у тій же кількості.

**Викиди сажі наведені в одиницях димності за Хартриджем.

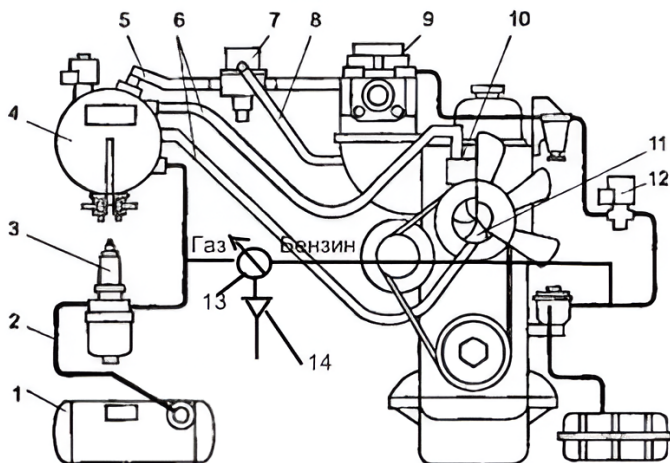


Рис. 7.1. Схема будови комбінованої газобалонно-бензинової системи живлення двигунів:
 1 – балон для ЗПГ чи СПГ; 2 – газопровід; 3 – клапан газового фільтра (відкритий при живленні газом і закритий при живленні бензином); 4 – редуктор-випаровувач;
 5, 6 – шланги; 7 – дозатор; 8 – вакуумний шланг; 9 – карбюратор-змішувач; 10 – термостат з якого рідина системи охолодження подається до редуктора-випаровувача далі до водяного насоса; 11 – водяний насос; 12 – бензиновий клапан (відкритий при живленні бензином і закритий при живленні газом); 13 – перемикач виду палива (в кабіні, панель управління); 14 – запобіжник.

Порівняльна характеристика властивостей газових палив та бензину наведена в табл. 7.6.

Таблиця 7.6. Порівняння властивостей газоподібних палив із властивостями бензину

Найменування властивості	Метан	Етан	Пропан	Бутан	Бензин
Молекулярна формула	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C _{8,1} H _{17,1}
Молекулярна маса	16	30	44	58	114,2
Густина рідини за температури кипіння та тиску 100 кПа, кг/м ³	416	546	584	600	735
Теплота згорання масова, МДж/кг	45,5	47,1	45,85	45,43	48,67
Теплота згорання об'ємна, МДж/м ³	33,8	59,94	85,63	111,59	213,18
Теоретично необхідна для згорання кількість повітря, кг/кг	17,24	16,8	15,7	15,48	14,9
Практично необхідна для згорання кількість повітря, м ³ /м ³	9,52	16,66	23,91	30,95	58,6
ОЧ за дослідним методом	115	125	110	95	92

З рис. 7.2 видно, що за низьких температур оточуючого повітря ефективно використовувати ЗНГ з підвищеним вмістом пропану, тому що при цьому забезпечується надійне випаровування газу, а відповідно і холодний запуск двигуна. Крім того, достатньо високий тиск у балоні забезпечує надійну подачу газу у двигун. За високих плюсових температур навколишнього повітря ефективніше використовувати ЗНГ з меншим вмістом пропану, тому що при цьому у балоні і трубопроводах буде створюватися значний надлишковий тиск, що може вплинути на герметичність газової системи.

У табл. 7.7 наведені порівняльні характеристики паливної системи вантажного автомобіля за умови використання СПГ та ЗНГ у якості моторного палива. Так, масштабне виробництво ЗНГ призводить до зниження: питомих капіталовкладень на 25–30 %, собівартості на 40 %, сумарних витрат на виробництво, доставку і розподіл на 10–30 %, у порівнянні з аналогічними показниками при виробництві СПГ.

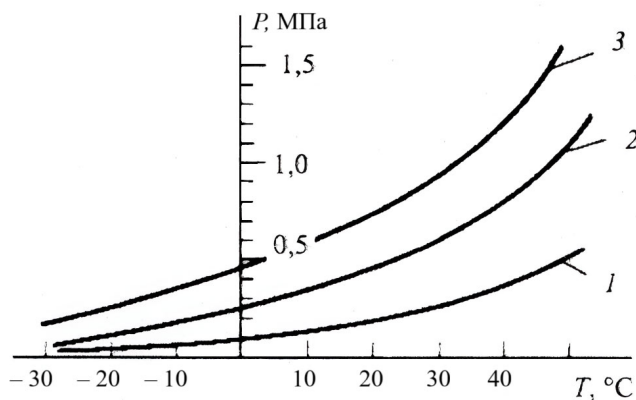


Рис. 7.2. Зміна тиску насиченої пари:

1 – 100 %-го бутану; 2 – 50 %-го пропану та 50 %-го бутану; 3 – 100 %-го пропану

Переобладнання вантажних автомобілів на СПГ створює додаткові труднощі, що обумовлені збільшенням власної маси автомобіля внаслідок встановлення важких газових балонів. За існуючих співвідношень між вантажопідйомністю та власною масою вантажного автомобіля це призводить до збільшення повної маси машини на 5–6 % при збереженні тієї ж вантажопідйомності, що потребує підвищення потужності двигуна під час роботи на газі на 20–25 %.

Таблиця 7.7. Порівняльна характеристика паливної системи автомобіля, що працює на СПГ та ЗНГ

Найменування показника	СПГ	ЗНГ	СПГ/ЗНГ
Запас газу	75	75	1
Місткість, л	400	175	2,3
Робочий тиск, МПа	20	0,15	130
Кількість ємностей	8	1	8
Маса, кг	740	85	9
Питома капіталоємність, кг маси/кг газу	10	1,15	9

Використання природного газу як моторного палива дозволяє досягти істотного екологічного і економічного результату. Використання СПГ як палива на автомобільному транспорті є одним із перспективних

напрямів для поліпшення екологічної ситуації. Перехід на стиснутий газ у порівнянні зі звичайним рідким паливом дозволяє значно зменшити викиди основних забруднюючих речовин, таких як: оксидів вуглецю – в 5–10 разів, вуглеводнів – в 3 рази, оксидів азоту – в 1,5–2,5 рази.

Сьогодні головним мотивом переведення транспорту на газ стала необхідність підтримки енергетичної безпеки Європи. Залишається тільки один вихід – диверсифікувати свій паливо-енергетичний баланс у бік максимально можливого заміщення нафти іншими енергоносіями і з нових джерел. Беззаперечним варіантом при цьому є газ.

Отже, основними перевагами альтернативного газуватого палива перед традиційним є такі:

- *з точки зору економічного чинника* газове паливо майже вдвічі дешевше від бензину. Незважаючи на те, що витрата газу трохи вища від витрат традиційного палива (у міських умовах на 15 %; на замських дорогах на 10 %), особлива відчутна економія при значних пробігах автомобіля. Витрати на паливо в цілому можуть знижуватися на 40–50 %;

- *антидетонаційна стійкість*. ОЧ зріджених нафтових вуглеводневих газів – 103–105, що практично не припускає детонації;

- *відсутність шкідливих домішок*. Газ не містить шкідливих домішок (свинець, сірка), які на хімічному рівні руйнують деталі камери згорання, каталітичний нейтралізатор і лямбда-зонд;

- *стабільність агрегатного стану*. Газ надходить у двигун авто в газоподібній фазі, не змиває масляну плівку зі стінок циліндрів і не розріджує масло в картері;

- *швидкість горіння суміші*. Газ горить повільніше від бензину, знижуючи навантаження на циліндропоршкову групу, двигун працює «м'якше» і тихіше;

- *екологія*. Вміст шкідливих речовин у викидних газах знижується в автомобілях з газовим обладнанням на 70 %;

- *безпека*. Штатна система живлення автомобіля зазнає при цьому мінімальних переробок, зберігаючи 100 %-ву потужність;

– *витік газу менш пожежонебезпечний, ніж витік бензину*. Рідке паливо, випаровуючись, протягом тривалішого часу створює вибухонебезпечну суміш із повітрям. Суміш бензину з повітрям запалюється у широких межах (за нижчих і вищих концентрацій), ніж суміш газоповітряна;

– сучасні газові системи оснащені комплексною системою захисту;

– балони мають запас міцності 2,6;

– подача газу автоматично припиняється у випадку обриву трубопроводу.

У сумі ці фактори забезпечують подвійну (і більше) економію експлуатаційних витрат, продовжують термін служби двигуна на 30–40 %, масла й свічок – у два рази, і в результаті значно знижують ремонтні витрати. До того ж газ найменше шкідливий для навколишнього середовища. До того ж, оптимізація робочого процесу двигуна, що працює на газі, дозволяє забезпечити максимальну його потужність при збереженні показників економічності й екологічності на високому рівні.

Важливим є технологічний фактор, коли газобалонне обладнання фактично дублюється бензиною системою живлення, підвищуючи безвідмовність автомобіля й зменшуючи практично до нуля ризик зупинки автомобіля за умов неполадок в системі живлення. До того ж, сумарний пробіг на одному заправлянні зростає вдвічі.

7.2. Газоподібне водневе паливо

На сьогодні водень розглядається в більш широкому контексті цілого напрямку енергетики – так званої «водневої». Воднева енергетика – використання водню як носія енергії, за допомогою якого людство може вирішити комплексно кризові проблеми ресурсо- і енергозабезпечення і заощадження, а також екологічної безпеки довкілля і людини. Становлення і розвиток водневої енергетики пов'язані з поетапним вирішенням низки питань, зокрема розроблення:

- методів і технологій одержання водню із води (H_2O) та іншої природної сировини (CH_4 , вугілля тощо);
- технологій зберігання його в газуватому чи зрідженому (скрапленому) станах, або у вигляді штучних хімічних сполук, з яких легко можна регенерувати H_2 , наприклад, гідриди металів, або в адсорбованому певними металами стані, тощо;
- способів транспортування H_2 до споживачів, в т.ч. і до автомобільних двигунів як моторного палива.

Науково-технічні основи водневої енергетики знаходяться на етапі широких досліджень, розробок і початкового розвитку. Вибір водню як енергоносія обумовлений низкою суттєвих переваг над традиційними (особливо рідкими і газуватими) паливами, головні з яких відмітимо:

- ресурсно-сировинна необмеженість особливо з огляду на основну сировину – воду (в гідросфері – $1,39 \cdot 10^{18}$ т);
- найвища екологічна безпека як на етапі одержання H_2 , так і на етапі його використання (H_2O як сировина, так і кінцевий продукт споживання чи редокс-реакцій на електродах воднево-кисневого елемента);
- виключно високою є ентальпія (теплота) спалювання $\Delta H_{\text{спал.}}^0$, що дорівнює – 143,06 МДж/кг, тоді як для умовного вуглеводневого палива лише – 29,3 МДж/кг;
- висока теплотворність і низька вартість;
- необмеженість можливостей використання: а) як напівсировини в хімічній і металургійній галузях; б) як компонент композиційних палив в авіації, космонавтиці, ракетно-реактивній техніці, а в останні роки і як додаток (компонент) моторних палив.

Перспективним є використання H_2 для передавання енергії так званим «трансфертним» хімічним способом, сутність якого відображає така схема реакцій (рис. 7.3):

1-ша стадія – каталітична конверсія природного газу водяною парою за двома етапами: а) конверсія власне метану CH_4 ; б) конверсія монооксиду карбону CO в суміші $\text{CO} + 3\text{H}_2$

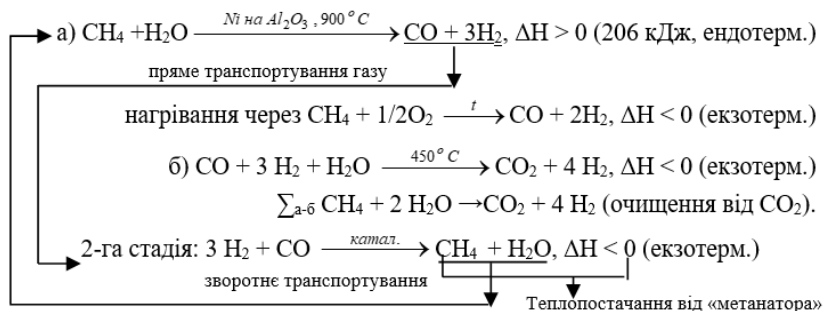
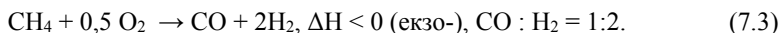
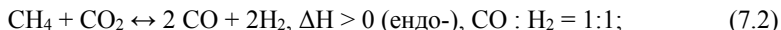
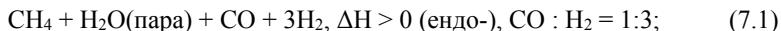


Рис. 7.3. Використання H_2 для передавання енергії «трансфертним» хімічним способом

Способи одержання водню:

1. Удосконалені традиційні методи:

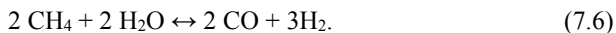
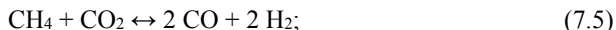
- *Каталітична конверсія* CH_4 водяною парою, вуглекислим газом чи киснем відповідно до рівнянь реакцій:



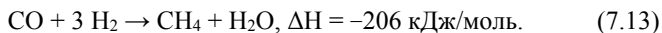
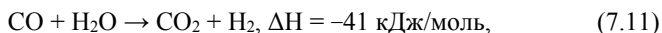
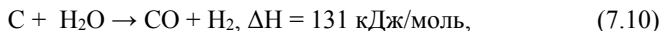
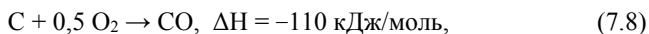
Одержують газову суміш $\text{CO} + \text{H}_2$, відому як «синтез-газ» як проміжний продукт нафтохімічного синтезу. Можливий ще один етап процесу, а саме конверсія CO (у складі суміші $\text{CO} + \text{H}_2$) водяною парою, наприклад, за рівнянням: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ, \text{каталіз}} \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ з наступним виділенням чистого H_2 .

Така конверсія здійснюється у «киплячому» шарі ($\sim 100^\circ\text{C}$) каталізатора, а тепло підводиться від високотемпературного, газоохолоджуваного ядерного реактора (ат-ВТГР). Переваги цього методу очевидні: у десять разів зростає об'ємна швидкість процесу, на 150°C знижується температура, на 25 % знижуються витрати тощо. Ще одним варіантом конверсії є часткове окиснення CH_4 з метою: а) підігріву вихідних реагентів за рахунок екзотермічної реакції $\Delta H_{\text{сп}} \ll 0$; б) використання

попередньо нагрітих реагентів (тобто CO_2 і H_2O) з наступною конверсією CH_4 :



- *Газифікація вугілля* як неповне окиснення вуглецю (карбону) такими окисниками як: O_2 (7.7 і 7.8); CO_2 (7.9) та водяною парою (7.10) в спеціальних апаратах-газогенераторах:



На практиці процес окиснення реалізують паро-повітряною або, частіше паро-кисневою сумішами і одержують так званий генераторний газ (суміш $\text{CO} + \text{H}_2$), з якого можна виділяти чистий водень за реакціями 7.11 і 7.12.

- *Електроліз H_2O* (традиційний метод – надзвичайно неефективний) за умов водно-лужного електроліту під тиском 3 МПа з використанням «нічної» електроенергії від ядерного реактора, витрати $W = 4,5 \text{ кВт-год на } 1 \text{ м}^3$, $U = 1,7\text{--}2,0 \text{ В}$ на комірці, густина струму $i = 4\text{--}5 \text{ кА/м}^2$.

2. Інноваційні методи одержання водню:

- *Плазмохімічні методи*, зокрема двостадійний вуглекислотний цикл:

а) дисоціація CO_2 в плазмотроні з енергетичною ефективністю 75–80 %:

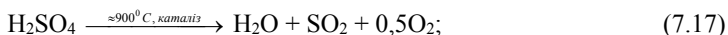
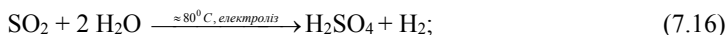


б) конверсія CO водяним паром з поверненням CO₂ в цикл:

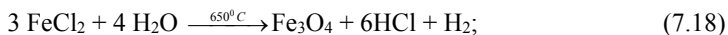


- *Термохімічні методи* як сукупність послідовних хімічних реакцій, що супроводжуються розкладанням водневмісної сировини (наприклад H₂O) за більш низької температури, що необхідна для термічної дисоціації, тоді як за 2 480 °C ступінь термічної дисоціації складає лише 11,1 %. Серед цих методів слід відмітити:

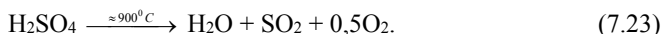
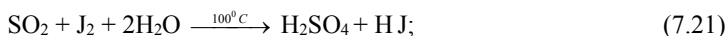
а) сірчаноокислотний:



б) залізо-хромний:



в) йодно-сірковмісний:



- *Радіоліз води і інших гідрогенвмісних сполук* під дією жорсткого «γ» чи нейтронного опромінення біля ядерних реакторів.

- *Із гідридів металів і інтерметалідів.* Метод передбачає дві стадії:

1. *Одержання твердих проміжних носіїв водню:*

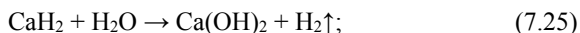
а) гідридів активних металів (Na, Ca):



б) інтерметалідів деяких *d*-металів (Ti, Fe, Ni, V) як продуктів фізико-хімічної адсорбції водню під певним тиском (1 г інтерметаліда може поглинати до 400–500 см³ H₂).

2. *Генерування водню:*

а) із гідридів шляхом їх взаємодії з водою:



б) десорбцією із інтерметалідів підігріванням порошків до 150–200 °С у спеціальних гідридних баках, наприклад, вихлопними газами двигуна.

7.3. Біогенне газоподібне паливо (біогаз)

Біогазом називають газ, що утворюється в результаті біологічного розщеплення органічної речовини за відсутності кисню. Біогаз походить з біогенного матеріалу і є різновидом біопалива. Його виробляють шляхом анаеробного зброджування або ферментації біорозкладаних матеріалів, таких як біомаса, гній, стічні води, міські відходи, зелені відходи, рослинний матеріал та енергетичні культури. Цей тип біогазу складається переважно з метану та вуглекислого газу. Ще один вид газу, що утворюється в результаті використання біомаси – це деревний газ, який утворюється газифікацією деревини або іншої біомаси. Цей тип газу складається в основному з азоту, водню та діоксиду вуглецю з невеликими кількостями метану.

Біогаз можна використовувати як недороге паливо в будь-якій країні для будь-яких цілей опалення, наприклад для приготування їжі. Його також можна використовувати на сучасних об'єктах поводження з відходами, де його можна використовувати для роботи теплового двигуна будь якого

типу та для генерації механічної або електричної енергії. Біогаз можна стискати, так само як і природний газ, і використовувати для двигуна транспортних засобів. Біогаз є відновлюваним паливом, тому в деяких частинах світу він має право на субсидії на відновлювану енергію.

За прогнозами експертів, світова частка стисненого біогазу у всьому транспортному паливі повинна зрости до 27 % у 2050 р.. Станом на 2023 р. країни Європейського союзу виробляли 191 ТВт/год (біля 18 млрд м³ СН₄/р.) з біогазу та біометану разом. За планом європейський сектор біогазу та біометану буде виробляти 35 млрд м³ біометану до 2030 р., забезпечуючи намагання ЄС у досягненні кліматичних завдань та енергетичної незалежності. Сумарно до 2030 р. виробництво біогазу та біометану має сягнути 42 млрд м³, а у 2050 р. – 125 млрд м³. Україна володіє величезним потенціалом сировини для виробництва біогазу. Високо розвинений аграрний сектор може забезпечити широкий ряд різноманітної біомаси, починаючи з жому цукрового буряка і закінчуючи силосом та рослинними рештками. За даними Біоенергетичної асоціації України, наша держава може виробляти до 10 млрд м³ біометану на рік лише з аграрних відходів та залишків. Враховуючи наявні та заплановані до будівництва підприємства до 2030 р. цілком реально вийти на виробництво 1 млрд м³ у 2030 р. та 4,5 млрд м³ у 2050 р. (табл. 7.8).

Таблиця 7.8. Перспективи виробництва біогазу та біометану в Україні до 2050 р., млрд м³

Біогаз/біометан	Роки					
	2025	2030	2035	2040	2045	2050
Біогаз	0,36	0,60	0,83	1,06	1,28	1,50
Біометан	0,44	1,00	1,69	2,50	3,44	4,50

Біогаз можна використовувати для виробництва електроенергії на каналізаційних спорудах, для газового двигуна ТЕЦ, де відпрацьоване тепло від двигуна зручно використовувати для нагрівання біореактора, для приготування їжі, обігріву приміщень, нагріву води та технологічного нагріву. Якщо біогаз стиснути, він може замінити стиснений природний газ

для використання в транспортних засобах, де він може слугувати паливом для ДВЗ або паливних елементів і є набагато ефективнішим способом зменшення викидів вуглекислого газу, ніж за звичайного використання на локальних ТЕЦ. Метан у біогазі можна концентрувати і приводити до тих самих стандартів, що і природний газ. Це дозволяє транспортувати біогаз газотранспортною системою. Для транспортування газопроводом газ має бути дуже чистим і мати відповідний склад, щоб його могла прийняти місцева розподільча мережа. Вуглекислий газ, вода, сірководень і механічні домішки повинні бути видалені. У стисненому вигляді його також можна використовувати в транспортних засобах. Стиснений біогаз набуває широкого застосування в Швеції, Швейцарії та Німеччині. У Швеції з 2005 р. курсує потяг, що працює на біогазі.

7.3.1. Сировина для виробництва біогазу

Щороку з промислових, сільськогосподарських та муніципальних джерел утворюється тони відходів. Неналежна утилізація та розкладання біорозкладаних відходів призводить до масштабного забруднення навколишнього середовища. Деградація 1 млн т органічних відходів може призвести до викиду в атмосферу 50–110 м³ CO₂ і 90–140 м³ CH₄. Однак, якщо ті самі біорозкладані тверді відходи конвертувати в біогаз, це зменшить негативний вплив на навколишнє середовище та допоможе зменшити залежність від традиційних видів палива. Таким чином, біогаз є перспективним waste-to-energy підходом для перетворення різних видів відходів на ефективну біоенергію. Сировина, що використовується для виробництва біогазу, в основному складається з суміші біомас. Як субстрат можуть використовуватися:

- сільськогосподарські відходи – кукурудзяний силос, трава, солома, курячий послід, гній великої рогатої худоби (ВРХ). З гною однієї корови за рік можна отримати 400–500 м³ біогазу;
- відходи харчової промисловості – пивна дробина, спиртова барда, жом після переробки цукрових буряків, відходи переробки молока, фруктові віджимки, гнилі овочі та фрукти;

- тверді побутові відходи (ТПВ) та осади стічних вод (ОСВ);
- відходи забою птахофабрик, свиноферм та скотарських підприємств.

Як правило, біомаса основними компонентами має вуглеводи, білки, жири, целюлозу і геміцелюлозу, тому вона має потенціал для використання як субстрат для виробництва біогазу. Однак склад біогазу та вихід CH_4 сильно залежать від типу вихідної сировини та методу її переробки.

Традиційно біогаз виробляється очищенням гною ВРХ та ОСВ з очисних споруд. На сьогодні більшість біогазових установок перетворюють гній ВРХ з іншими субстратами, щоб збільшити вміст органіки для збільшення виробництва біогазу. Косубстрати зазвичай включають врожайні залишки, сільськогосподарські відходи, харчові та побутові відходи. Крім того, жири забезпечують найвищий рівень вихід біогазу, проте час їх переробки високий, біодоступність – низька. З іншого боку, вуглеводи і білки швидко перетворюються на біогаз, але забезпечують відносно низькі виходи газу. Лігнін, який є основним компонентом відходів деревини, не піддається анаеробному бродінню (рис. 7.4).

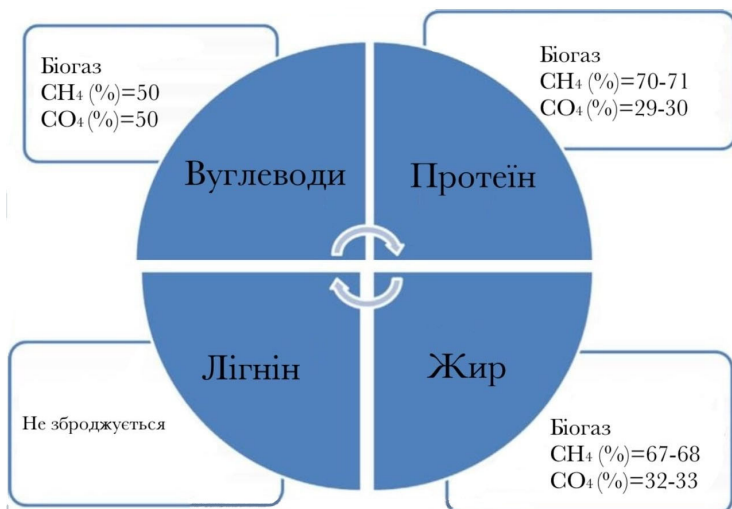


Рис. 7.4. Потенціал отримання біогазу з різних типів сировини

Гній таких тварин як корови, буйволи, коні, норки, кролі та домашня птиця протягом тривалого часу використовуються як сировина для виробництва біогазу. Використанням гною можна отримати якісний біогаз з вмістом CH_4 (50–60 %), а перепрілий гній можна використовувати як заміну добриву та знизити кількість мікробних патогенів. Крім того переробка гною вирішує проблему утилізації парникових газів, адже від вирощування ВРХ та інших тварин в атмосферу викидається в 20 разів більше парникових газів, зокрема метану, ніж викидає весь транспорт. Проте важливим недоліком гною як сировини є низький вміст сухої речовини (<10 %), що призводить до низького виходу біогазу.

Багато видів промислових відходів харчової промисловості можна успішно переробляти анаеробно (в безкисневому середовищі), наприклад, відходи фруктів і овочів, відходи сухого хліба, відходи молочних продуктів, соєве борошно, частинки рисових висівок і відходи картоплі. Отриманий дигестат – матеріал, що залишається після анаеробного бродіння біологічно розщеплюваної речовини – може виступати як цінне добриво, корисного для органічного землеробства.

ТПВ, в основному, містять відходи з господарств, папір, пакувальні матеріали, шкірки фруктів і овочів, відходи листя та харчові відходи, які становлять більшу частину органічної фракції ТПВ.

Однак основною проблемою для виробництва біогазу з ТПВ є необізнаність людей про розділення органічних і неорганічних фракцій твердих побутових відходів. По-друге, різноманітність складу ТПВ, яка пов'язана зі зміною сезонів, способу життя та харчових звичок, також є важливим фактором, який впливає на виробництво біогазу.

Виробництво біогазу з ОСВ практикується на водоочисних станціях протягом багатьох десятиліть. Основним етапом очистки стічних вод від органічних речовин є застосування так званого активного мулу. Здебільшого мул після очистки стічних вод переробляється окремо, оскільки він містить необхідні бактерії-метаногени. До мулу можна додавати інші види біомаси для спільного зброджування.

7.3.2. Виробництво біогазу

Біогаз можна отримувати в спеціальних установках, в яких відбувається анаеробне бродіння. Біогазовою установкою часто називають анаеробний реактор, що переробляє сільськогосподарські відходи або енергетичні культури. Анаеробний реактор можна завантажувати енергетичними культурами, такими як кукурудзяний силос, або біологічно роззеплюваними відходами, включаючи мул після переробки стічних вод і харчові відходи. Під час бродіння в герметичному резервуарі відходи біомаси перетворюються на метан і виробляється відновлювана енергія, яку можна використовувати для опалення, отримання електроенергії та багатьох інших процесів, які використовують будь-який варіант ДВЗ.

Біогаз, що утворюється на сміттєвих звалищах називають звалищним газом. Звалищний газ утворюється з вологих органічних відходів, що розкладаються в анаеробних умовах на звалищі. Відходи накриваються та механічно стискаються вагою матеріалу, що осідає зверху. Цей матеріал запобігає впливу кисню, таким чином дозволяючи анаеробним бактеріям розмножуватися і збільшувати свою кількість. Якщо сміттєзвалище не було спроектовано для уловлювання газу, то цей газ накопичується і повільно вивільняється в атмосферу. Звалищний газ небезпечний з трьох основних причин. Він стає вибухонебезпечним, коли він виходить зі звалища та змішується з киснем. Нижня межа вибуховості становить 5 % метану, а верхня – 15 %. Метан, що міститься в біогазі, є в 20 разів сильнішим парниковим газом, ніж вуглекислий газ. Таким чином, неконтрольований звалищний газ, який потрапляє в атмосферу, може значно сприяти наслідкам глобального потепління. Крім впливу звалищного газу на глобальне потепління леткі органічні сполуки, що містяться в звалищному газі, сприяють утворенню фотохімічного смогу.

Анаеробне зброджування є основним методом виробництва біогазу. Це серія процесів, у яких мікроорганізми розщеплюють біорозкладаний матеріал за відсутності кисню (рис. 7.5). Цей тип зброджування використовується для промислових чи побутових цілей для управління відходами та/або для вивільнення енергії. Проте обслуговування анаеробних

реакторів промислового масштабу, у поєднанні з високими капітальними витратами та низькою ефективністю процесу обмежують рівень їх промислового застосування як технології обробки саме відходів. Незважаючи на це, установки анаеробного зброджування були визнані Програмою розвитку ООН одним із найкорисніших децентралізованих джерел постачання енергії, оскільки вони менш капіталомісткі, ніж великі електростанції та місцево вирішують проблему відходів. Тиск з боку екологічного законодавства щодо методів утилізації твердих відходів у розвинутих країнах збільшив застосування анаеробного зброджування як процесу зменшення обсягів відходів і утворення корисних побічних продуктів. Анаеробне зброджування може бути використано для переробки вихідної фракції міських відходів або альтернативно в поєднанні з механічними системами сортування для переробки залишкових змішаних міських відходів. Ці споруди називають станціями механічної біологічної очистки.

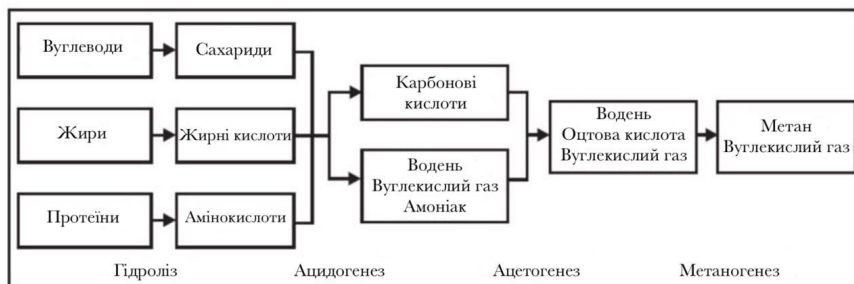


Рис. 7.5. Схема чотирьох фаз отримання біогазу анаеробним бродінням

Аеробне зброджування – це бактеріальний процес, що відбувається в присутності кисню. В аеробних умовах бактерії швидко поглинають органічні речовини і перетворюють їх на вуглекислий газ. У разі нестачі органічної речовини бактерії гинуть і використовуються як їжа іншими бактеріями. Цей етап процесу відомий як ендогенне дихання. У цій фазі відбувається відновлення твердих речовин. Оскільки аеробне зброджування відбувається набагато швидше, ніж анаеробне, капітальні витрати на аеробне зброджування нижчі. Однак експлуатаційні витрати, як правило, набагато

вищі для аеробного зброджування через витрати енергії на аерацію, необхідну для додавання кисню до процесу.

Використання технологій анаеробного зброджування може допомогти зменшити викиди парникових газів кількома ключовими способами:

- заміна викопного палива;
- зменшення або усунення енергетичного сліду заводів з оброблення відходів;
- зменшення викидів метану зі звалищ;
- витіснення хімічних добрив промислового виробництва.

Зменшення викидів парникових газів в результаті застосування анаеробного бродіння пов'язано з тим, що вуглець у біорозкладаному матеріалі є частиною вуглецевого циклу. Вуглець, що виділяється в атмосферу в результаті згорання біогазу, був спожитий рослинами у вигляді вуглекислого газу у їх життєвому циклі. Це могло статися протягом останнього десятиліття, але частіше протягом останнього вегетаційного періоду. Якщо рослини знову виростити і знову вилучивши вуглець з атмосфери, який потрапив туди в результаті спалювання біогазу, то система буде вуглецево-нейтральною. Якщо гнилі відходи розщеплюватимуться анаеробно природним, то це призведе до того, що біогаз згодом вийде в атмосферу. Оскільки метан приблизно в двадцять разів сильніший як парниковий газ, ніж вуглекислий газ, це має значні негативні наслідки для навколишнього середовища.

Процес травлення під час анаеробного зброджування починається з *гідролізу* маси відходів в присутності ферментативних бактерій, які розщеплюють органічні полімери (білки, полісахариди) до мономерів (цукри, амінокислоти, петиди) і роблять їх доступними для інших бактерій. *Ацидогенні бактерії* перетворюють цукри та амінокислоти на коротколанцюгові органічні кислоти – пропіонову, бутиратну тощо. Після цього *ацетогенні бактерії* перетворюють отримані органічні кислоти в оцтову кислоту, водень та вуглекислий газ.

У процесі метаногенезу *бактерії метаногени* утилізують проміжні продукти попередніх стадій і перетворюють їх на метан, вуглекислий газ

і воду. Саме ці компоненти складають більшу частину біогазу. Метаногенез чутливий як до високих, так і до низьких значень рН і відбувається в діапазоні рН = 6,5–8. Спрощене загальне рівняння анаеробного зброджування має наступний вигляд:



Залишок неперетравлюваного матеріалу, яким мікроби не можуть харчуватися, разом із будь-якими залишками мертвих бактерій, становить дигестатом. При чому вихід останнього не набагато менший від віги біомаси, яка подається на біогазову установку. Так, з 1 т гною великої рогатої худоби можна отримати 920 кг дигестату. При цьому дигестат багатий на макро- і мікроелементи.

Склад субстрату є основним фактором у визначенні виходу метану та швидкості виробництва метану під час зброджування біомаси. Анаероби можуть розщеплювати матеріал із різною швидкістю: від досить швидкого зброджування у випадку коротколанцюгових вуглеводнів, таких як цукри, до довготривалого перетравлювання у випадку целюлози та геміцелюлози. Анаеробні мікроорганізми не здатні розщеплювати довголанцюгові деревні молекули, такі як лігнін. Біореактори (метантенки) спочатку були розроблені для роботи з мулом стічних вод і гноєм. Однак стічні води та гній не є матеріалом з найбільшим потенціалом для анаеробного зброджування, оскільки значна частина енергії була вилучена твариною, що його виробила. Тому багато метантенків працюють зі спільним варінням двох або більше типів вихідної сировини. Наприклад, у фермерському варильному котлі, який використовує молочний гній як основну сировину, виробництво газу можна значно збільшити додаванням іншої сировини, наприклад, кукурудзяного силосу або різних органічних побічних продуктів, таких як відходи босень, жири, олії та жири із ресторанів, органічні побутові відходи тощо. Системи, що використовують лише гній, як правило, дешевші, але виробляють набагато менше енергії, ніж ті, що використовують такі культури, як кукурудза та трав'яний силос. Використовуючи до 30 % рослинного матеріалу, установка анаеробного зброджування може

збільшити вихід енергії в десять разів порівняно з системою, що використовує лише гній.

Інший аспект, який пов'язаний із вихідною сировиною, – це вміст вологи. Чим вологіший матеріал, тим зручнішим буде його транспортування стандартними. Вміст вологи в цільовій сировині також впливатиме на те, який тип системи буде застосовано для її обробки. Співвідношення вуглець:азот у вхідному матеріалі відіграє ключову роль. Це співвідношення важливе для росту бактерій. Оптимальне співвідношення C:N для «їжі» бактерій становить 20–30:1. Надлишок азоту може призвести до пригнічення бродіння аміаком.

Рівень забруднення вихідного матеріалу також є важливим фактором. Якщо вихідна сировина для метантенків містить значну кількість таких матеріалів як пластик, скло або метали, тоді необхідна попередня обробка для його використання. Якщо ці домішки не видалити, метантенки можуть бути заблоковані та працювати неефективно. Саме для цього розроблені станції механічної біологічної очистки. Чим вищий рівень попередньої обробки вимагає сировина, тим більше знадобиться обладнання а отже, проект матиме вищі капітальні витрати.

Після сортування або просіювання для видалення з вихідної сировини будь-яких фізичних забруднень, таких як метали та пластмаси, матеріал часто механічно або гідравлічно подрібнюють, щоб збільшити площу поверхні, доступну для бактерій у зброджувальних реакторах, і таким чином збільшити швидкість травлення. Мацерація (розм'якшення та подрібнення на шматки під дією рідини) твердих речовин може бути досягнута за допомогою насоса-подрібнювача.

7.3.3. Технологічні особливості процесів анаеробного зброджування

Метантенки – це герметичні пристрої для анаеробного зброджування біосировини. Іншими словами їх називають біореактори або варильні котли. Анаеробні метантенки можуть бути спроектовані та сконструйовані для роботи з різними типами технологічного процесу отримання біогазу:

- періодичним або безперервним;
- мезофільним або термофільним;
- з залученням сировини з високим або низьким вмістом твердих речовин;
- одноступінчастим або багаступінчастим процесом тощо.

Періодичний процес є найпростішою формою зброджування. Біомаса додається в реактор на початку процесу порціями і закривається на весь час процесу. Реактори періодичної дії мають проблему витoku запахів, що може стати серйозною проблемою при їх спорожненні. Проте порційне зброджування є простим і вимагає менше обладнання та нижчого рівня проектування, що робить такий процес одним з найдешевших способів отримання біогазу. У *безперервних процесах* органічну речовину постійно (безперервне повне змішування) або поетапно додають у реактор. Тут кінцеві продукти постійно або періодично видаляються, що призводить до постійного виробництва біогазу. У такому процесі можуть бути використані один або декілька варильних котлів. Приклади цієї форми анаеробного зброджування включають безперервні реактори з перемішуванням, реактори з висхідним анаеробним шаром мулу і реактори з внутрішньою циркуляцією.

Існують три типи температурних режимів, що визначаються видами бактерій метаногенів:

- психофільний режим, що відбувається за температури 10–25 °С, а психофільні бактерії є основними метаногенами;
- мезофільний режим, що оптимально відбувається за температури 30–38 °С або за температури навколишнього середовища від 20 °С до 45 °С, де мезофіли є основними мікроорганізмами, що відповідають за зброджування;
- термофільний режим, що оптимально відбувається за температури 49–57 °С та при підвищених температурах (до 70 °С), де зброджування відбувається завдяки бактеріям термофілам.

Анаеробний процес відбувається дуже повільно, займаючи в три рази більше часу, ніж нормальний мезофільний процес. Під час

експериментальної роботи в Університеті Аляски у Фербенксі 1 000-літровий метантенк, в якому використовувалися психрофіли, зібрані з «мулу замерзлого озера на Алясці», виробляв 200–300 літрів метану на день, що становить приблизно 20–30 % метану, який можна отримати в реакторі з вищою температурою.

Мезофільні бактерії в природі є більш поширеними порівняно з термофільними бактеріями. Ці бактерії також більш стійкі до змін умов навколишнього середовища, ніж термофіли. Таким чином, мезофільні системи вважаються більш стабільними, ніж термофільні системи зброджування. Однак підвищені температури сприяють росту швидкості реакції і, отже, більш швидкому отриманні газу. Робота за більш високих температур сприяє кращій стерилізації кінцевого дигестату. У деяких процесах застосовують стадію подрібнення відходів та коротку стадію попередньої обробки біомаси за високої температури та тиску (пастеризація/гігієнізація), які значно підвищують вихід біогазу на мезофільній стадії. Процес гігієнізації також застосовується для зменшення кількості патогенних мікроорганізмів у вихідній сировині. Недоліком термофільних процесів є те, що для досягнення правильних робочих температур потрібно більше теплової енергії, що збільшує собівартість продукту, незважаючи на вищий вихід біогазу.

При виборі режиму роботи метантенка слід враховувати вміст твердих речовин. За вмістом твердих речовин їх поділяють на:

- «сухі» метантенки – (твердофазні);
- «мокрі» метантенки – (рідкофазні).

Твердофазні метантенки призначені для переробки матеріалів із високим вмістом твердих речовин приблизно 25–40 %. На відміну від рідкофазних метантенків, які переробляють суспензії, що перекачуються, метантенки з високим вмістом твердих речовин (сухий субстрат, що можна штабелювати) призначені для обробки твердих субстратів без додавання води. У рідкофазній технології зброджування вологість сировини повинна бути більше 85 %, а в твердофазній – менше 85 %.

Зброджувальні системи можуть бути спроектовані з різними рівнями складності:

- одноступеневі системи;
- двоступеневі системи;
- багатоступеневі системи.

Одноступенева система зброджування – це система, в якій усі біологічні реакції відбуваються в одному закритому реакторі або резервуарі. Використання одноступеневої системи зменшує витрати на будівництво та полегшує контроль над реакціями, що відбуваються в системі. Ацидогенні бактерії, виробляючи кислоти, знижують рН в резервуарі. А метаногенні бактерії, як було зазначено раніше, діють у строго певному діапазоні рН. Тому біологічні реакції різних видів в одноступеневому реакторі можуть конкурувати між собою. Відомими одноступеневими системами є так звані «анаеробні лагуни», які являють собою схожі на ставок земляні басейни, що використовуються для обробки та тривалого зберігання гною. Тут анаеробні реакції протікають в природному анаеробному мулі, який міститься в басейні. У двоступеневій або багатоступінчастій системі бродіння відбувається в різних реакторах. Ацидогенні бактерії виробляють органічні кислоти і швидше ростуть і розмножуються, ніж метаногенні бактерії. Їм потрібен стабільний рН і температура, щоб оптимізувати свою роботу. За типових обставин гідроліз, ацетогенез і ацидогенез відбуваються в першій реакційній ємності. Перед закачуванням у метаногенний реактор органічний матеріал нагрівають до необхідної робочої температури (мезофільної або термофільної). Деякі європейські країни вимагають підвищеної термічної обробки, щоб знищити шкідливі бактерії у вхідній сировині. У цьому випадку може бути передбачена стадія пастеризації або стерилізації перед зброджуванням або між двома резервуарами зброджування. Слід зазначити, що неможливо повністю ізолювати різні фази реакції і часто в резервуарах гідролізу або ацидогенезу утворюється певна кількість біогазу.

Час перебування в реакторі залежить від кількості та типу біомаси та конфігурації системи зброджування. У разі одноступеневого

термофільного зброджування час перебування може бути близько 14 днів, що порівняно з мезофільним зброджуванням є відносно швидко. У цьому випадку дигестат, що виходить із системи, матиме темніший колір і, як правило, матиме сильніший запах. У двостадійному мезофільному зброджуванні час перебування може коливатися від 15 до 40 днів.

7.3.4. Конструктивні особливості резервуарів та біогазових установок

Реактор біогазової установки є її основною частиною, до якої висувають досить жорсткі вимоги. Найважливіші з них – це технологічні, економічні та естетичні вимоги. Біогазові установки можуть бути одно- та багатореакторні, які дозволяють вести процес бродіння безперервно та мають досить високу продуктивність (рис. 7.6). За формою реактори поділяють на: яйцеподібні, циліндричні, кулеподібні, з конусом до верху/низу чи з обох боків, у вигляді траншеї, кубічні тощо (рис. 7.7).



Рис. 7.6. Типи біогазових реакторів за конструктивними ознаками

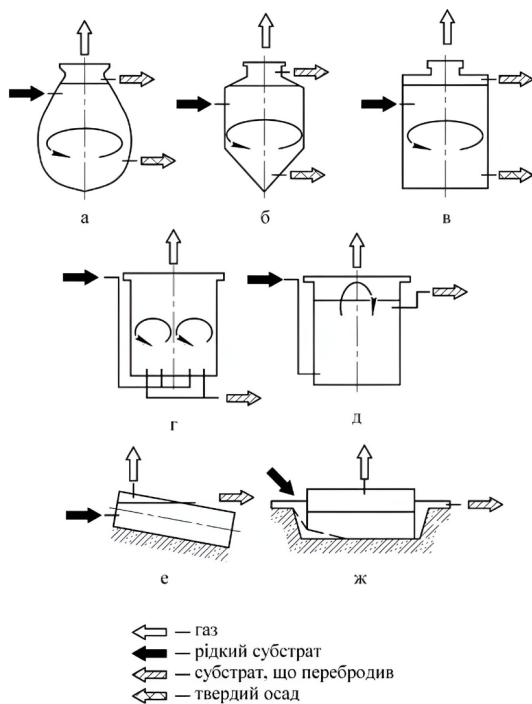


Рис. 7.7. Типи біогазових реакторів за геометричною формою

Найоптимальнішими за експлуатаційними характеристиками є яйцеподібні резервуари. Наступними за якістю та ефективністю зброджування ідуть резервуари з конусами та циліндричні резервуари. Така геометрія дозволяє знизити гідравлічний опір під час перемішування субстрату. Незважаючи на простоту у виготовленні, циліндричні резервуари мають суттєвий недолік. У них дуже важко забезпечити ефективне перемішування сировини тому слід періодично проводити видалення осаду та руйнувати плаваючу кірку, що веде за собою збільшення витрат.

Резервуари біореакторів можуть бути розміщені як вертикально так і горизонтально. У горизонтально розміщеному резервуарі субстрат перемішується повздовжно. Значного поширення набули реактори у вигляді викопаної у ґрунті траншеї, так звані траншейні біогазові установки, стінки якої сформовані за допомогою бетону (рис. 7.8).

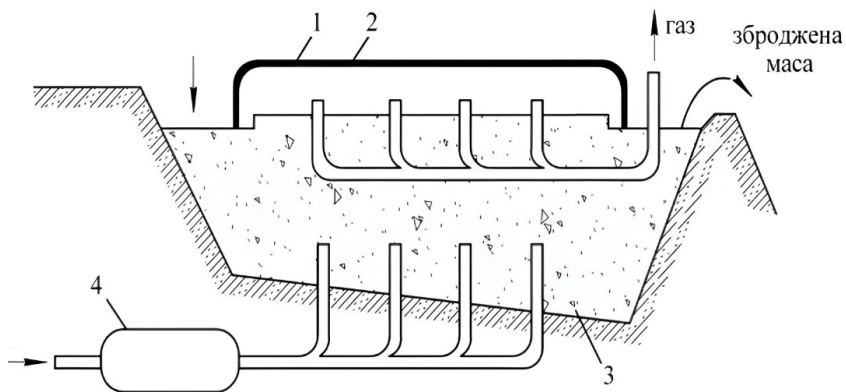


Рис. 7.8. Траншейна біогазова установка: 1 – еластичний збірник біогазу; 2 – плити із пінопласту; 3 – бродильна камера; 4 – підігрівач

7.3.5. Продукти анаеробного зброджування

У результаті анаероного зброджування утворюються три основні продукти: біогаз, дигестат і вода.

Біогаз є кінцевим продуктом життєдіяльності бактерій, які харчуються вхідною біологічно розщеплюваною сировиною (етап метаногенезу анаеробного зброджування виконується археями – мікроорганізмами, що знаходяться на гілці філогенетичного дерева життя, що абсолютно відрізняється від бактерій). Складається він переважно з метану, вуглекислого газу, невеликої кількості водню та містить сліди сірководню. Вироблений біогаз також містить водяну пару, при цьому об'єм водяної пари залежить від температури біогазу. Більша частина біогазу виробляється в середині бродіння, після того як популяція бактерій виростає. Утворення біогазу зменшується, коли гнильний матеріал вичерпується. Газ зазвичай зберігається у верхній частині метантенка в надувному газовому міхурі або витягується та зберігається поруч із установкою в газгольдері (табл. 7.9).

Таблиця 7.9. Типовий склад біогазу

Найменування компоненту	Вміст, %
Метан CH_4	50–75
Кабон (IV) оксид CO_2	25–50
Азот N_2	0–10
Водень H_2	0–1
Сірководень H_2S	0–3
Кисень O_2	0–2

Метан з біогазу можна спалювати для виробництва тепла та електроенергії, як правило, за допомогою поршневого двигуна або мікротурбіни, часто в когенераційних установках, де вироблена електроенергія та відпрацьоване тепло використовуються для обігріву метантенків або опалення будівель. Надлишок електроенергії можна продати постачальникам або віддати в місцеву електромережу. Електроенергія, вироблена анаеробними реакторами, вважається відновлюваною енергією і може залучати субсидії. Біогаз не сприяє збільшенню концентрації вуглекислого газу в атмосфері, оскільки газ не викидається безпосередньо в атмосферу, а вуглекислий газ надходить з органічного джерела з коротким вуглецевим циклом.

Склад біогазу змінюється в залежності від типу процесу анаеробного зброджування. Звалищний газ зазвичай має концентрацію метану близько 50 %. Передові технології обробки відходів можуть виробляти біогаз з вмістом CH_4 55–75 % або вище за допомогою методів очищення на місці. Вироблений біогаз також містить водяну пару. У деяких випадках біогаз містить силосани. Ці силосани утворюються в результаті анаеробного розкладання матеріалів, що зазвичай містяться в милі та миючих засобах. Під час згорання біогазу, що містить силосани, вивільняється кремній, який може сполучатися з вільним киснем або різними компонентами біогазу. Утворюються відкладення, що містять переважно кремнезем SiO_2 або силікати Si_xO_y , а також можуть містити кальцій, сірку, цинк, фосфор. Такі білі мінеральні відкладення товщиною кілька міліметрів можуть накопичуватися на поверхні реактора і повинні бути видалені хімічним або механічним способом.

Біогаз може потребувати обробки або «скрубера» для його очищення перед використанням як палива. Сірководень є токсичним продуктом, що утворюється з сульфатів у вихідній сировині та вивільняється у вигляді слідів у біогазі. Більшість національні природоохоронних агентств встановлюють суворі обмеження вмісту сірководню в газах. Тому, якщо вміст сірководню в газі високий, для його видалення знадобиться додаткове обладнання. Очишту біогазу ведуть переважно амінами, протевідомий і альтернативний метод, який полягає в додаванні ферум (II) хлориду FeCl_2 до біореакторів, щоб пригнічувати утворення сірководню. Леткі силосани також можуть забруднювати біогаз. Такі сполуки часто зустрічаються в побутових відходах і стічних водах. В установках для зброджування, які приймають ці матеріали як компонент вихідної сировини, низькомолекулярні силосани випаровуються в біогаз. Коли цей газ спалюється в газовому двигуні, турбіні чи котлі, силосани перетворюються на діоксид кремнію (SiO_2), який відкладається всередині машини, що в свою чергу зменшує термін експлуатації обладнання. У даний час доступні практичні та економічно ефективні технології видалення силосанів та інших забруднень біогазу. У деяких випадках доцільно використовувати додаткову обробку сировини на місці. Також з біогазу може бути отриманий біометан для того, щоб використовувати його як паливо для транспортних засобів або вводити безпосередньо до газопроводу.

Дигестат – це тверді залишки початкової біосировини, які бактерії не можуть перетравити. Він також складається з мінералізованих залишків мертвих бактерій з середини метантенків. Дигестат може бути трьох форм: волокнистий, рідкий або у вигляді комбінація двох фракцій на основі мулу. У двоступеневих системах різні форми дигестату надходять із різних резервуарів. В одностадійних системах зброджування дві фракції об'єднані та, за бажанням, можуть бути розділені шляхом подальшої обробки. Ацидогенний дигестат (волокнистий) є стабільним органічним матеріалом, що складається переважно з лігніну та целюлози, а також із різноманітних мінеральних компонентів у матриці мертвих бактеріальних клітин. Також може бути присутнім пластик. Матеріал нагадує домашній компост і може

використовуватися як компост або для виготовлення низькоякісних будівельних виробів, таких як ДВП. Твердий дигестат також може бути використаний як сировина для виробництва етанолу. Метаногенний дигестат (рідкий) багатий поживними речовинами і може використовуватися як добриво залежно від якості матеріалу, що піддається зброджуванню. Проте слід оцінити рівень потенційно токсичних елементів (ПТЕ). Їх кількість залежить від якості вихідної сировини. У випадку використання більш чистих і розділених біорозкладаних відходів рівень ПТЕ буде низькими. Але під час використання промислових відходів рівень ПТЕ може бути набагато вищими.

Дигестат зазвичай містить як лігнін, який не може розщеплюватися анаеробними мікроорганізмами. Також дигестат може містити аміак, який є фітотоксичним і перешкоджатиме росту рослин, якщо дигестат використовувати як матеріал для підживлення ґрунту. З цих двох причин після зброджування можна застосувати стадію дозрівання або компостування. Лігнін та інші матеріали доступні для розкладання аеробними мікроорганізмами, такими як гриби. Під час цього дозрівання аміак розщеплюється на нітрати, що покращує родючість матеріалу та робить його більш придатним для покращення ґрунту. Компостування зазвичай використовуються в технологіях сухого анаеробного зброджування.

Стічні води, що виходять із установки анаеробного зброджування, зазвичай мають підвищені рівні біохімічного споживання кисню (БСК) і хімічного споживання кисню (ХСК). Ці показники характеризують рівень забруднення в основному органічними речовинами. Частину ХСК називають «жорстким ХСК», що означає, що анаеробні бактерії не можуть перетворити ці складники на біогаз. Таким чином, часто потрібна подальша очистка стічних вод з біогазової установки. Ця обробка, як правило, є стадією окиснення, на якій повітря пропускають через стоки в реакторах періодичної дії або установці зворотного осмосу.

І в аеробних, і в анаеробних системах мікроорганізмів, що ростуть і розмножуються в них, потрібне джерело елементарного кисню, щоб

вижити. В анаеробній системі відсутній газоподібний кисень. В анаеробному варильному котлі газоподібний кисень не може потрапити в систему через герметичність резервуарів. Анаероби отримують кисень не з навколишнього повітря, а з інших джерел. Джерелом кисню для цих мікроорганізмів може бути сам органічний матеріал або неорганічні оксиди, якщо. Коли джерелом кисню в анаеробній системі є сам органічний матеріал, тоді проміжними продуктами є переважно спирти, альдегіди, органічні кислоти та вуглекислий газ. У присутності спеціальних метаногенів проміжні продукти перетворюються на кінцеві продукти – метан та вуглекислий газ зі слідами сірководню. В аеробній системі, такій як компостування, мікроорганізми отримують доступ до вільного газоподібного кисню безпосередньо з навколишнього середовища. Кінцевими продуктами аеробного процесу є насамперед вуглекислий газ і вода, що є стабільними окисненими формами вуглецю та водню. Якщо біорозкладаний вихідний матеріал містить азот, фосфор і сірку, то кінцеві продукти також можуть містити їх окиснені форми – нітрат, фосфат і сульфат. В аеробній системі більша частина енергії вихідного матеріалу вивільняється у вигляді тепла шляхом його окиснення до вуглекислого газу та води. Системи компостування зазвичай включають такі організми, як гриби, що здатні розщеплювати лігнін і целюлозу більшою мірою, ніж анаеробні бактерії. Завдяки цьому факту після анаеробного зброджування можна компостувати анаеробний дигестат, що дозволяє подальше зменшення об'єму та стабілізацію. Якщо розглядати загальний енергетичний і вуглецевий баланс системи, анаеробне зброджування ефективніше основної альтернативи, компостування. Ефективним є застосування технології, що поєднує ці два процеси і дозволяє використовувати і біогаз і дигестат після компостування.

Загально відомим є використання біогазу для генерації електроенергії на ТЕЦ, проте біогаз, що було очищено до біометану видаленням H_2S , вологи та CO_2 , можна використовувати як транспортне паливо. Оскільки виробництво такого палива зазвичай перевищує попит на місці, біометан необхідно зберігати або транспортувати до місць зберігання. Переважно його зберігають у стисненому або зрідженому вигляді.

Найдешевшими та найпростішими у використанні системами зберігання для застосування на фермах є системи низького тиску, так звані газгольдери, що, зазвичай використовуються для проміжного зберігання біогазу чи біометану на місці. Біометан також можна подавати в газотранспортну систему, оскільки він не містить сірководню та карбон (IV) оксиду, що спричиняють корозію газотранспортних магістралей.

Завдання для самостійної роботи

1. *Охарактеризуйте біогаз, його склад та особливості застосування.*
2. *Які вам відомі види сировини для виробництва біогазу?*
3. *Опишіть процес зброджування та його типи.*
4. *Наведіть основні вимоги до сировини для анаеробного зброджування.*
5. *Які вам відомі етапи анаеробного зброджування?*
6. *Опишіть технологічні особливості анаеробного зброджування.*
7. *Охарактеризуйте метантенки та їх різновиди за режимом роботи.*
8. *Опишіть періодичний та безперервний процес зброджування.*
9. *За яких температурних режимів відбувається процес анаеробного зброджування?*
10. *У чому полягають конструктивні особливості резервуарів та газових установок?*
11. *Наведіть основні продукти анаеробного зброджування.*
12. *Наведіть визначення поняттю «дигестат». Які його різновиди вам відомі?*
13. *Охарактеризуйте процес аеробного зброджування.*
14. *Які основні відмінності між аеробним та анаеробним зброджуванням?*
15. *Опишіть перспективи застосування біогазу та способи його зберігання.*

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бойченко С.В. Альтернативні енергоресурси. Вступ до спеціальності: навч. посіб. / С.В. Бойченко, А.В. Яковлева, О.О. Вовк, та ін. – Київ: НАУ, 2021. – 397 с.
2. Бойченко С. Моторні палива: властивості та якість: підручник / С. Бойченко, А. Пушак, П. Топільницький, К. Лейда. – Київ: Видавництво «Центр учбової літератури», 2017. – 324 с.
3. Бойченко С.В. Рациональное использование углеводневых топлив / С.В. Бойченко. – Київ: Національний авіаційний ун-т, 2001. – 216 с.
4. Boichenko S.V. Fundamentals of Chemmotology: manual / S.V. Boichenko, A.V. Yakovlieva, O.O. Vovk, et.al. – Kyiv: National Aviation University, 2019. – 296 p.
5. Мітков Б.В. Альтернативні палива для транспортних засобів / Б.В. Мітков, В.Б. Мітков, О.В. Шульга // Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету. – 2011. – Вип. 1. – Т. 3. – С. 137–145. <http://elar.tsatu.edu.ua/handle/123456789/313>.
6. Климчук О.В. Розвиток та регулювання конкурентоспроможного виробництва біопалив: монографія / О.В. Климчук. – Вінниця: ФОП Рогальська І.О., 2017. – 372 с.
7. Кравець А.М. Альтернативні види палива для двигунів внутрішнього згорання: конспект лекцій / А.М. Кравець. – Харків: УкрДАЗТ, 2010. – 29 с.
8. Калетнік Г.М. Організація і економіка використання біоресурсів: підручник / Г.М. Калетнік, О.П. Скорук, Д.М. Токарчук. – Вінниця: ВНАУ, 2018. – 297 с.
9. Бойченко С.В. Компаундування бензину А-92 з етиловим спиртом кавітаційним методом / С.В. Бойченко, В.Г. Ланецький, Л.М. Черняк, та ін. // Наукоємні технології. – 2016. – № 4 (32). – С. 420–424.
10. Григоров А.Б. Зберігання нафти та нафтопродуктів в умовах нафтобазю / А.Б. Григоров. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2022. – 184 с.

11. Григоров А.Б. Про технологічну переробку використаної поліетиленової тари / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Тези доповіді на XXI міжнародної науково практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2013. – С. 290.

12. Григоров А.Б. Адсорбционная очистка дизельных топлив от серосодержащих соединений / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2014. – № 1(119). – С. 47–51.

13. Григоров А.Б. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко // Вісник НТУ «ХП». – 2020. – № 1. – С. 18–23.

14. Луцяк В.В. Маркетинговий потенціал інновацій у олійно-жировому підкомплексі: стан ринку, створення вартості, конкурентоспроможність / В.В. Луцяк, Л.М. Пронько, К.В. Мазур, Т.В. Колесник. – Вінниця: ВНАУ, 2020. – 221 с.

15. Мітков В.Б. Використання альтернативних палив для ДВЗ – важливий шлях до зниження забруднення навколишнього середовища / В.Б. Мітков, О.В. Бойко // Вісник Придніпровської академії будівництва та архітектури. – 2012. – С. 213–216.

16. Кириченко В.І. Якісні біоматеріали з технічних олій: стан і перспективи переробки / В.І. Кириченко, В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик // Хімічна промисловість України. 2008. – № 3. – С. 9–18.

17. Кириченко В.І. Сучасні паливно-мастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч.1. Паливні матеріали: Монографія / В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, С.В. Бойченко. – Івано-Франківськ: Вид. Супруг В.П., 2016. – 208 с.

18. Кириченко В.І. Сучасні паливномастильні матеріали: стан та поступ розвитку. Ч.2. Мастильні матеріали: Монографія / В.І. Кириченко, Г.О. Сіренко, С.В. Бойченко. – Івано-Франківськ: Вид. Супруг В.П., 2017. – 288 с.

19. Коломієць Т.М. Полімерні відходи: проблеми накопичення та вторинної переробки / Т.М. Коломієць, Т.А. Караваєв, Т.Г. Глушкова //

Вісник Львівського торговельно-економічного університету. – 2021. – № 26. – С. 86–94.

20. Бойченко С.В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. / С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, В.Ф. Новикова, та ін. – Київ: НАУ, 2012. – 316 с.

21. Півняк Г.Г. Альтернативна енергетика в Україні: монографія / Г.Г. Півняк, Ф.П. Шкрабець. – Дніпропетровськ: Нац. гірн. ун-т. Д.: НГУ, 2013. – 109 с.

22. Бик М.В. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування: підручник / М.В. Бик, О.І. Букет, Г.С. Васильєв. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 318 с.

23. Мітков Б.В. Вплив якості палива пропонуємого на АЗС України на роботу двигунів внутрішнього згорання / Б.В. Мітков, Є.І. Ігнат'єв, Ю.Ю. Лиса // Науковий вісник ТДАТУ. – 2012. – Вип. 3. – Том 1. – С. 40–50.

24. Міщенко В.С. Удосконалення системи управління відходами в Україні в контексті європейського досвіду / В.С. Міщенко, Г.П. Виговська, Ю.М. Маковецька, Т.Л. Омеляненко. – Київ: «Лазурит-Поліграф», 2012. – 120 с.

25. Михайлова Є.О. Ефективні механізми поводження з твердими побутовими відходами в Україні / Є.О. Михайлова, Г.М. Панчева, Г.М. Резніченко // Комунальне господарство міст. – 2019. – Т. 5. – Вип. 151. – С. 37–44.

26. Моніторинг ситуації у соціальній сфері в Україні за травень 2013 року [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.hiv.org.ua/UserFiles/новини/2013/М_2012_2007.pdf – назва з екрану.

27. Яцюк Л.А. Основи проектування хімічних виробництв: навч. посіб. / Л.А. Яцюк, О.І. Букет, Г.С. Васильєв. – Київ: КПІ, 2017. – 72 с.

28. Лозовський А.П. Основи технологічного проектування промислових підприємств переробних галузей: навч. посіб. / А.П. Лозовський, О.М. Іванов, Т.В. Самойленко. – Суми: Ун-т. кн., 2014. – 319 с.

29. Ситар В.І. Промислова екологія при виробництві та переробці полімерних матеріалів / В.І. Ситар, М.В. Бурмістр, О.С. Кабат. – Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2012. – 117 с.

30. Скоробагатько Т.М. Пожежна небезпека дизельного палива та проблемні питання його гасіння / Т.М. Скоробагатько, Д.Г. Білкун, В.О. Боровиков // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2009. – № 2 (20). – С. 52–56.

31. Скоробагатько Т.М. Дослідження параметрів горіння біодизельного палива та його сумішей з дизельним паливом / Т.М. Скоробагатько, С.Ю. Огурцов, І.Г. Стилик, В.С. Бенедюк // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2015. – № 2 (32). – С. 95–100.

32. Сидоренко Ю.В. Теорія ймовірностей. Випадкові величини: навч. посіб. / Ю.В. Сидоренко. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 33 с.

33. Гіроль М.М. Технологія водовідведення промислових підприємств: навчальний посібник / М.М. Гіроль, А.М. Гіроль. – Рівне: НУВГП, 2013. – 625 с.

34. Степова О.В. Технології захисту водного середовища : навч.-метод. посіб. / О.В. Степова, Г.Г. Трохименко. – Полтава: НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», – Миколаїв: Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. 2022. – 306 с.

35. Петрук В.Г. Управління та поводження з відходами. Частина 4. Технології переробки твердих побутових відходів: навч. посіб. / В.Г. Петрук, І.В. Васильківський, В.А. Іщенко, Р.В.Петрук. – Вінниця: ВНТУ, 2016. – 233 с.

36. Шилович Т.Б. Утилізація упакувань: навч. посіб. / Т.Б. Шилович. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 51 с.

37. Федоренко Д.С. Заходи щодо зниження вибухо-пожежної та пожежної небезпеки підприємства з виробництва біодизельного палива / Д.С. Федоренко, А.І. Березовський, Т.М. Скоробагатько, М.В. Білошицький // Вісник ЧДТУ. – 2014. – № 4. – С. 118–123.

38. Сіренко Г.О. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: монографічний підручник / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, І.В. Сулима. – Івано-Франківськ, 2017 – 508 с.

39. Филипчук А.Н. Высокотемпературная коррозия при сжигании водомазутной эмульсии / А.Н. Филипчук // Інженерні науки. – 2016. – № 1 (14). – С. 262–273.

40. Харченко Т. Удосконалення системи переробки твердих побутових відходів в Україні / Т. Харченко, Ю. Сагайдак // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – 2014. – № 12 (165). – С. 41–46.

41. Шевченко К.В. Перспективи отримання компонентів палив з полімерної сировини / К.В. Шевченко, А.Б. Григоров // Майбутній науковець – 2020: матеріали всеукр. наук.-практ. конф. з міжнар. участю. (4 грудня 2020 р.) м. Сєвєродонецьк / укладач В. Ю. Тарасов, Сєвєродонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля. – 2020. – 338 с. (С. 170–171).

42. Шевченко К.В. Займистість вуглеводневих фракцій, отриманих деструкцією полімерної сировини / К.В. Шевченко, А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2021. – № 1 (5). – С. 51–55.

43. Шевченко К.В. Метод визначення корозійної активності палива у динамічних / К.В. Шевченко, А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції (15–16 квітня 2021 р.). – С. 88–89.

44. Шевченко О.Б. Властивості сумішевих дизельних палив / О.Б. Шевченко // Наукоємні технології. – 2013. – № 1 (17). – С. 50–52

45. Adepoju T.F. An application of non-edible oils, bio-base catalyst, and process optimization as an economical route for a hybridized oil biodiesel synthesis / T.F. Adepoju, V.I. Etim, R.I. Uzono et al. // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2022. – 6 (100231). – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100231>.

46. Agarwal A.K. Effect of fuel injection timing and pressure on combustion, emissions and performance characteristics of a single cylinder diesel engine / A.K. Agarwal, D.K. Srivastava, A. Dhar, et. al. // Fuel. – 2013. – Vol. 111. – P. 374–383.

47. Achinas S. A technological outlook of biokerosene production / S. Achinas, S. Margry, G.J.W. Euverink // In Applied biotechnology reviews, sustainable biofuels. – 2021. – P. 225–246. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820297-5.00011-6>
48. Ahmad K. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products / K. Ahmad et al. // Int J Green Energy. – 2014. – № 12. – P. 663–671.
49. Al-Salem S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review / S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens // Waste Management. – 2009. – № 29. – P. 2625–43.
50. Andrew O. et al. Conversion of low density polyethylene into fuel through co-processing with vacuum gas oil in a fluid catalytic cracking riser reactor / O. Andrew et al // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 113. – P. 130–140.
51. Bann S.J. The costs of production of alternative jet fuel: A harmonized stochastic assessment / S.J. Bann, R. Malina, M.D. Staples et. al. // Bioresource Technology. – 2017. – No. 227. – P. 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.032>
52. Begum S. An investigation on thermo chemical conversions of solid waste for energy recovery / S. Begum, M.G. Rasul, D. Akbar // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2012. – No. 62. – P. 624–30.
53. Boichenko S. Energy efficient renewable feedstock for alternative motor fuels production: Solutions for Ukraine / S. Boichenko, A. Yakovlieva // In V. Babak, V. Isaienko, & A. Zaporozhets (Eds.), Systems, decision and control in energy I. 2020, Springer. P. 247–259. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48583-2_16
54. Boichenko, S. Evolution of the Quality of Jet Fuels: Ukrainian Comparative Review from Traditional to Sustainable Aviation Fuels / S. Boichenko, I. Shkilniuk, A. Iakovlieva // In: Boichenko, S., Zaporozhets, A., Shkilniuk, I., Yakovlieva, A. (eds) Modern Technologies in Energy and Transport II. Studies in Systems, Decision and Control, 2024. – Vol. 574. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-76650-3_13.

55. Ribun, V. Analysis of Conventional and Nonconventional GTL Technologies: Benefits and Drawbacks / V. Ribun, S. Boichenko, H. Kuzhewski, P. Wos // In: Boichenko, S., Zaporozhets, A., Yakovlieva, A., Shkilniuk, I. (eds) Modern Technologies in Energy and Transport. Studies in Systems, Decision and Control, 2024. – Vol. 510. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-44351-0_14.

56. Yakovlieva A. Experimental study of physical-chemical properties of advanced alcohol-to-jet fuels / A. Yakovlieva, S. Boichenko, V. Boshkov, et. al. // Aviation. – No. 27 (1). – P. 1–13. <https://doi.org/10.3846/aviation.2023.18564>.

57. Ribun V. Effect of Diethyl Ether Addition on the Properties of Gasoline-Ethanol Blends / V. Ribun et al. // In: Zaporozhets, A. (eds) Systems, Decision and Control in Energy IV. Studies in Systems, Decision and Control, 2023. – Vol. 454. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22464-5_19.

58. Boichenko, S., Synthesis of Camelina oil ethyl esters as components of jet fuels / S. Boichenko, S. Zubenko, S. Konovalov, A. Yakovlieva // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2020. – 1 (6 (103)). – P. 42–49. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.196947>.

59. Yakovlieva A. Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine / A. Yakovlieva, S. Boichenko // In: Babak, V., Isaienko, V., Zaporozhets, A. (eds) Systems, Decision and Control in Energy I. Studies in Systems, Decision and Control, 2020. – Vol. 298. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48583-2_16.

60. Boichenko, S. Properties of Components of Renewable Motor Fuel Based on Plant Oils and Assessment of Their Compatibility with Traditional Fuels / S. Boichenko, A. Yakovlieva, S. Zubenko, et. al. // Energies. – Vol. 17 (24). – 6390. <https://doi.org/10.3390/en17246390>.

61. Yakovlieva A.V. Modification Of Jet Fuels Composition With Renewable Bio-Additives / A.V. Yakovlieva, S.V. Boichenko, K. Lejda, O.O. Vovk. – Kyiv: NAU, 2019. – 206 p.

62. Shkilniuk I. Biological Risk of Aviation Fuel Supply / I. Shkilniuk, S. Boichenko // In: Babak, V., Isaienko, V., Zaporozhets, A. (eds) Systems,

Decision and Control in Energy I. Studies in Systems, Decision and Control, 2020. – Vol. 298. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48583-2_12.

63. Kondakova O. Environmentally Clean Reformulated Aviation Gasoline / O. Kondakova, S. Boichenko // In: Karakoç, T., Colpan, C., Şöhret, Y. (eds) *Advances in Sustainable Aviation*. 2018. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67134-5_1.

64. Carlucci C. An Overview on the Production of Biodiesel Enabled by Continuous Flow Methodologies / C. Carlucci // *Catalysts*. – 2022. – No. 12 (717). – P. 1–31. <https://doi.org/10.3390/catal12070717>

65. De R. Multi-objective optimization of integrated biodiesel production and separation system / R. De, S. Bhartiya, Y. Shastri // *Fuel*. – 2019. – No. 243. – P. 519–532. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.132>

66. De Paola M.G. Small-Scale Biodiesel Production Plants – An Overview / M.G. De Paola, I. Mazza, R. Paletta, et al. // *Energies*. – 2021. – No. 14 (1901). – P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/en14071901>

67. Dessens, O. Aviation and climate change / O. Dessens, M.O. Kohler, H.L. Rogers, et. al. // *Transport Policy*. – 2014. – No. 34. – P. 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2014.02.014>

68. El-Araby R. Bio-aviation fuel via catalytic hydrocracking of waste cooking oils / R. El-Araby, E. Abdelkader, G. El Diwani, S.I. Hawash // *Bulletin of the National Research Center*, 2020. – 44. – P. 177. <https://doi.org/10.1186/s42269-020-00425-6>

69. Grigorov A. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / A. Grigorov, A. Mardupenko, I. Sinkevich, A. Tulskeya, O. Zelenskyi // *Petroleum & Coal journal*. – 2018. – Vol. 60. – Iss. 6. – P. 1149–1153.

70. Gul M. Methods for Biodiesel Production / M. Gul, M.A. Mujtaba, H.H. Masjuki, et al. // In: Inamuddin, Mohd I.A., Rajender B., Mashallah R., editors. *Biodiesel Technology and Applications*. USA: Scrivener publishing, 2021. – P. 267–284. <https://doi.org/10.1002/9781119724957.ch17>

71. Hazrat M.A. Utilization of polymer wastes as transport fuel resources a recent development / M.A. Hazrat et al. // *Energy Procedia*. – 2014. – No. 61. – p. 1681 – 1685.
72. Hero E. Production of Fuels From HDPE and LDPE Plastic Waste via Pyrolysis Methods / E. Hero, I. Widayat, S. Saptadi // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – P. 125. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/2019125>.
73. Hoekmana K. Review of biodiesel composition, properties, and specifications / K. Hoekmana, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – No. 6. – P. 143–169.
74. Ickes A.M. Effect of fuel cetane number on a premixed diesel combustion mode / A.M. Ickes, S.V. Bohac, D.N. Assanis // *International Journal of Engine Research*. – 2009. – No. 10 (4). – P. 251–263.
75. *Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions*. IMechE, London, 2013. – 256 p.
76. Kassargy C. Gasoline and Diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite / C. Kassargy et al. // *Fuel*. – 2018. – No. 224. – P. 764–773.
77. Kolhe N.S. Production and purification of biodiesel produced from used frying oil using hydrodynamic cavitation / N.S. Kolhe, A.R. Gupta, V.K. Rathod // *Resource-Efficient Technologies*. – 2017. – No. 3 (2). – P. 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.04.008>
78. Kumar S. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis / S. Kumar, R.K. Singh, J. Braz // *Chemical Engineering*. – 2011. – No. 28. – P. 659–667.
79. Lee R.A. From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity / R.A. Lee, J.-M. Lavoie // *Animal Frontiers*. – 2013. – Vol. 3. – Iss. 2. – P. 6–11. <https://doi.org/10.2527/af.2013-0010>
80. Miandad R. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries / R. Miandad, M. Rehan, M.A. Barakat, et.al. // *Frontiers in Energy Research*. – 2019. – No. 7. – P. 27. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00027>

81. Murthy K. Plastic waste conversion to fuel: a review on pyrolysis process and influence of operating parameters / R. Murthy, R. J. Shetty, K. Shiva // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2020. – No. 45(4). – P. 11904–11924. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1818892>

82. Olagunju O.A. Production and Optimization of Biodiesel in a Membrane Reactor, Using a Solid Base Catalyst / O.A. Olagunju, P. Musonge, S. Kiambi // *L. Membranes*. – 2022. – No. 12 (674). – P. 1–15. <https://doi.org/10.3390/membranes12070674>

83. Rachmadena D. Conversion of Polypropylene Plastic Waste Into Liquid Fuel with Catalytic Cracking Process Using Al_2O_3 as Catalyst / D. Rachmadena, M. Faizal, M. Said // *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. – 2018. – Vol. 8. – No. 3. – P. 694–700.

84. Ratnasari D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils / D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 124. – P. 631–637.

85. Sarker M. Alternative diesel grade fuel transformed from polypropylene (PP) municipal waste plastic using thermal cracking with fractional column distillation / M. Sarker, M. M. Mamunor, M. Sadikur Rahman, M. Molla // *Energy and power engineering*. – 2012. – Vol. 4. – P. 165–172.

86. Sarsekeyeva F.K. Vozmozhnosti ispolzovaniya termalnykh i mineralnykh istochnikov Respubliki Kazakhstan kak sredy dlya kultivirovaniya mikrovdorosley – produtsentov biodizelya / F.K. Sarsekeyeva, K. Bolatkhani, E.S. Saparkhan, et.al. // *Ekologiya seriyasy*. – 2022. – No. 2 (71). – P. 34–43. <https://doi.org/10.26577/EJE.2022.v71.i2.04>

87. Seber G. Environmental and economic assessment of producing hydroprocessed jet and diesel fuel from waste oils and tallow / G. Seber, R. Malina, M.N. Pearlson, et.al. // *Biomass and Bioenergy*. – 2014. – No. 67. – 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.024>.

88. Shevchenko K. Technology for producing components of technological and boiler fuels from polymer raw / K. Shevchenko, A. Grigorov,

V. Ponomarenko, et.al. // Petroleum & Coal journal. – 2021. – Vol. 63. – Iss. 3. – P. 34–40.

89. Rand S.J. Significance of Tests for Petroleum Products (Astm Manual Series) / S.J. Rand, W. Allen, 9th Edition, Verstyft–ASTM International. – 2018. – 402 p.

90. Singha B. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition / B. Singha, J. Korsta, Y.C. Sharma // A Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – Vol. 16. – Iss. 5. – P. 3401–3408.

91. Sharma B.K. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags / B.K. Sharma, B.R. Moserb, K.E. Vermillionb // Fuel Processing Technology. – 2014. – Vol. 122. – P. 79–90.

92. Syamsiro M. Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors / M. Syamsiro et al. // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 47. – P. 180–188.

93. Pi-qiang T. Effects of fuel properties on exhaust emissions from diesel engines / T. Pi-qiang, Z. Jian-yong, H. Zhi-yuan, et al. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2013. – Vol. 41. – Iss. 3. – P. 347–355.

94. Thahir R. Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column / R. Thahir et al. // Energy Reports. – 2019. – Vol. 5. – P. 70–77.

95. Wormslev E. Sustainable fuels for aviation: an analysis of Danish achievements and opportunities / E. Wormslev, C. Tang, C. Eriksen. Danish Transport Authority, Denmark. – 2017. – 148 p.

96. Zannis T.C. Diesel Critical Review of Conventional Fuel Composition and Properties on Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions / T.C. Zannis, R. Papagiannakis, E.A. Yfantis, Y. Levendis // In: Fuels: Characteristics, Performance and Environmental Impacts: Nova Publishers. – 2013. – 94 p.

97. Zhuk H.V. Perspektyvy vyrobnytstva alternatyvnoho avtomobilnoho palyva v Ukraini / H.V. Zhuk // Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr. – 2022. – No. 8. – P. 19–24. <https://doi.org/10.15407/visn2022.08.019>

98. Ziółkowska M., Wardzińska D. Corrosiveness of fuels during storage processes [electronic resource]. Intech Open. – 2018. – Access mode: <https://www.intechopen.com/books/storage-stability-of-fuels/corrosiveness-of-fuels-during-storage-processes>

ДОДАТОК А

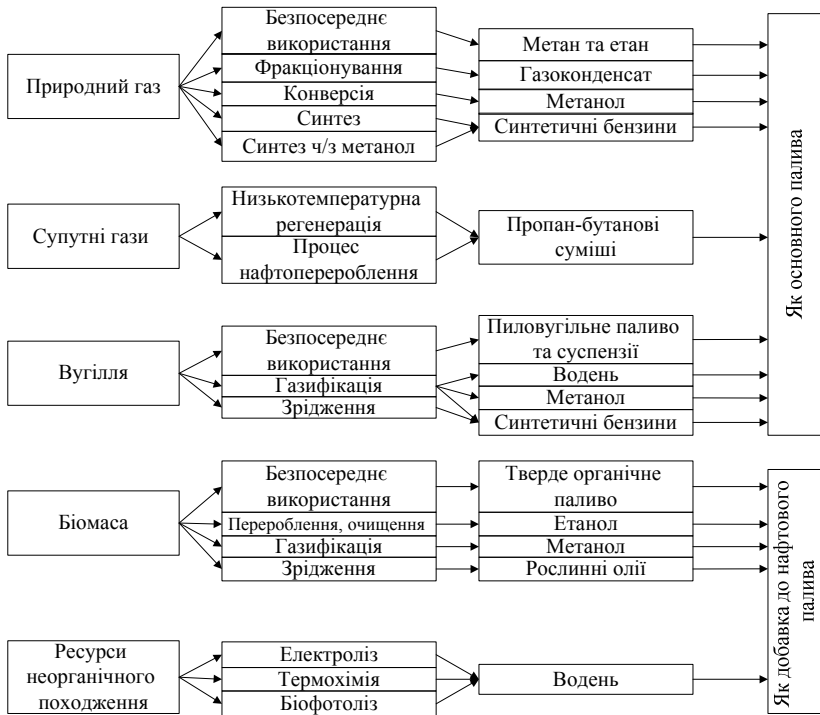


Рис. А.1. Систематизація альтернативних моторних палив за 4 ознаками

ДОДАТОК Б



Рис. Б.1. Систематизація сировинних ресурсів для виробництва традиційних і альтернативних моторних палив

ДОДАТОК В

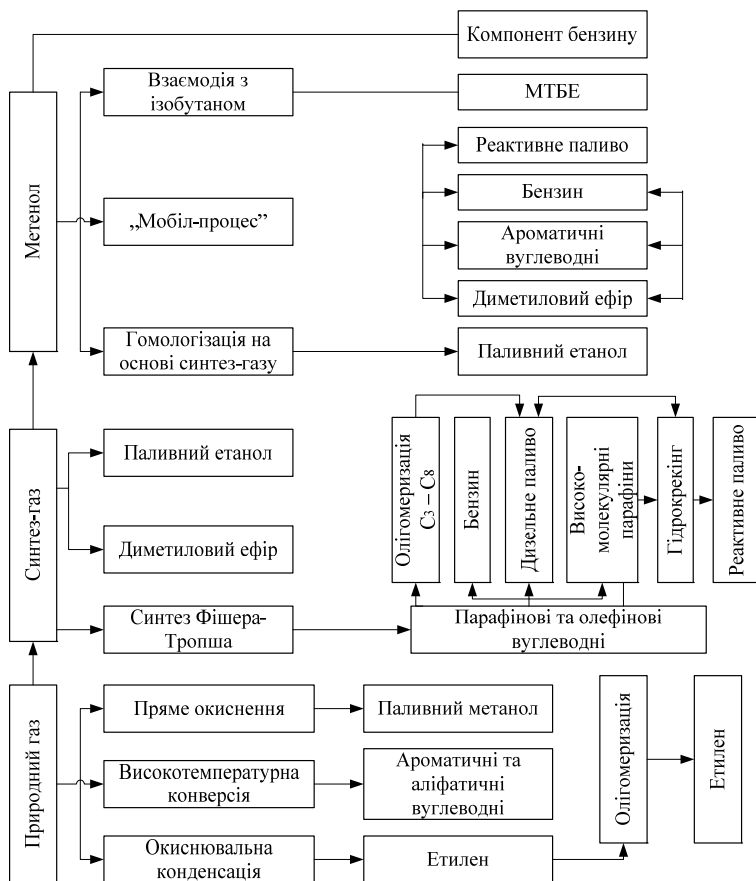


Рис. В.1. Загальна схема отримання синтетичних моторних палив та їх компонентів з природного газу

ДОДАТОК Г

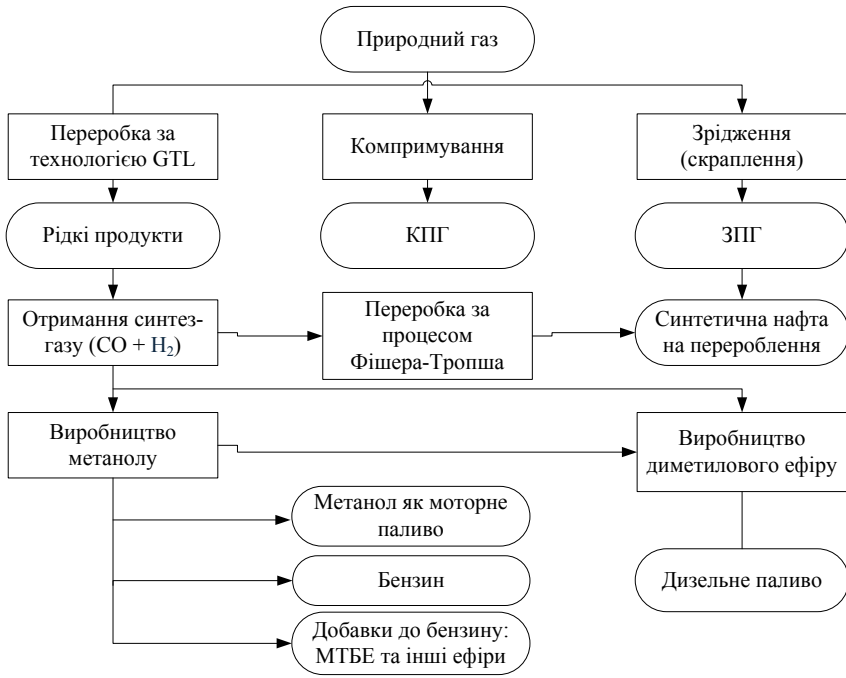


Рис. Г.1. Схема перероблення природного газу в АМП

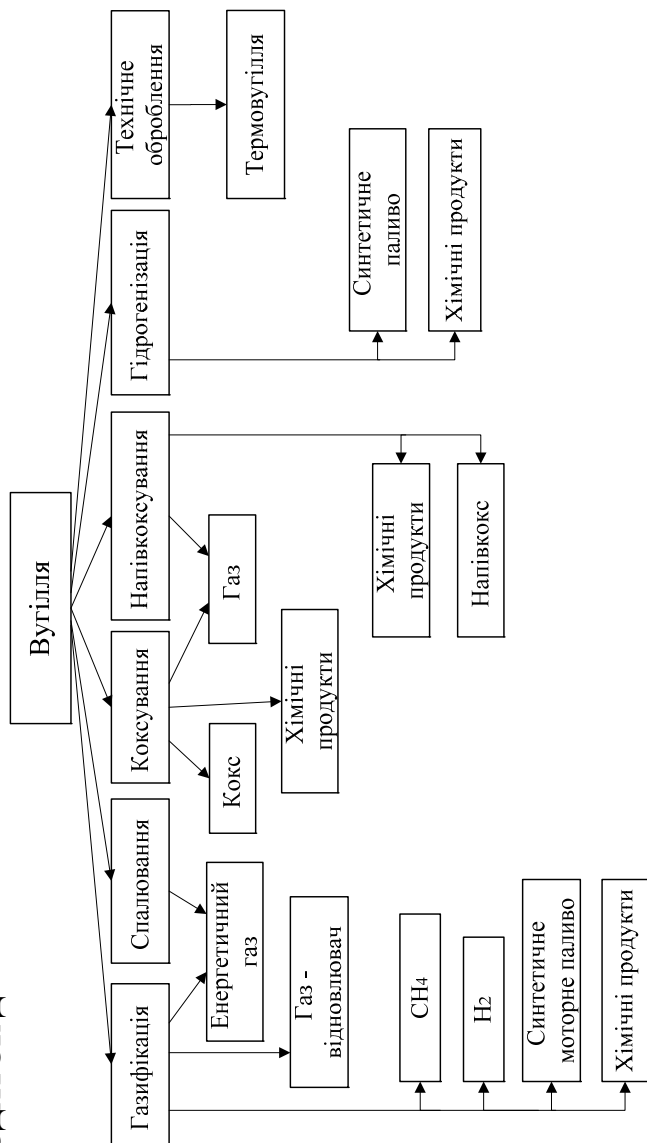


Рис. Д.1. Класифікація продуктів хіміко-технологічної переробки вугілля

ДОДАТОК Е

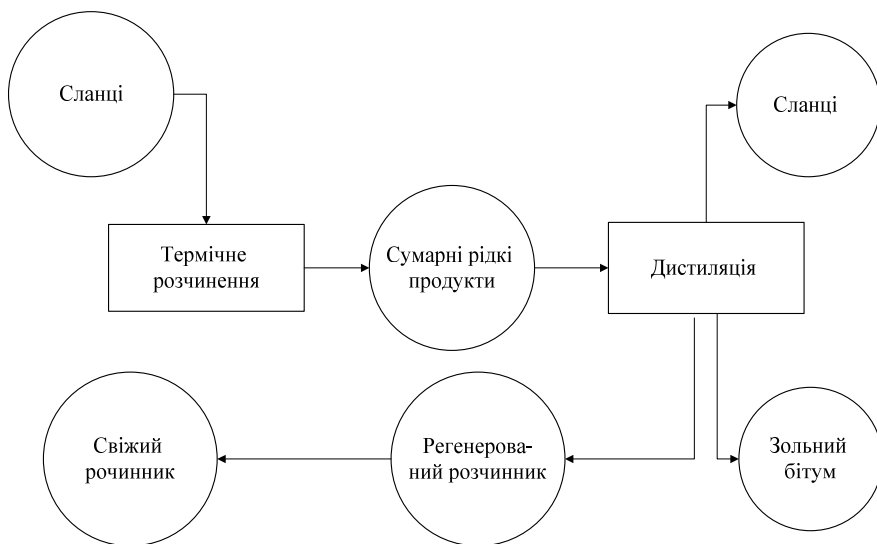


Рис. Е.1. Схема беззалишкової переробки горючих сланців методом термічного розчинення

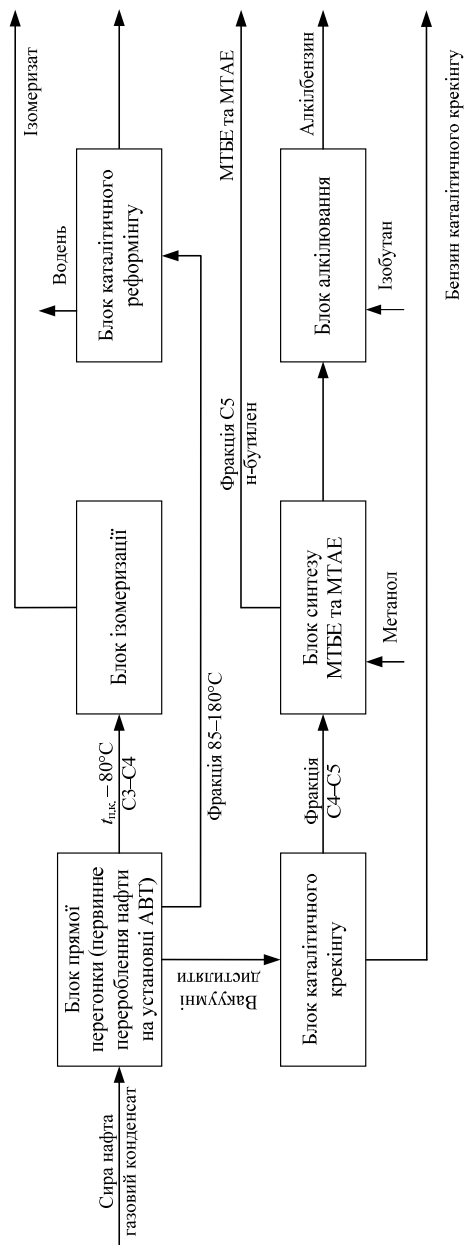


Рис. Є.1. Типова блок-схема виробництва бензинів

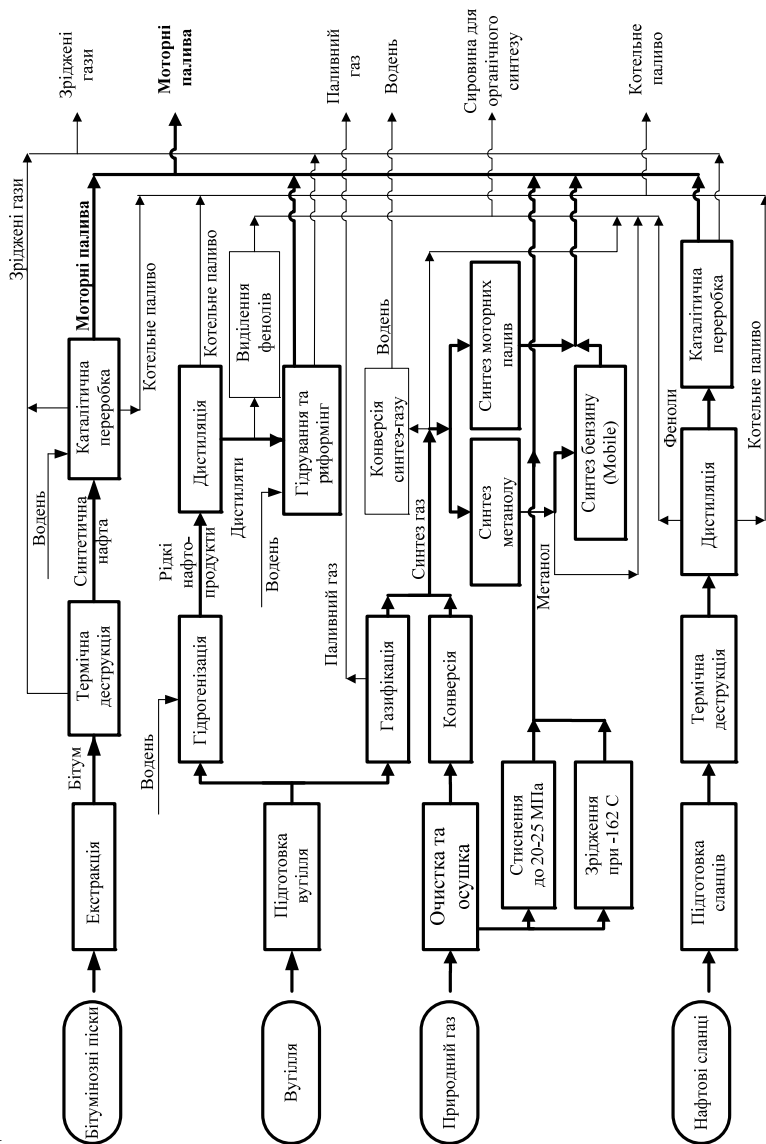


Рис. Ж.1. Основні напрями переробки сирої сировини в альтернативні моторні палива

ДОДАТОК 3

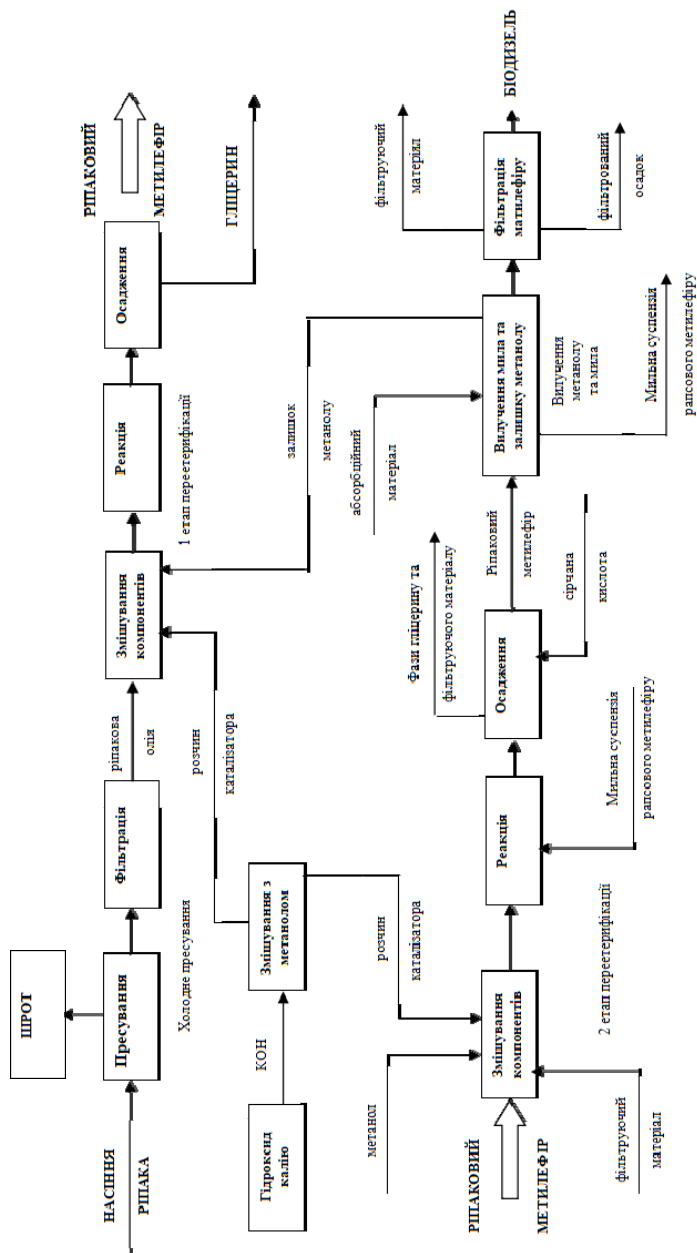


Рис. 3.1. Блок-схема типової технологічної лінії продуктування біогенного моторного палива (біодизелю)

ДОДАТОК II

Таблиця II.1. Основні показники якості рідких палив та їх зв'язок з експлуатаційними характеристиками двигунів

Найменування показника	1	Суть показника, методи визначення	2	Зв'язок з експлуатаційними показниками двигуна
Англійова точка	1	Показник пов'язаний із структурно-груповим складом нафтопродуктів, що вказує на вміст ароматичних вуглеводів в паливі. Визначення (ISO 2977) полягає у вимірюванні мінімальної температури, за якої рівні об'єми англійового палива повністю змішуються за нормальних умов. Вимірюється в °C або °F.	2	Найменші значення англійової точки мають <i>ароматичні вуглеводні</i> , найвищі – <i>парафінові</i> . <i>Нафтенові</i> і <i>парафінові вуглеводні</i> за цим показником займають проміжне положення. Використовується, наприклад, під час визначення дизельного індексу палива.
В'язкість		Властивість рідини чинити опір переміщенню, що обумовлений внутрішніми молекулярними взаємодіями в середовищі, що рухається. <i>Кінематична в'язкість</i> (ν) – міра опору рідини під впливом гравітаційних сил, визначається капілярними віскозиметрами (типу Оствальда (Каннон-Фенське, Пінкевича та ін.), Убеллоде, Канон-Фенське-Олака та ін.) як добуток вимірюного часу витікання (τ) і постійної віскозиметра (c), має розмірність $\text{м}^2/\text{с}$ або сантистокс (сСт); $1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{с} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. <i>Умовна в'язкість</i> – відношення часу витікання певної кількості рідини, що аналізується при заданій температурі з віскозиметра типу Енглера до часу витікання дистильованої води за тих же умов. Вимірюється в умовних одиницях (ВУ) чи градусах Енглера (°E). $1^\circ\text{E} = 1 \text{ ВУ}$.	3	Показник <i>прокачуваності та протизносних властивостей</i> палив. Залежить від вуглеводного складу палива. Найменшу в'язкість і найпологішу в'язкісно-температурну характеристику мають ациклічні сполуки. Бензини мають низьку в'язкість і дуже пологі в'язкісно-температурну залежність, що обумовлює їх добру прокачуваність, але низькі протизносні характеристики. Останні незначні в карбюраторних двигунах, де відсутні пари тertia, проте в системах впорскування є негативним чинником. Для підвищення протизносних властивостей бензинів до них можуть вводиться присадки. В'язкість дизельних палив визначає процесі їх випаровування і сумішоутворення і зносостійкість систем впорскування. Чим нижче в'язкість, тим краще розпилювання палива і повнота його згорання, але збільшуються витрати через збільшенням в'язкості погіршуються параметри випаровування і згорання, зростає опір похитування в паливній системі. Оптимальною вважається в'язкість палива в межах (1,8–7,0) сСт.

1	2	3
Тиск насиченої пари	Показник, що вказує тиск пари, що знаходиться в рівновазі з рідиною або твердим тілом за даної температури. Визначається з використанням бомби Рейда (ДСТУ 4160:2003 (ISO 3007), ДСТУ EN 13016-1:2012) або на установці з механічним диспергуванням за температурою (37,8±0,1) °С та співвідношення об'ємів, що займають паливо та його пара в співвідношенні 1:4. Вимірюється в Па, мм рт. ст. та ін.	Показник <i>випаровуваності</i> , що характеризує летучість палив. Тиск насиченої пари (ТНП) залежить від фракційного складу палива і, перш за все, наявності в його складі низькокиплячих фракцій з низькою температурою кипіння. З підвищенням температури ТНП збільшується. Чим вище ТНП бензинів, тим більша їх схильність до випаровування і втрат під час зберігання, вища вірогідність утворення парових пробок під час роботи двигуна, але кращі пускові властивості; за ТНП менше 34 кПа запуск двигуна неможливий. У літніх бензинів ТНП не повинен бути більший 66,7 кПа, а в зимових – 66,7–93,3 кПа. ТНП дизельних палив становить близько 25 кПа за температури 40 °С.
Октанове число	Показник, що вказує детонаційну стійкість бензину в одиницях еталонної шкали. ОЧ дорівнює вмісту (об. %) ізооктану в його суміші з <i>n</i> -гептаном, що за детонаційною стійкістю еквівалентна паливу, що випробовується на одноциліндровому двигуні зі змінним ступенем стиснення у стандартних умовах на збідненій робочій суміші. ОЧ бензинів визначають за моторним і дослідницьким методами на установці з двигуном типу CFR F1/F2 (ДСТУ 8736:2017, ДСТУ 8737:2017, ДСТУ EN ISO 5163:2022, ДСТУ EN ISO 5164:2022). Умови випробувань за моторним методом більш жорсткі, ніж за дослідницьким. Основним елементом цих установок є стандартний одноциліндровий двигун з перемінним ступенем стиснення. Різниця в ОЧ бензину, визначених двома методами, називається <i>чутливістю</i> бензину. Чисельно дорівнює вмісту ізооктану (у %) в еталонній суміші з гептаном, що за детонаційною стійкістю в умовах стандартного одноциліндрового двигуна еквівалентна бензину, що випробовується. Такі індивідуальні вуглеводні, як ізооктан	Показник горючості бензинів, що характеризує їх здатність згорати в двигунах без детонації (міра детонаційної стійкості бензинів). Залежить від їх вуглеводневого і фракційного складу, а також наявності антидетонаційних присадок. У загальному випадку детонаційна стійкість вуглеводнів зростає у ряді: <i>n-парафінові</i> – <i>нафтенові</i> – <i>ненасичені</i> – <i>ароматичні</i> . Залежно від технології нафтопереробки окремі фракції мають різну детонаційну стійкість. Найбільшу чутливість (10–12 од.) мають бензини каталітичного реформування жорсткого режиму, що містять велику кількість ароматичних вуглеводнів, середню (4–7 од.) – бензини термічного крекінгу і коксування, найменшу ±1–2 од. – бензини прямої перетонки, що містять значну кількість парафінових вуглеводнів. Для досягнення необхідних значень ОЧ і чутливості автомобільних бензинів їх одержують змішуванням різних фракцій, компонентів і спеціальних присадок. Для бездетонаційної роботи необхідне дотримання співвідношення між ступенем стиснення двигуна і ОЧ

1	2	3
	(2,2,4-триметилпентан, C₅H₁₂) і н-гептан (C₇H₁₆), є еталонними паливами. Детонаційна стійкість ізооктану умовно прийнята за 100 од., а н-гептану – за 0. Визначення ОЧ зводиться до підбору суміші еталонних вуглеводнів, що при даному ступені стиснення стандартного двигуна згорають з такою ж інтенсивністю детонації, як і випробовуваний бензин. Наприклад, якщо ОЧ бензину 90, то це означає, що паливо детонує так само, як суміш 90 % ізооктану і 10 % гептану.	бензину. Детонаційна стійкість бензину є головним критерієм, що визначає можливість ефективного використання бензину в двигуні з певним ступенем стиснення. Стійкість вуглеводнів, що входять до складу бензину, до хімічних змін у паровій фазі у камері згорання двигуна називають детонаційною стійкістю. Сам процес детонації являє собою складний хімічно-тепловий процес дуже швидкого завершення згорання в результаті самозапалювання частини робочої суміші й утворення ударних хвиль, що поширюються з надзвичайною швидкістю 2 000–2 500 м/с, тобто у 100 разів швидше, ніж нормальне згорання, а температура згорілої суміші може досягати 2 800–3 200 °С. Зовнішні ознаки детонації: поява дзвінких металевих звуків у циліндрах двигуна в результаті багаторазового відбивання ударних хвиль від стінки камери згорання, зниження потужності і перегрів двигуна, викид з вихлопної системи чорного диму. Процес виникнення і протікання детонаційного згорання до кінця не вивчений. На сьогодні існує кілька теорій. Найбільш повно механізм виникнення детонації пояснює пероксидна теорія. Згідно цієї теорії, під час окиснення вуглеводнів первинними продуктами є пероксиди типу: R–O–O–R (діалкіл пероксиди) та R–O–O–H (гідропероксиди). Реакція утворення пероксидів протікає за ланцюговим механізмом. До експлуатаційних характеристик двигуна, що погіршуються при детонаційному згоранні палива відносять: перегрів двигуна, зменшення потужності двигуна, збільшення витрати палива; поява чорного диму. Причиною перегрівання двигуна є не абсолютне підвищення температури газів у камері згорання під час детонаційного згорання, а різке підвищення коефіцієнта теплопередачі

1	2	3
Дизельний індекс	Показник, що побічно характеризує ЦЧ і випаровуваність дизельних палив. Визначається по формулі: $DI = A \cdot p/100$, де: A – англінова точка в °F; p – густина в градусах API	від газів до стінок циліндра, чому сприяють високі температури у фронті ударної хвилі і збільшення швидкостей руху потоків гарячих газів. Зменшення повноти згорання палива і поява чорного вихлопу зумовлені тим, що ударна хвиля, проходячи камерою згорання, перемішує незгорілу частину робочої суміші з продуктами згорання, створюючи нестачу кисню. А великі швидкості згорання ведуть до того, що не встигає повністю згоріти вугілля і деякі проміжні продукти згорання, що утворилися при глибокому розщепленні молекул вуглеводнів. Зменшення повноти згорання палива і перетрів двигуна, та пов'язані з ним теплові втрати через стінки циліндра, є причиною зменшення коефіцієнта використання теплової енергії палива і, як наслідок, призводять до зменшення потужності двигуна та збільшення витрати палива. Детонаційне згорання палива негативно позначається на надійності та довговічності роботи двигуна, бо такий режим згорання є причиною цілої низки поломок: вихід з ладу поршневих пальців; поломка або вигинання шатунів; скрізнення вкладишів шатунних і корінних підшипників; розтріскування ізоляції і витворання контактів свічок запалювання; протгорання дна поршнів; протгорання прокладок між головкою і блоком циліндрів; пригорання поршневих кілець та їх підвищене зношування. Причиною усіх цих поломок є удари навантаження на кривошипно-шатунний механізм і високі термічні навантаження на деталі камери згорання, що зумовлені високими тисками і температурами, що виникають під час детонаційного згорання.
		Приблизна залежність між дизельним індексом і ЦЧ: ДІ: 20 30 40 50 62 70 80 ЦЧ: 30 35 40 45 55 60 80

1	2	3
Зольність	Показник, що вказує на наявність в паливі речовин, що не згорають. Визначення (ДСТУ EN ISO 6245:2012) полягає у спалюванні палива, що аналізується прожарюванні твердого залишку до постійної маси. Вимірюється в мас. %.	Показник схильності до утворення відкладень за високих температур. Висока зольність сприяє нагаруванню та підвищенню абразивності палив і продуктів їх згорання. Показник регламентується в дизельних паливах
Індукційний період	Показник, що вказує на період часу, протягом якого нафтопродукт в умовах окиснення зберігає задані властивості. Визначення (ДСТУ 7685:2015, або EN ISO 7536, або ASTM D525, або ASTM D873) полягає в оцінці часу, протягом якого бензин, що знаходиться в лабораторній бомбі в середовищі кисню під тиском 700 кПа і за температури 100 °С, практично не піддається окисненню. Вимірюється в хвиликах.	Показник хімічної стабільності бензинів; характеризує схильність бензинів до окиснення і смолоутворення під час тривалого зберігання. Окиснення відбувається під час перекачування, транспортування та зберігання. При цьому змінюється його колір, з'являється різкий запах, конденсація і полімеризація ненасичених сполук, утворення кислих продуктів і смолистих речовин, що під час роботи двигунів може викликати появу відкладень на деталях, збільшення нагарування в камерах згорання, детонацію, заляпання кілець і корозію деталей. На окиснюваність бензинів впливають їх хімічний склад, температура, контакт з повітрям під час зберігання, світло, волога та ін. Задані значення індукційного періоду бензинів досягаються підбором їх компонентного складу і застосуванням антиокиснювальних присадок.
Індекс випаровуваності (індекс парової проби)	Розраховується (EN 228) за формулою: $IB = 10 \cdot T_{N7} + 7 \cdot V_{70}$, де: T_{N7} – тиск насиченої пари, кПа; V_{70} – об'єм бензину, що випарувався, за температури 70 °С, % Показник, що вказує на корозійність палив. Визначення (ДСТУ EN ISO 2160:2012, ASTM D 130) полягає у випробуванні мідної пластинки у паливі за підвищених температур (для бензинів зазвичай за $(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$ і фіксування зміни її зовнішнього вигляду, що характеризує інтенсивність корозійної дії палива.	Показник випаровуваності бензинів характеризує їх схильність до утворення парових пробок. Слугує основним критерієм під час оцінки класу випаровуваності та визначенні кліматичних умов використання бензинів. Показник сумісності палив з матеріалами, що характеризує їх здатність не викликати корозію деталей паливних систем двигуна, виготовлених із сплавів міді (бронза латунь та ін.). На корозію агресивність бензинів і дизельних палив впливає наявність у них активних сполук сірки (вільна сірка, сірководень, меркаптани та ін.), водорозчинних неорганічних кислот, органічних кісневмісних сполук кислотного характеру і води.

1	2	3
Йодне число	Показник, що вказує наявність ненасичених вуглеводнів в паливах. Визначення (ASTM D 5768) полягає в обробленні нафтопродукту спиртовим розчином йоду і відтитруванні вільного йоду розчином тіосульфату натрію. Вимірюється числом грамів йоду, що приєднався до 100 г нафтопродукту.	Показник схильності до утворення відкладень. У дизельних паливах ненасичені вуглеводні мають підвищену схильність до окиснення, сприяють утворенню смолистих речовин і нагару під час роботи двигуна, що є причиною зниження потужності двигуна, підвищення корозії і зносу деталей двигуна.
Кислотність	Показник, що вказує на наявність в паливах органічних кислот і інших кислих продуктів. Визначення (ASTM D 3242) проводиться видаленням з випробовуваного палива киплячим спиртом органічних кислот і титрування розчином їдкою калію у присутності індикатора. Вимірюється кількість мг КОН, що витрачається на нейтралізацію 100 мл палива.	Показник протизносних властивостей, що характеризує наявність в паливі продуктів, що провокують збільшення корозії та інтенсивності зношування пар тертя двигуна й системи подавання палива, а також корозію резервуарів трубопроводів в процесі транспортування та зберігання палив. На кислотність палив впливає наявність органічних кислот, що залишаються після переробки нафти та які нагромаджуються під час тривалого зберігання.
Коксівність	Показник, що вказує схильність палива утворювати коксовий відкладений при згоранні. Визначення по Конрадону (ISO 6615, альтернативно за EN ISO 10370) полягає у спалюванні палива та визначенні маси коксового залишку. Вимірюється в мас. %.	Показник схильності до утворення відкладень (високотемпературних) на деталях під час згорання палив у двигуні. Залежить від вмісту в складі палива смолистих сполук і його фракційного складу. Утворення високотемпературних відкладень призводить до зниження потужності двигуна та збільшенні зношування його деталей.
Концентрація свинцю	Показник, що вказує на наявність в бензинах сполук свинцю. Визначення (ДСТУ EN 237:2003, ASTM D 5059, ДСТУ EN ISO 3675:2012, ДСТУ ISO 12185:2022, ASTM D1298, або ASTM D 4052) полягає в екстрагуванні сполук свинцю розчинами аміаку та сірчистої кислоти натрію та спектро-фотометричному визначенні свинцю у вигляді комплексу з 4-(2-піридил-азо-)-резорцинолом (ПАР) або сульфар-сазеном (плембоном). Метод використовується для визначення концентрації свинцю від 0,005 до 3,0 в г/дм ³ . Вимірюється в г/дм ³ .	Показник забруднення бензинів, що характеризує його безпеку. Наявність свинцю свідчить про те, що до складу бензину введений свинцевий антидетонатор (тетраетил свинцевий або аналог). Бензини автомобільні, що мають концентрацію свинцю до 0,013 г/дм ³ – відносяться до неетильованих, вище – до етильованих. Свинцеві антидетонатори і продукти їх згорання отруйні.
Концентрація фактичних смол	Показник вказує на вміст продуктів окиснення, полімеризації і конденсації вуглеводневих і неугле-	Показник схильності палив до утворення низькотемпературних відкладень. Смоли, що

1	2	3
	водневих сполук, що містяться в паливі і що утворюються під час його випаровування під струменем повітря або водяної пари в умовах випробування. Визначення показника (EN ISO 6246 або ASTM D 381): – в бензинах полягає в випаровуванні продукту за заданої температури і витрати повітря або водяної пари та визначенні маси залишку після екстрагування н-гептаном; – в дизельних паливах випаровуванням палива, що аналізується під струменем водяної пари в умовах дослідження. Вимірюється в мг на 100 мл палива.	утворюються в паливах, містять схильні до окиснення сполуки (ненасичені вуглеводні, кисень, азот і сірко-вмісні сполуки). На смолоутворення істотно впливають умови зберігання (температура, поверхня згнітлення з повітрям і з металами і ін.). Відкладення смолистіх сполук в паливному баці, на деталях паливної апаратури, на клапанах, в камері згорання, на поверхнях поршня і поршневих кілець, а також картері двигуна порушують нормальну експлуатацію двигуна і можуть привести до його зупинки або аварії.
Гранична температура фільтрування, коефіцієнт фільтрування	Гранична температура фільтрованості – це найвища температура, за якої цей об'єм палива не проходить через стандартний фільтр у встановлений час за стандартних умов охолодження. Показник, що вказує на наявність в дизельних паливах забруднень. Визначення (ДСТУ EN 14274:2022, ДСТУ EN 116:2022, EN 16329) полягає в оцінці зміни пропускної спроможності фільтру під час послідовного пропускання через нього певних кількостей палива. Розраховується як відношення часу фільтрування через паперовий фільтр за атмосферного тиску десятиєї порції фільтрованого палива до першої. Вимірюється в безрозмірних величинах. Визначення показника полягає в поступовому охолодженні палива з інтервалами в 1 °C за секунду й стіканні його через д्रोтовую фільтраційну сітку за тиску 1 961 Па (200 мм рт. ст.). Визначення виконують до температури, за якої кристали парафіну, виділеного з розчину на фільтр, викликають припинення або уповільнення протікання в такій мірі, що час наповнення піпетки перевищує 60 с, або паливо не стікає повністю назад у вимірювальну посудину. Вимірюється в °C.	Як показник <i>прокачуваності</i> характеризує ступінь чистоти дизельних палив. Змінюється в межах від 1,5 до 3,0. На фільтрацію палив впливає наявність в них механічних домішок, води, смолистих речовин, сіркоорганічних сполук, мил, нафтових кислот. Від ступеня чистоти палива залежить зносостійкість, надійність і ефективність роботи паливної апаратури. За температур палива нижче $T_{гр.ф}$ або коли різниця температур помутніння (T_n) і $T_{гр.ф}$ більше 10 °C, у ньому накопичується значна кількість достатньо великих кристалів парафіну, що не проходять через осередки фільтрів й осідають на дно ємностей. Залежить від вуглеводневого й фракційного складу палива. Необхідну граничну температуру фільтрації палив забезпечують підбиранням фракційного складу палива й/або додаванням <i>депресорних добавок</i> (присадок).

1	2	3
Масова частка меркптанової сірки	Показник, що вказує на наявність в паливі меркптанових сполук сірки. Визначається потенціометричним титруванням палива азотнокислим аміаком срібла. Надалі, розраховується за об'ємом азотнокислого аміаку срібла, витраченого на титрування палива, що не містить сірководню. Вимірюється в мас. %.	Показник <i>сумісності з матеріалами</i> , що характеризує корозійність палива. Присутність меркптанової сірки, що вища за допустиме значення, приводить до підвищення корозійної активності палива.
Масова частка ароматичних вуглеводнів	Показник, вказує на наявність в паливах ароматичних сполук. Визначення показника: – за хімічним методом полягає в обробленні продукту 98,5 %-ною сірковою кислотою, що реагує з ненасиченими і ароматичними вуглеводнями; – для бензолу – ДСТУ EN 238:2008 (метод інфрачервоної спектроскопії); – за ДСТУ 4019:2001 полягає в хроматографічному розділенні вуглеводнів бензину на високополярний селективній нерухомій фазі, що забезпечує елювання бензолу після насичених і олеїнових вуглеводнів і визначенні бензолу і сумарного вмісту ароматичних вуглеводнів (для бензолу – ДСТУ EN 12177:2009). Вимірюється в об. %.	Показник <i>горючості</i> палив. У складі бензинів ароматичні вуглеводні підвищують детонаційну стійкість. ОЧ ароматичних вуглеводнів залежать від будови: найбільшу детонаційну стійкість має бензол; при збільшенні бічного нерозгалуженого ланцюга ОЧ знижується, а при розгалуженні бічного ланцюга змінюється незначно; наявність двох або декількох CH_3 -груп підвищує, а при переході від <i>пара-</i> до <i>орто-ізомеру</i> також змінюється незначно. У дизельних паливах ароматика знижує ЦЧ. Найнижчі ЦЧ мають вуглеводні, що не мають бічних ланцюгів; із збільшенням бічного парафінового ланцюга ЦЧ збільшується. Ароматичні вуглеводні погіршують сумісність з полімерами, збільшують нагаротворення і кількість бенз(а)пірену в продуктах згорання.
Масова частка механічних домішок	Показник, що вказує на наявність в паливах твердих частинок забруднювача. Визначення (ASTM D 5452) полягає в розбавленні і фільтрації проб з подальшою оцінкою маси нерозчинного осаду. Вимірюється в мас. %. Масова частка механічних домішок до 0,005 % включно оцінюється як їх відсутність.	Показник <i>прокачуваності</i> , що характеризує забрудненість дизельних палив частинками, що потрапляють в нього під час виробництва, транспортування або зберігання й знаходяться в зв'язаному етапі. Наявність механічних домішок приводить до засмічення фільтрів і виходу з ладу паливної апаратури транспортного засобу.
Масова частка сірководню	Показник, що вказує на наявність в паливах сірководню. Визначення хімічним методом полягає в потенціометричному титруванні палива азотнокислим аміаком срібла. Вміст сірководню розраховується за різницею об'ємів азотнокислого аміаку срібла, який витрачений на титрування до і після видалення сірководню з палива. Вимірюється в мас. %.	Показник <i>сумісності з матеріалами</i> , що характеризує корозійність палива. Присутність сірководню в паливах не допускається, так як це призводить до підвищення корозійної активності палива, утворення відкладень і нагаротворення.

1	2	3
Масова частка сірки	Показник, що вказує на наявність у паливах сірки (елементарної й сірководневих сполук). При визначенні вмісту сірки (понад 0,01 %) у бензинах і дизельних паливах зазвичай використовується ламповий метод, сутність якого полягає в спалюванні палива в лампі в чистому вигляді або після розведення розчинником з наступним поглинанням утворених оксидів сірки розчином вуглекислого натрію й титруванням соляною кислотою. Останнім часом більшого поширення знайшли різновиди інструментального хроматографічного, рентгенофлуорисцентного методу та інших за ДСТУ EN ISO 14596:2012, ДСТУ EN ISO 20884:2019, ДСТУ ISO 20846:2022, ДСТУ ISO 20847:2022, EN ISO 13032, ASTM D4294. Вимірюється в мас. %.	Показник сумісності з матеріалами, що характеризує корозійність палив. Сірка може бути присутньою у паливах в активній (елементарна сірка, меркаптани, сірководень) і неактивній (сульфіди, полісульфіди, сульфони, сульфоксиди й ін.) формах. Загальне збільшення вмісту сірки, вище допустимих (регламентованих НД) значень призводить до різкого зростання корозійної агресивності палив і продуктів їх згорання, а також збільшенню зношування деталей двигуна, утворенню відкладень, нагарування й підвищенню токсичності викидів.
Докторська проба	Це якісний тест (Doctor Test for Petroleum Distillates) на наявність або відсутність сірководню або меркаптанів у складі бензину, реактивному, дизельному паливі, гасі та подібних паливах	Показник сумісності з матеріалами, що характеризує корозійність палива. Визначається за вимогами ASTM D 4952.
Механічні домішки й вода	Показник, що вказує наявність у бензинах твердих часток забруднювача й води. Визначається візуально. Метод визначення регламентується НД на продукцію (наприклад, ДСТУ EN 12662:2022).	Показник <i>прокачуваності</i> , що характеризує чистоту бензинів. Наявність механічних домішок і вільної води в бензинах не допускається тому що може бути причиною серйозних порушень у системах подачі палива у двигун, гідролітичного розкладання присадок, підвищеного нагарування й корозії деталей.
Густина	Маса одиниці об'єму. Визначається з використанням ареометрів, пікнометрів, вагів Мора-Вестфала або інших атоматизованих приладів. Істотно залежить від температури. Для приведення значень, отриманих за іншої температури вимірювання до стандартної (15 або 20 °С) користуються спеціальними таблицями. Стандартизовані методики визначення за ДСТУ EN ISO 3675:2012, ДСТУ ISO 12185:2022, ASTM D1298, ASTM D4052.	Показник <i>горючості</i> , що характеризує питому енергоємність палив. Густина палив істотно впливає на процеси випаровування й сумішоутворення, а також на роботу паливної системи двигуна. Підвищення густини дизельних палив призводить до погіршення розпалення, збільшення діаметра краплі й зменшенню повноти згорання робочої суміші, збільшенню питомої витрати палива й димності відпрацьованих газів. За використання палив підвищеної густини, а значить і в якості,

1	2	3
	Вимірюється в кг/м^3 , г/см^3 , градусів API й ін.	збільшується опір паливної системи, зменшується наповнення насоса, що може призвести до перебоїв у роботі двигуна. А використання палива із заниженою густиною й в'язкістю без регулювання паливних апаратів може привести до прогару головок поршня, збільшенню витоків через щільні плунжерних пар. Може нормуватися за $t = 20^\circ\text{C}$ або 15°C .
Вміст водорозчинних кислот і лугів	Показник вказує наявність у паливах водорозчинних кислот і лугів (ВКЛ). Визначення показника полягає в добуванні з палив ВКЛ водою або водним розчином і визначенні рН водної витяжки або реакції середовища за допомогою індикаторів. Вміст ВКЛ відсутній, якщо рН витяжки перебуває в межах від 5 до 9 або (при застосуванні індикаторів) за відсутності рожевого або червоного фарбування витяжки від фенолфталеїну або метилового оранжевого індикаторів.	Показник <i>сумісності з конструкційними матеріалами</i> , що характеризує корозійність палив. Присутність ВКЛ у паливах не допускається, тому що водорозчинні кислоти викликають корозію чорних і кольорових металів, а водорозчинні лути – корозію алюмінію.
Вміст води	Показник, що вказує наявність у паливах води. Визначення показника (ДСТУ ISO 12937:2022) полягає в нагріванні пробі нафтопродукту з нерозчинним у воді розчинником і вимірі обсягу сконденсованої води. Вимірюється в об. % або мас. %. Відсутність води у випробуваному паливі визначається станом, за якого в нижній частині приймача-пасти не видно крапель води. У сумнівних випадках відсутність води перевіряється нагріванням випробуваного палива в пробірці, поміщеної в масляну баню, до температури 150°C . При цьому відсутності води вважається випадок, коли не чути потріскування.	Показник <i>прокачуваності</i> , що характеризує чистоту палив. Вода в паливах перебуває в розчиненому й вільному стані. Незважаючи на незначну розчинність (тисячні частки %) розчинена в паливі вода вимерзає за низьких температур і виділяється у вигляді дрібних кристалів, що можуть забити фільтри й порушити роботу двигуна. Найбільшу небезпеку представляє вільна вода, що може потрапити в палива при транспортуванні й зберіганні. Вода погіршує прокачуваність палива, знижує теплоту згорання й викликає корозію деталей. Зневоднення бензинів здійснюють відстоюванням. Дієльні палива попередньо підігрівають до $50\text{--}60^\circ\text{C}$, а потім відстоюють.
Температура спалаху	Показник, що вказує мінімальну температуру горючої речовини, за якої в умовах випробування над його поверхнею утворюється суміш пари або газів з повітрям, здатна спалахувати в повітрі від джерела запалювання, але швидкість їх утворення ще недостатня для	Показник <i>займистості</i> , що характеризує температуру запалення палив. Залежить від фракційного складу палива. Характеризує також їх пожежонебезпеку. Температура спалаху бензинів – у межах міжус 27–мінус 39, у НД на автомобільні бензини цей показник не

1	2	3
Температура застигання	наступного горіння. Визначення проводиться в апаратах з відкритим або закритим тиглем. Вимірюється в °C або °F. Показник, що вказує температуру (T_s), за якої нафтопродукт втрачає рухливість в умовах випробувань. Визначення показника (ДСТУ ISO 3013:1997) полягає в попередньому нагріванні зразка нафтопродукту з наступним охолодженням його із заданою швидкістю до температури, за якої зразок стає нерухомим. Вимірюється в °C.	регламентується. У дизельних і реактивних паливах значення температури спалаху регламентується залежно від області застосування палив. Показник прокачуваності, що характеризує низькотемпературну плинність дизельних палив і умови їх складського зберігання. Залежить від вуглеводневого й фракційного складу палива. Для забезпечення необхідної температури застигання зимові дизельні палива одержують додаванням фракцій, що мають, у порівнянні з використовуваними в літніх, більш низькі температури випалання або додаванням <i>депресорних присадок</i>.
Температура помутніння	Показник (ДСТУ ISO 3013:1997), що вказує температуру (T_n), за якої рідкий прозорий нафтопродукт починає мутніти в умовах випробування через виділення дисперсних кристалів твердих парафінів або (за наявності в паливі води) льоду. Вимірюється в °C або °F.	Показник <i>прокачуваності</i>, що характеризує фільтрацію дизельних палив і визначає умови їх застосування у двигунах. Залежить від вуглеводневого й фракційного складу палива. Для забезпечення необхідної T_n зимові дизельні палива одержують додаванням фракцій, що мають більш низькі температури випалання. Для більшості палив ($T_s - T_n$) становить (5–7) °C. Депресорні присадки, як правило, T_n не знижують.
Цетанове Число (ЦЧ)	Показник, що чисельно дорівнює вмісту цетану (в об. %) у суміші з алфаметилнафталіном, за якого ця суміш по самозайманню еквівалентна паливу, випробуваному на одноциліндровому двигуні зі змінним ступенем стиснення в стандартних умовах. ЦЧ дизельних палив (ДСТУ ISO 5165:2022, ASTM D 613, EN 15195, EN 16144) визначають на установах з двигуном.	Показник <i>горючості</i>, що характеризує спалахування дизельних палив під час роботи двигуна. ЦЧ дизельного палива залежить від його вуглеводневого, фракційного й компонентного складу. У загальному випадку ЦЧ вуглеводнів знижується в ряді: <i>n-парафінові</i> – <i>нафтеніві</i> – <i>ієнасічені</i> – <i>ароматичні</i>. Чим краще низькотемпературні властивості палива, тим нижче його ЦЧ. Сучасні дизельні палива мають ЦЧ від 40 до 50. Чим нижче ЦЧ, тим вище жорсткість роботи дизеля, витрата палива й димність відпрацьованих газів. Чим вище ЦЧ – тим нижче швидкість наростання тиску й менш жорстко працює двигун. Влітку можна допустити застосування палив із ЦЧ 40 і вище, а взимку – не менше 45. ЦЧ палива може бути підвищене додаванням відповідних додатків (присадок).

1	2	3
Цетановий індекс (Ц)	Інформаційне значення цетанового числа, що обчислюється за емпіричними залежностями, виходячи зі значень показників фізичних властивостей дизельного палива. Сутність методу (DCTU ISO 4264:2022, ASTM D 4737) полягає у визначенні густини дизельного палива за температури 15 °С й середньої температури кипіння 50 %-вої фракції дизельного палива. На основі отриманих даних визначають ЦІ за номограмою або за емпіричною формулою.	Показник використовується для дизельних палив, що не містять присадок, що підвищують ЦІ, і призначений для визначення ЦІ не вище 60. Розрахунок ЦІ за рівнянням не замінює визначення ЦІ на апаратурі, але є додатковим методом його визначення. Розрахунковий ЦІ застосовують для характеристики дистильних фракцій дизельних палив і палив, отриманих на установках каталітичного крекінгу, та для характеристик їх сумішей у випадках, коли немає апаратури для випробування або кількості зразка недостатня для випробування на двигуні. Метод дає значні розбіжності при застосуванні для визначення ЦІ нафти, залишкових і високолетючих продуктів з кінцем кипіння нижче 260 °С, що можуть додаватися до складу дизельного палива.
Фракційний склад	Показник, що характеризує склад палив, визначає кількісний вміст фракцій, що википають у певних температурних межах, залишок і втрати під час перегонки. Визначення (EN ISO 3405, ASTM D86) полягає у перегонці 100 см ³ палива, що аналізується. У бензинах визначаються температури, за яких починається кипіння ($t_{п.к.}$), перетаняється 10 % ($t_{10\%}$), 50 % ($t_{50\%}$), 90 % ($t_{90\%}$) палива, кінець кипіння ($t_{к.к.}$), а також залишок після перегонки й втрати (об. %), а в дизельних паливах – $t_{50\%}$ та $t_{90\%}$. У деяких випадках оцінюється кількість палива (в об. %), що перетаняється за температур 70 °С (V_{70} або E70), 100 °С (V_{100} або E100).	Показник <i>випаровуваності</i> палив. Є одним з важливих показників палив, що впливають на експлуатаційні характеристики двигунів. Межі википання фракцій бензину регламентуються стандартами на продукцію: – чим нижче $t_{п.к.}$ й $t_{10\%}$, тим краще пускові властивості бензинів і прийомистість двигуна, але вище схильність до утворення парових пробок під час роботи двигуна або зледеніння карбюратора, граничну температуру запуску двигуна ($t_{зап}$) можна визначити за емпіричною формулою: ($t_{зап} = t_{10\%} / 2 - 50,5$); – чим нижче $t_{50\%}$, тим вище швидкість прогрівання двигуна і прийомистість, але вище небезпека зледеніння карбюратора; – $t_{90\%}$ і $t_{к.к.}$ – характеризують повноту згорання бензинів і рівномірність розподілу робочої суміші по циліндрах двигуна. За $t_{к.к.}$ вище 220°С відбувається неповне згорання бензину, підвищується витрата, а також знос двигуна, знижуються економічність і потужність. У дизельних паливах межі кипіння повинні перебувати в межах, регламентованих НД: полегшення фракційного

1	2	3
		складу може призвести до зниження ЦЧ й збільшенню жорсткості роботи двигуна, погіршення пускових властивостей, зростання зношування паливних апаратів і збільшення витоків палива; – надмірно важкий фракційний склад може призвести до погіршення сумішоутворення й пускових характеристик, підвищенню нагариутворення й закоксованості форсунок, збільшення димності й зношування деталей двигуна; – t_{90} % літніх палив змінюється в межах 260–280 °С, зимових – 249–260 °С, УФС – до 290 °С. Двигуни з безпосереднім впорскуванням більш чутливі до фракційного складу палива.
Температура самозаймання	Показник характеризує температуру загорання пари палива без контакту з подум'ям в умовах випробування. Визначення показника (ДСТУ 8829:2019) полягає у додаванні певної маси речовини в нагрітий об'єм і оцінюванні результатів випробувань. Змінюючи температуру випробування, знаходять її мінімальне значення, за якого відбувається самозаймання палива. Вимірюється в °С або °F.	Показник <i>займистості</i> палив, що характеризує здатність запалення робочої суміші палива з повітрям під час стиснення в циліндрі двигуна, а також пожежонебезпечність палив.
Колір	Визначається візуально або за допомогою стандартного колориметра. Колір нафтопродукту за шкалою порівнянь визначається на колориметрі (типу ЦНТ або ін.) порівнянням кольорів нафтопродукту або його умовних одиниць від 0,5 до 8. За ASTM D 1500 вимірюється в одиницях NPA. Перерахунок кольорів одиниць ЦНТ в одиниці NPA виконується за номограмами.	Показник <i>прокачуваності</i> палив, що характеризує їх чистоту. Бензини повинні бути чистими й прозорими. Помутніння може бути викликано наявністю механічних домішок і води. Зміна кольору під час зберігання бензину від жовтого до світло-коричневого свідчить про його осмолення. У дизельних паливах колір характеризує наявність важких фракцій або присутність негидроочищених фракцій, що негативно впливають на стабільність палив. Дизельні палива повинні бути прозорими й мати колір від світло жовтого до світло коричневого. Збільшення інтенсивності кольору під час зберігання свідчить про підвищення вмісту смол.

ДОДАТОК І

Таблиця І.1. Основні показники якості газоподібного палива та їх зв'язок з експлуатаційними параметрами

Найменування властивості показника <i>I</i>	Суть показника, методи визначення <i>2</i>	Зв'язок з іншими показниками, вплив на роботу обладнання та навколишнє середовище <i>3</i>
Компонентний склад	Це фізична суміш вуглеводнів, азоту, діоксиду вуглецю з невеликим вмістом сірководню, меркаптанової сірки, водню, інертних газів (гелію, аргону, криптону, ксенону) та інших компонентів. Визначається методом газодсорбційної хроматографії за ДСТУ ISO 6974-1:2007, ДСТУ ISO 6974-2:2007, ДСТУ ISO 6974-3:2007, ДСТУ ISO 6974-4:2007, ДСТУ ISO 6974-5:2007, ДСТУ ISO 6974-6:2007, МВУ 05-61-2005, МВУ 05-36-2006 та згідно з вимогами інструкцій по експлуатації хроматографів та газових аналізаторів. Метод оснований на розподілі компонентів в адсорбційних колонках. Перед початком аналізу хроматографічну колонку безперервно промивають несорбційним (інертним) газом-носієм – гелієм. Як градуовальну суміш використовують природний газ з відомим компонентним складом (атестовану або повітряну газову суміш). Під час визначення вмісту водню як газ-носії використовують аргон. Компонентний склад визначається в об'ємних або молярних частках: $r_i = V_i / \sum V_i; \quad x_i = n_i / \sum n_i$ де r_i, x_i – відповідно об'ємна та молярна частки i-ї компоненти в газовій суміші; V_i – об'єм i-ї компонента газової суміші; n_i – кількість моль i-ї компонента газової суміші, що визначається за формулою:	Від компонентного складу залежать фізико-хімічні та експлуатаційні властивості газу. Збільшення вмісту етану у газі приводить до підвищення його теплоти згорання та жаропродуктивності. Збільшення вмісту азоту та діоксиду вуглецю приводить до пониження теплоти згорання газу та підвищення вмісту токсичних продуктів, що утворюються при спалюванні газу. Чим більший вміст важких вуглеводнів і азоту, тим нижча вологість газу. Збільшення вмісту сірководню, меркаптанової сірки та діоксиду вуглецю призводить до збільшення вологості природного газу.

1	2	3
	$n_i = n_i / M_r$ де n_i – маса i -ї компонента газової суміші, кг; M_r – молярна маса i -ї компонента газової суміші, кг/кмоль. Об'ємна γ_i та молярна x_i частки пов'язані такими співвідношеннями: $x_i = r_i / z_i / \sum (r_i / z_i)$, $r_i = x_i / z_i / \sum (x_i / z_i)$, де z_i – фактор стисливості i -ї компонента за стандартних умов. Одиниці вимірювань: об. % або мол. %.	
Вміст метану, етану, пропану, бутану, пентану, гексану	Визначається за методом газодсорбційної хроматографії.	Вміст метану, етану, пропану, бутану, пентану, гексану є важливим показником, що визначає всі властивості газу. Ці компоненти є сировиною для отримання нафти, вуглеводнів (етилену, пропілену, бутілену) та інших продуктів.
Вміст кисню	Визначається за стандартною методикою. За вимогами ДСТУ EN 16726:2019 вміст кисню не повинен перевищувати 1,0 об. %. Кисень являє собою безбарвний газ без запаху і стану. Його вміст у газі зумовлений домішкою повітря або утримуючих кисень димових газів.	Кисень у природних газах відсутній. Наявність кисню у газі, що потрапляє в газ як складова повітря при будівельних та ремонтних роботах або з утримуючих кисень димових газів, зумовлює зниження температури згорання газу, може призвести до утворення вибухонебезпечних сумішей, а при наявності сірководню в результаті окисно-відновних реакцій – до виділення елементарної сірки. Кисень знижує витрати повітря на горіння газу і підвищує жаропродуктивність. Встановлено, що при вмісті кисню у природному газі у кількості, що перевищує 0,005 об. %, вноситься похибка під час розрахунку густини, коефіцієнта стисливості та витрат газу.
Вміст діоксиду вуглецю (CO_2)	Безбарвний важкий малореагуючий за низьких і помірних температур зі слігкою кислуватим запахом і смаком. Мас кислотні властивості.	У природних газах, що транспортуються по газопроводах, міститься відносно невелика кількість діоксиду вуглецю. У сухому газі діоксид вуглецю (CO_2) утворює баластну суміш, що знижує калорійність газу. Малі концентрації CO_2 у повітрі

1	2	3
Вміст сірководню (H_2S)	Показник кількісно дорівнює масі сірководню в одиниці об'єму газової суміші, що приведена до нормальних умов. Згідно з ДСТУ EN 16726:2019 вміст сірководню повинен бути не більше $0,02 \text{ г/м}^3$. Існують чотири основні методи визначення вмісту сірководню: йодометричний, фотоколориметричний, потенціометричний та хроматографічний. Йодометричний метод (за концентрації сірководню більше $0,010 \text{ г/м}^3$) полягає у поглинанні сірководню з газу підкисленими розчинами хлористого кадмію (при наявності в газі меркаптанів), розкладі сульфідів кадмію, що виділилися, титруванням розчином йоду з подальшим титруванням залишку йоду тіосульфатом натрію в присутності індикатору – крохмалю. Фотоколориметричний метод полягає у поглинанні сірководню з газу, підкисленим розчином оцтовокислого цинку (або оцтовокислого кадмію при відсутності в газі меркаптанів) з наступним фотоколориметричним або спектрофотометричним визначенням метиленового синього, що утворюється в кислому середовищі при взаємодії сульфідів цинку (або сульфідів кадмію) з N,N'-диметил-п-фенілендіаміном в присутності хлорного заліза. <i>Потенціометричний</i> метод (ДСТУ ISO 6326-1:2015, ДСТУ ISO 6326-3:2015) полягає у поглинанні сірководню з газу розчином гідроксиду кальцію та наступним потенціометричним титруванням утвореного розчину розчином азотнокислого срібла в присутності аміаку. <i>Хроматографічний</i> метод. Застосовуються високо	(до 1 %) не мають токсичного впливу на організм. При концентрації 4–5 % спостерігається сильне роздратування органів дихання. Концентрація біля 10 % викликає сильне отруєння. Наявність у газі сірководню сприяє розвитку корозії внутрішньої поверхні газопроводів, газоперекачувальних агрегатів, запірної арматури, особливо при одночасному вмісті в газі сірководню, кисню і води. Під час спалюванні такого газу утворюються токсичні оксиди сірки, що забруднюють атмосферу. При наявності в газі кисню в результаті окисно-відновних реакцій в газопроводі може утворитися елементарна сірка. H_2S – важкий газ із сильним неприємним запахом, що нагадує запах тухлих яєць.

1	2	3
	чутливі іонізаційні детектори різних типів: полум'яно-фотометричний, фотоіонізаційний, електронозахватний, хеміломінесцентний, спектральний, амперметричний. Чутливість детекторів складає від (10–1) ррб і менше. Стандартизований також метод спалювання за Лінгнером – ДСТУ ISO 6326-5:2015. Одиниця вимірювання: г/м³, кг/1 000 м³, об. % або мол. %	
Вміст меркаптанової сірки	Показник кількості дорівнює масі меркаптанової сірки в одиниці об'єму газової суміші, що приведена до нормальних умов. Меркаптанова сірка міститься в газі у невеликій кількості. Згідно з ДСТУ EN 16726:2019 масова концентрація меркаптанової сірки у газі повинна бути не більше 0,036 г/м³. Відомо чотири основні методи визначення вмісту меркаптанової сірки: йодометричний, фотоколориметричний, потенціометричний та хроматографічний. <i>Йодометричний</i> метод (за концентрації меркаптанової сірки більше за 0,010 г/м³) полягає в поглинанні меркаптанів з очищеного від сірководню газу допомогою лужного розчину хлористого кадмію з подальшим йодометричним титруванням меркаптиду кадмію, що утворився. <i>Потенціометричний</i> метод (ДСТУ ISO 6326-1:2015, ДСТУ ISO 6326-3:2015) використовується за концентрації меркаптанової сірки не більше 0,050 г/м³. Метод полягає у поглинанні меркаптанів розчином гідроксиду кадмію з очищеного від сірководню газу з титруванням розчином азотнокислого срібла у присутності аміаку. <i>Фотоколориметричний</i> метод полягає у поглинанні меркаптанів лужним розчином хлористого кадмію з попередньо очищеного від сірководню газу з наступним фотоколориметричним або спектрофотометричним	Наявність органічних сірчистих сполук в газі вище допустимого значення викликає корозію газопроводів та газової арматури. Меркаптанова загальна органічна сірка вводиться в газ для надання запаху як одорант. Встановленими нормами вміст одоранту в газі зумовлений необхідним рівнем запаху і становить 16 г/1 000 м³ газу.

1	2	3
	визначенням метиленового червоного, що утворюється при взаємодії меркаптиду кадмію з N,N-диметил-<i>n</i>-фенілендіаміном в присутності хлорного заліза. <i>Хромотографічний</i>. Застосовуються високочутливі іонізаційні детектори різних типів: полум'яно-фотометричний, фотоіонізаційний, електронозахватний, хемілюмінесцентний, спектральний, амперметричний. Чуттєвість детекторів складає від (10–1) ррб і менше. Стандартизований також метод спалювання за Лінгнером – ДСТУ ISO 6326-5:2015. Одиниця вимірювання: г/м³, кг/1 000 м³, об. % або мол. %	
Вміст механічних домішок	Це сторонні нерідкіно- та негізоподібні, головним чином мінеральні речовини – глина, пісок, мінеральні солі, а також продукти корозії та ерозії, що знаходяться у газі у пілєподібному зв'язаному стані і не руйнуються під впливом вуглеводнів. Згідно з ДСТУ EN 16726:2019 маса механічних домішок у газі повинна бути не більше 0,001 г/м³. Метод визначення механічних домішок полягає у пропусканні газу через фільтрувальний пристрій та зважуванні часток механічних домішок, що осіли на фільтрувальному елементі. Одиниця вимірювання: г/м³	Наявність у газі механічних домішок викликає ерозію, зношення газопроводів, компресорних агрегатів, призводить до зсамоцінення контрольно-вимірювальних приладів, що вносить похибку при обліку газу, збільшує вірогідність аварійних ситуацій на компресорних станціях, газопроводах, газорозподільних станціях
Вміст вологі	Вміст вологі у газі характеризують абсолютним W' і відносним вологовмістом W_0. <i>Абсолютний вологовміст W'</i> дорівнює масі водяної пари в одиниці об'єму газової суміші, зведений до нормальних умов, і вимірюється в г/м³ або в кг/1000 м³. <i>Відносний вологовміст W_0</i> – відношення фактичного вмісту водяної пари в одиничному об'ємі газової суміші за даних тиску і температури до тієї кількості водяної пари, що могла б міститися в тому ж об'ємі і за тих же умов при повному насиченні. Відносний	Вологовміст природних газів залежить від тиску, температури, складу газу, характеристик середовища контакту. Парі води під час транспортування конденсуються, збираючись у низьких місцях газопроводу, порушуючи технологічний режим транспортування газу. Підвищений вологовміст може призвести до обмерзання газової арматури і спричинити виникнення аварійної ситуації. Наявність вологі у газі сприяє процесу корозії газопроводів, газоперекачувальних агрегатів та металевих обладнання компресорних станцій, утворенню кристалогідратів. Під час руху природного газу по

1	2	3
Температура точки роси або точка конденсації	вологоміст вимірюється у частках одиниці або відсотках. У пластових умовах природний газ насичений водяною паром, оскільки газонасінні породи завжди містять пов'язану, підшовну або крайову воду. Це температура, за якої газ повністю насичений водяними парами. Температура точки роси за вологою вимірюється в °С. Визначення точки роси вологи виконують за експлуатаційною документацією на прилади (вологоміри або гігрометри). Встановлено три основних методи визначення точки роси вологи: конденсаційний та метод Карла Фішера – титрування (ДСТУ ISO 10101-2:2007) та кулонометричний (ДСТУ ISO 10101-3:2007). Конденсаційний метод полягає у вимірюванні температури рівноваги між утворенням та випаровуванням роси на поверхні металічного дзеркала, яке контактує з газом. Цей метод використовується для визначення точки роси в газах, що не вміщують капель рідини, а точка роси вуглеводнів не перевищує точки роси вологи більше ніж на 5 °С. Суть методу титрування: відмірений об'єм газу пропускають крізь камеру, що містить порівняно малий об'єм поглинального розчину. Воду, що міститься у газі, розчиняють у поглинальному розчині, а потім титрують реагентом Карла Фішера з вольтометричним визначенням кінцевої точки. Суть кулонометричного методу: відмірений об'єм газу пропускають крізь камеру, що містить безводний, заздалегідь відтитрований анодний розчин. Йод для титрування	трубопроводах через звуження (регулюючі клапани, замірні пристрої, фільтри) понижуються тиск – дроселювання. Для умов експлуатації магістральних газопроводів дроселювання супроводжується зниженням температури газу. Різке падіння тиску і температури газу в регулюючих і запірних пристроях спричинює обмерзання газопроводів і пристроїв, сприяє утворенню гідратів. Кристалогідрати закупорюють прохідний переріз газопроводів і арматури, що може призвести до аварійної ситуації, а також до недостовірного обліку газу. Основний показник транспортної кондиційності газу. Для запобігання утворення гідратів та обмерзання у газовому потоці не допускається присутність крапельної рідини. Тобто газовий потік повинен бути в однофазному стані. Це забезпечується за умови, коли температура точки роси за даного тиску газу нижча температури газу. Під час транспортування та споживання газу навіть незначні відхилення від належного рівня транспортної кондиційності на різних етапах подання його до споживачів можуть призвести до порушення надійної роботи магістральних газопроводів, компресорних і газорозподільних станцій, міських газових мереж і газозастосовувачів установок. Нерідко зниження рівня транспортної кондиційності призводить до аварійних ситуацій. У зв'язку з цим точка роси за вологою нормується та регламентується.

1	2	3
	води, одержують кулонометрично з наявного розчину йодиду за реакцією: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ Точка роси або точка конденсації – температура, за якої з підвищенням тиску у газі з'являється перша крапля рідини. Температура, при якій відбувається повний перехід газу в рідину, називається точкою насичення. Усі гази можна перевести в рідину, змінюючи їх температуру або тиск. Температура, вище якої, змінюючи тиск, газ не може бути переведений у рідкий стан, називається критичною температурою. Тиск, необхідний для зрідження газу при критичній температурі, називається критичним. Об'єм газу за критичних температур і тиску називається критичним. Вуглеводневі гази у більшості випадків являють собою суміш. Критичні параметри суміші знаходяться між самими високими і самими низькими значеннями для індивідуальних газів. Критичний параметр газової суміші може підраховувати як суму добутків абсолютних значень компонентів. Такі параметри носять назву середньокритичних (псевдокритичних).	
Точка роси за вуглеводнями	Точка роси за вуглеводнями (t) – це температура, за якої газ повністю насичений парами вуглеводнів ($^{\circ}\text{C}$). Визначення точки роси вуглеводнів здійснюється за експлуатаційною документацією на прилади (воломіри або пігмометри), а також згідно з ДСТУ ISO 6327:2004, ДСТУ ISO/TR 11150:2016. Суть методу полягає у вимірюванні температури початку конденсації вуглеводнів на поверхні металевого дзеркала, що охолоджується у безперервному потоці над ним осушеного газу за сталого тиску.	Наявність у газі вуглеводнів, що конденсуються, призводить за певних термодинамічних умов до виділення конденсату, а також – до утворення кристалогідратів. Це знижує пропускну здатність магістральних газопроводів, збільшує потужність компресорних агрегатів. Крім того, утворені кристалогідрати закупорюють прохідний переріз газопроводів та арматури, що може призвести до аварійної ситуації.

1	2	3
Критична температура гідратуутворення	Максимальна температура (°C), вище якої ніяким підвищенням тиску не можна викликати утворення гідратів. Методи визначення: графічний, аналітичний, графоаналітичний, експериментальний.	Гідрати за зовнішнім виглядом нагадують брулну суміш снігу та льоду. За структурою газові гідрати – це тверді сполуки (клатрати), що утворюються при заповненні молекулами складових газу порожнеч, утворених молекулами води за допомогою водневого зв'язку. Загальна формула газових гідратів: $M_n H_2O$, де n – число молекул води, що може змінюватися у межах (5,75–17), залежно від складу газу та умов виникнення гідратів. На утворення гідратів впливають вологість, температура, тиск та компонентний склад газу. Такі чинники, як швидкість і турбулентність потоку, пульсація компресора або насоса, швидкі повороти та інші умови, що інтенсифікують перемішування суміші, також сприяють утворенню гідратів. Гідрати, утворені в турбулентному потоці, являють собою аморфну масу щільно спресованого снігу. Гідрати, утворені на прямих ділянках газопроводів, мають вигляд чітко виражених прозорих кристалів різноманітної форми. Утворення гідратів у газопроводах дуже небезпечне, оскільки процес проходить із збільшенням об'єму новоутворень, що може призвести до повної закупорки газопроводу і арматури, підвищення перепаду тиску до і після утвореної пробки з гідратів і виникнення вибухонебезпечних ситуацій. Під час нагрівання або зниження тиску нижче критичного гідрати розпадаються на газ і воду. Засоби запобігання гідратуутворення: зниження тиску в системі нижче рівноважного; підвищення температури газу до величини, що перевищує рівноважну; осушення газу з метою запобігання конденсації парів води.
В'язкість	Показник, що характеризує властивість чинити опір взаємному переміщенню частинок (шарів) газу. Головна причина виникнення внутрішнього тертя у газах – це існування зіткнень молекул, що хаотично рухаються. У відповідності з законом Ньютона, сила, що виникає між шарами газу під час його переміщення, пропорційна	Показник для проведення розрахунків процесів, пов'язаних із транспортуванням газів, теплообміном, фльтрацією, седиментацією та іншими операціями. В'язкість залежить від компонентного складу, температури та тиску. З підвищенням температури газу в'язкість збільшується, так як зростає швидкість і число молекул, що переміщуються із одного шару в

1	2	3
	градієнту швидкості у площині, що перпендикулярна до площини зсуву. Коефіцієнт пропорційності має назву коефіцієнта абсолютної (динамічної) в'язкості (текучості) μ та вимірюється в Па·с або Пз. Кількісно коефіцієнт динамічної в'язкості η дорівнює тій силі, що діє на одиницю поверхні одного з шарів речовини з боку другого шару, якщо $\Delta V/\Delta l = 1$.	інший, тобто зростає сила, що сповільнює рух одного шару і збільшує швидкість руху другого шару. За тиску вище 30-10 Па ці закономірності порушуються. При підвищенні тиску в'язкість газу збільшується. При високих тисках зі збільшенням температури в'язкість зменшується. Збільшення в'язкості сприяє наявності диоксида вуглецю, сірководню, азоту. Зі збільшенням молекулярних мас газів одного ряду в'язкість їх зменшується, а в'язкість рідин, навпаки, підвищується.
Відносна густина	Відносна густина будь-якого газу розглядається по відношенню до повітря: $d = \rho / 1,20445,$ або $d = M / 22,4 \cdot 1,20445,$ де 1,20445 – густина повітря за нормальних (стандартних) умов, кг/м³. $d_{20} = \rho_{20} / 1,20445,$ де 1,292 92; 1,225 4 і 1,204 45 – густина сухого повітря відповідно за температур 0, 15, 20 °С і тиску 101,325 кПа, кг/м³. Відносна густина газової суміші також визначається за допомогою аналітичного методу відповідно до вимог ДСТУ ISO 6976:2020. Відносну густина газової суміші обчислюють за правилом адитивності: $d = \sum d_i C_i$ де d_i – відносна густина i-го компонента; C_i – частка i-го компонента у газі. Одиниця вимірювання: безрозмірна – відносна характеристика.	Показник, що використовується у розрахунках витрат газу, числа Воббе, у теплотехнічних та інших розрахунках. За молекулярною масою та універсального газового сталою визначається питома газова стала R (Дж/кмоль·К) будь-якого вуглеводневого газу: $R = 8\,153,21 / M.$ За визначеними значеннями абсолютної густини газу для відповідних умов (температура 0, 15, 20 °С за тиску 101,325 кПа) обчислюють відносну густина газу, користуючись наступними формулами: $d_0 = \rho_0 / 1,292\,92; d_{15} = \rho_{15} / 1,225\,41.$
Густина газу	Це маса одиничного об'єму газу, що визначається відношенням молекулярної маси газу M до об'єму 1 моля газу: $\rho = M / 22,4.$ Найбільш поширеними лабораторними методами	Густина залежить від компонентного складу, тиску, температури, стисливості газу, використовується при розрахунку витрат газу та інших розрахунках. Густина тим більша, чим вище тиск та чим нижча температура. Із збільшенням густини (при постійних характеристиках

1	2	3
	визначення густини газу є методи загальнення і випікання. Методом загальнення густина визначається за допомогою скляних газових пікнометрів типу ІІІ місткістю 100 або 200 см³. Суть методу полягає у послідовному зважуванні скляного пікнометра з осушеним повітрям та осушеним газом за однакових температур та тиску. Методом витікання густини газу визначають за допомогою спеціальних приладів – ефузіометрів. Суть методу заснована на витіканні газів з малих отворів. Між швидкістю витікання газу з малого отвору і його густиною існує просте співвідношення. Швидкість витікання газу залежить від густини газу.	інших впливових складових) об'єм газу, що транспортується, зменшується. При збільшенні густини збільшується опір транспортування газу у газопроводах. У вітчизняних стандартах густина нормується за температури 20 °С та тиску 0,101 3 МПа.
Густина газу	Густина газу визначається за допомогою різних методів, таких як метод загальнення, випікання, а також за допомогою газових ваг Люкса, Арнета, Едварда або Шлюка. Для перерахунку густини газу, визначеної за температури 20 °С і тиску 101,325 кПа, на значення за температури 0 та 15 °С і тиску 101,325 кПа передбачено використання наступних формул: $\rho_0 = \rho_{20} \cdot 1,073; \rho_{15} = \rho_{20} \cdot 1,0174.$ Для зріджених вуглеводневих газів розрахунковий метод визначення густини встановлений ДСТУ EN ISO 8973:2020. Згідно з даною методикою визначається густина і тиск насиченої пари зріджених газів С₂ за компонентним складом, визначеним хроматографічним методом. Густина вуглеводневого зрідженого газу визначається за формулою: $\rho = 100 / \sum (X_i / \rho_i),$ де X_i – масова частка i-го компонента, %, ρ_i – густина i-го компонента за конкретної температури, кг/м³, n – число компонентів зрідженого газу. Одиниця вимірювання: кг/м³.	Під час виконання розрахунків процесів, пов'язаних із транспортуванням рідин, газів, теплообміном, фільтрацією, седиментацією та іншими операціями використовують значення густини та в'язкості.

1	2	3
Число Воббе	Характеристика якості газу, що визначає взаємозамінність різних газів. Як фізична величина число Воббе визначається відношенням вищої теплоти згорання газу до кореня квадратного з його відносної густини: $W = Q_v / \sqrt{\rho}$ Число Воббе визначається за допомогою аналітичного методу відповідно до ДСТУ EN ISO 6976:2016, ДСТУ ISO 13686:2015, ДСТУ ISO 15971:2022, ДСТУ 7721:2015, ДСТУ 4047:2001. Одиниця вимірювання: МДж/м³ (ккал/м³).	Число Воббе – це основний показник, що забезпечує нормальну експлуатацію побутових газових приладів. Використовується під час розрахунків газових горілок; визначає режим горіння газу, взаємозамінність газів різного складу для забезпечення нормального режиму горіння. Взаємозамінність газів є проблемою для газорозподільчих мереж, куди постачається газ з різними характеристиками. Значення числа для газових і газоконденсатних родовищ знаходяться в межах 40 195–50 244 кДж/м³, для нафтових родовищ – 46 057–60 711 кДж/м³. Число Воббе природного газу, що транспортується по магістральних газопроводах, становить від 11 000 до 12 000 кДж/м³. Відношення максимального значення числа Воббе до мінімального не перевищує 1,1, що відповідає рекомендаціям Міжнародної газової спільноти за допустимими межами відхилення.
Стисливість	Показник характеризує відхилення властивостей реальних газів від ідеального газу (ДСТУ ISO 12213-1:2009, ДСТУ ISO 12213-2:2009, ДСТУ ISO 12213-3:2009). За тисків, близьких до атмосферного, відхилення реальних газів від ідеального незначні та їх можна не враховувати, але за високих тисків необхідно вносити відповідні поправки. <i>Коефіцієнт стисливості (z)</i> – параметр, що характеризує здатність до ущільнення молекул реальних газів при зміні тиску і температури та кількісно оцінює відмінність реальних газів від ідеального. Коефіцієнт стисливості за стандартних умов за відомих густини природного газу і вмісті у ньому азоту та діоксиду вуглецю визначається за формулою: $z_c = 1 - (0,0741 \rho_c - 0,006 - 0,063 x_a - 0,0575 x_b)^2$ де ρ_c – густина газу за стандартних умов, кг/м³, x_a, x_b – молярні доли (у відсотках) азоту і діоксиду вуглецю відповідно.	Коефіцієнт стисливості залежить від тиску, температури і від компонентного складу газу. Застосовується у розрахунках витрат природного газу.

1	2	3
	Коефіцієнт стисливості (K) – це відношення фактора стисливості даного газу за робочих умов до його фактора стисливості за стандартних умов. Коефіцієнт стисливості визначається діленням реального об'єму даної маси газу при визначених температурі і тиску на його об'єм при тих же самих умовах, але обрахований за рівнянням закону ідеального газу.	
Теплоємність	Прийнято розрізнявати питому та істинну теплоємності газу. Питомою теплоємністю називається кількість тепла, що необхідна для нагрівання одиниці маси або об'єму газу на 1°C. Істинною теплоємністю називається граничне значення теплоємності, що дорівнює відношенню кількості теплоти dQ, що поглинає у певному термодинамічному процесі, до приросту його температури dt: $C = dQ / dt$. На практиці термодинамічних розрахунків використовуються теплоємність двох процесів – за сталого тиску (C_p) та за сталого об'єму (C_v). Теплоємність метану, kJ/m^3, становить: за сталого тиску – $2,167 \text{ kJ/m}^3$; за сталого об'єму – $1,65 \text{ kJ/m}^3$. Для газових сумішей теплоємність визначається за правилом адитивності: $C_e = \sum C_x$.	Теплоємність газу використовують для виконання термодинамічних розрахунків. Теплоємність газу змінюється зі зміною температури та тиску.
Ентальпія	Ентальпія (від грецької «enthalpo» – нагрівати) – функція, що описує стан системи та пов'язана з внутрішньою енергією та з проведеною роботою розширення, тобто з повною енергією системи або тіла: $H = U + pV$, Де U – внутрішня енергія системи, kJ/m^3, kcal/m^3, p – тиск, МПа; V – об'єм, m^3.	Ентальпію (другими словами тепловий ефект) газу використовують для проведення термодинамічних розрахунків. Ентальпія – функція температури: з підвищенням температури ентальпія зростає. Розрізняють максимальну ентальпію сумарного об'єму продуктів згорання RR , що зумовлює величину жаропроductивності газу, і максимальну ентальпію сухих продуктів згорання PP , що є основою для підрахунків втрат тепла внаслідок неповноти згорання газу.

1 Жаропродуктивність	2	3
Концентраційні межі запалення	Жаропродуктивність – максимальна температура, що розвивається при повному згоранні в умовах, коли тепло, що виділяється, повністю витрачається на нагрів продуктів згорання, що утворюються. Термін введено Д. І. Менделєєвим, від грецької «pyr» – вогонь. Тому жаропродуктивність ще називають пірометричною здатністю палива. Жаропродуктивність палива прямо пропорційна теплоті згорання та обернено пропорційна витратам тепла на нагрівання продуктів згорання до максимальної температури ($t_{\max}$), тобто обернено пропорційна добутку об'єму продуктів згорання та середньої теплосмості від 0 до $t_{\max}$. Показник вмісту газу в газоповітряних сумішах, за якого можливе їх запалення. Концентраційні межі запалення (за метаном) у суміші з повітрям складають в об'ємних відсотках: нижній – 5 %; верхній – 15 %. Нижня межа відповідає мінімальній концентрації, за якої можливі вибух. Концентраційні межі запалення для газу природного конкретного складу визначаються за ДСТУ EN ISO 4589-1:2015, ДСТУ EN ISO 4589-2:2015, ДСТУ EN ISO 4589-3:2015, ДСТУ 8829:2019.	Жаропродуктивність газу як його енергетична (пірометрична) характеристика визначає ефективність його застосування в техніці, особливо у високотемпературних процесах. На основі жаропродуктивності та температури продуктів згорання визначають тепло, що утворюється, і втрати тепла з відрахованими газами. За температурою, що розвивається під час згорання палива, визначається ефективність використання цього палива за формулою: $\eta = (t_1 - t_2) / t_1$ де t_1 – початкове значення температури процесу; t_2 – кінцеве значення температури процесу. Показник важливий для контролю роботи установок, що використовують газ, та під час розробки заходів щодо техніки безпеки у газовому господарстві. За концентрації газу у повітрі у межах запалювання та за наявності джерела запалювання можуть проходити процеси дефлаграції та детонації. Дефлаграція – процес звукового горіння, за якого утворюється зона (фронт) хімічних перетворень, що швидко переміщається. Передача енергії від зони реакції у напрямку фронту відбувається за рахунок теплопередачі. Відтізняється від детонації, за якої зона перетворень поширюється з надзвуковою швидкістю і передача енергії відбувається за рахунок ударного стискування. Швидкість горіння – швидкість поширення зони горіння залежно від кількості вибухової речовини (ВР). Горіння ВР відрізняється від детонації швидкістю поширення і характером хімічних перетворень. Якщо вміст газу в повітрі менше нижньої і більше верхньої границь займання, то газоповітряна суміш не здатна вибухати. Вона згорає спокійним полум'ям. Швидкість поширення фронту хвилі горіння газоповітряної суміші за атмосферного тиску становить приблизно 0,3–2,4 м/с, швидкість поширення вибухової хвилі – 900–1 100 м/с.

1	2	3
Температура запалення	Температура запалення (°C) газоповітряних сумішей характеризує умови запалювання і використовується під час розробки методів спалення та техніки безпеки.	Температура запалення газоповітряних сумішей характеризує умови запалювання і використовується під час розроблення методів спалення та дотримання техніки безпеки.
Теплота згорання	Теплота згорання (МДж/м³) вимірюється кількістю теплоти, що виділяється під час повного згорання одиниці маси або об'єму за незмінного тиску. Розрізняють вищу Q і нижчу Q_l теплоту згорання. Вища теплота згорання являє собою повну кількість теплоти, виділеної при згоранні 1 м³ газу. Нижча теплота згорання менше вищої на значення прихованої теплоти водяної пари продуктів згорання, що міститься у них і звичайно не використовується, оскільки продукти згорання не охолоджуються до такої температури за якої відбувається конденсація водяної пари. Нижча теплота згорання є більш прийнятною характеристикою. Теплоту згорання визначають лабораторним водяним калориметром. Порядок визначення регламентує ASTM D 1826. Метод полягає у безперервному спаленні об'єму газу з подальшим вимірюванням тепла, що виділилося та поглинулось потоком води. Теплота згорання газової суміші визначається розрахунковим методом відповідно до DСТU EN ISO 6976:2020, ISO 15971.	Для промислових газових пальників (DСТU 3336:1996, DСТU EN 676:2019) допускається використання газу в інтервалі 17,8–56,1 МДж/м³ (4 250–13 400 ккал/м³). Горючими елементами палива є вуглець і водень, а окисником – атмосферне повітря. Знижують енергетичну цінність палива баластні (інертні) елементи (азот, діоксид вуглецю, волога) знижують енергетичну цінність палива. Теплота згорання зменшується при збільшенні вмісту інертних газів. Зі збільшенням густини, тобто зі збільшенням вмісту етану та тяжких вуглеводнів (пентан, гексани + вищ), теплота згорання збільшується.
Теплопровідність газів	Здатність газу передавати тепло безпосередньо дотичними частками або предметам; зумовлена рухом молекул газу. Коефіцієнт теплопровідності (λ) прямо пропорційний кількості тепла, що проходить через тіло, та товщині цього тіла S і обернено пропорційний площі F ; різниці температур по обидві сторони тіла Δt , тривалості витікання теплового потоку τ : $\lambda = QS / F\tau(t_1 - t_2)$. Одиниця вимірювання: Вт/м·К.	Показник, що використовується під час теплотехнічних розрахунків. Теплопровідність газів залежить від молекулярної маси газу, тиску та температури.

1	2	3
Тиск насиченої пари	Тиск насиченої пари – тиск, за якого пара, що має дану температуру, знаходиться у стані насичення. Пара газу знаходиться у насиченому стані тільки у тому випадку, якщо є вільна поверхня рідини цієї речовини у замкненому просторі, тобто коли існують одночасно дві фази: рідка і газова. Тиск насиченої пари є функцією температури, а певне значення тиску відповідає конкретній температурі. Дані компонентного складу, визначеного хроматографічним методом, також є основою для розрахунку тиску насиченої пари зрідженого газу. Абсолютне значення тиску насиченої пари визначається методом послідовного наближення за формулою: $P = P_1 + (P_2 - P_1) \Delta P_1 / (\Delta P_1 - \Delta P_2),$ де: P_1 – менший заданий абсолютний тиск зрідженого газу, МПа; P_2 – більший заданий абсолютний тиск зрідженого газу, МПа; $\Delta P_1 = P_{01} - P_1, \Delta P_2 = P_{02} - P_2,$ $De P_{01}$ і P_{02} – абсолютний тиск насиченої пари зріджених газів, що визначається за формулою: $P_0 = \sum x_i f_i,$ де X_i – вміст i-го компонента в зрідженому газі в мольних частках; f_i – fugitivity i-го компонента у зрідженому газі, МПа.	Тиск насиченої пари має важливе практичне значення. З одного боку, бажано, щоб тиск був невисоким, оскільки знижуються металовміст і вартість обладнання. З іншого боку, за будь-якої температури середовища в ємкості повинен бути такий тиск насиченої пари, щоб забезпечувалася нормальна робота автоматичної і регулюючої арматури.
Інтенси́вність запаху	Інтенси́вність запаху (бали) – це необхідний ступінь одоризації, що оцінюється органолептичним методом, тобто ступінь впливу речовини на органи нюху. Інтенси́вність запаху повинна забезпечувати виявлення газу при його концентрації у повітрі не більше 1 об. %. Інтенси́вність запаху визначається згідно з ДСТУ ГОСТ 22387.5:2017, ДСТУ ISO 13734:2015, ДСТУ ISO 13686:2015, EN 437.	Для надання газу сильного специфічного запаху використовуються одоранти. Як одоранти використовують меркаптани (суміш природних меркаптанів, етилмеркаптан, метилмеркаптан, пропілмеркаптан, ізопропілмеркаптан тощо) і сульфіді (діетилсульфід, діметилсульфід, діметилдисульфід) та інші. В Україні для одоризації вуглеводневих газів використовують етилмеркаптан (C_2H_5SH) та суміш природних меркаптанів – органічні сполуки сірки, що мають різкий

1	2	3
		неприємний запах одорантів, обмежується ДСТУ ISO 13686:2015, EN 437, що регулюють вміст меркаптанової сірки. Це стимулює пошук нових одорантів з низьким вмістом сірки. Серед нових одорантів можна відзначити речовини, запатентовані Японією, що містять діметилсульфід, трет-бутилмеркаптан і трет-гептилмеркаптан співвідношенні у 1:0,8-3:(0,02-0,1) або діетилсульфід, трет-бутилмеркаптан, трет-гексилмеркаптан у співвідношенні 1:0,8-3:(1,05-0,3). Ці одоранти стійкі до дії окиснювачів. Також відомі інші одоранти, такі як кротоновий альдегід ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), що є прозорою рідиною з різким запахом. При горінні він розкладається до H_2O та CO. Кротоновий альдегід є вибухонебезпечним за концентрації у повітрі 2,95-15,5 %. Під час зберігання на повітрі він швидко димеризується.
Октанове число	Октанове число визначається за формулою (ДСТУ EN 16723-1, ISO 15403-1): $\text{OЧ} = \sum \text{OЧ}_i C_i / \sum C_i,$ де OЧ_i – октанове число i-го горючого компонента стисненого газу; C_i – об'ємна частка i-го горючого компонента стисненого газу в суміші; n – кількість горючих компонентів стисненого газу.	Зменшується зношування циліндро-поршневої групи. Під час запуску холодного двигуна не утворюється плівки із бензину, що змиває змашувальні речовини. Газ згорає повільніше, і тиск у циліндрах зростає не так швидко – ударні навантаження на деталі двигуна менші. Завдяки кращому змшуванню газу із повітрям і тому, що газова суміш швидше і рівномірніше розподіляється у циліндрі – покращуються характеристики двигуна, він працює тихіше. Для пуску не потрібно прогрівати газу в двигунах практично не утворюється нагар. Газ у порівнянні з бензином значно чистіший, тому у карбюраторі та інжекторі не утворюється бруд.
Оксид вуглецю (CO)	Безбарвний токсичний газ без запаху і смаку.	CO є основним горючим компонентом генераторних, доменних і конверторних газів. Жаропроductивність оксиду вуглецю складає біля 2370 °C, тобто приблизно на 140 °C вище за жаропроductивність водню і на 330 °C вище. CO має здатність вступати у реакції з гемоглобіном крові. При вмісті у повітрі 0,04 % CO біля однієї третини гемоглобіну крові

1	2	3
		вступає у хімічну сполуку з СО. При вмісті у повітрі біля 0,1 % СО процент хімічно пов'язаного з СО гемоглобіну підвищується до 50 %, а при 0,4 % СО – перевищує 80 %. Тому СО є дуже токсичною речовиною. Перебування протягом години в атмосфері, що містить 0,15–0,20 % СО, є надто шкідливим для організму. Перебування на повітрі, що містить 0,5 % СО, протягом 5–6 хв смертельно небезпечне. Токсичність СО вимагає особливої уваги під час спалення газів з високим вмістом СО. Це включає ретельну перевірку герметичності газових мереж, одоризацію газу, вентиляцію приміщень, використання спеціальних протипогазів і приладів для визначення вмісту СО в повітрі, а також навчання працюючих правилам безпеки. Газ з високим вмістом СО не рекомендовано застосовувати як побутове паливо у квартирах.

ДОДАТОК К



Рис. К.1. Діаграма Ішікави щодо мікробіологічного забруднення авіаційних палив паливних систем літаків

Таблиця К.1. Систематизація чинників появи мікробіологічного забруднення в паливах

№ з/п	Причинно-наслідковий фактор	Чинники
1	Умови довкілля	чинники зовнішнього середовища, що впливають на розвиток мікроорганізмів в паливі під час його зберігання, транспортування та використання
2	Технічний фактор	низка чинників, утворення яких стосуються засобів використання, транспортування або зберігання палив
3	Людський фактор	це сукупність компететтності та професійних якостей працівників, які забезпечують виконання процесів зберігання, транспортування та використання авіаційних палив
4	Паливо	чинники, що стосуються складу палива на кожному етапі його життєвого циклу
5	Методичне забезпечення	визначається наявністю нормативної та методичної документації, інструкцій тощо

ДОДАТОК Л

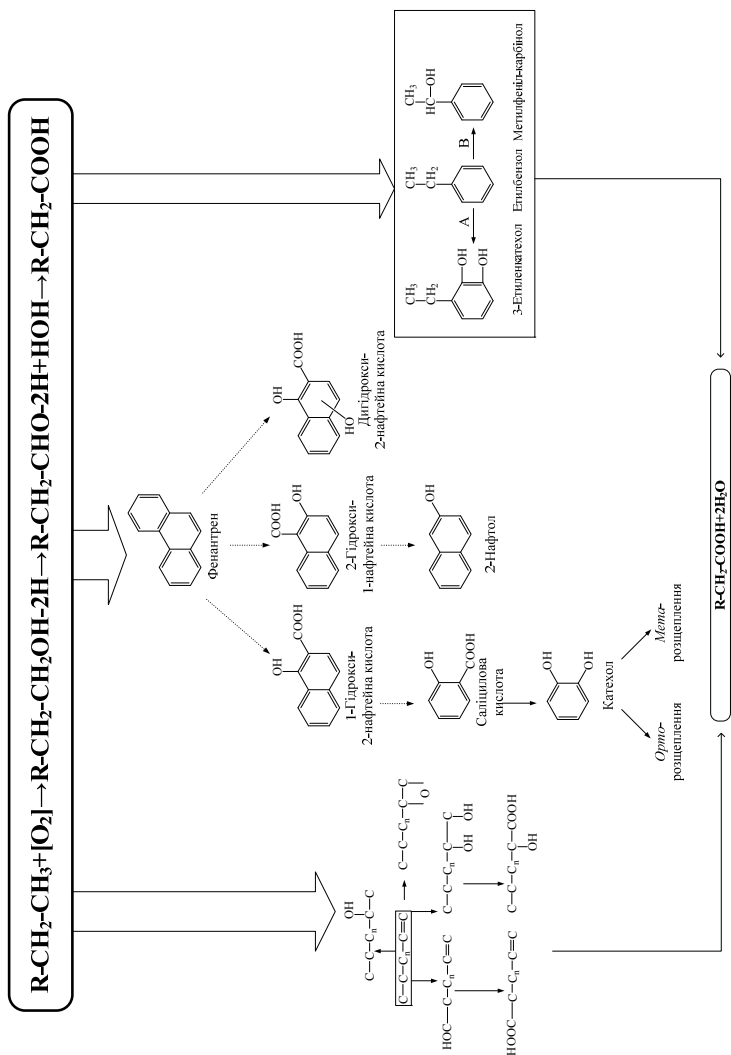
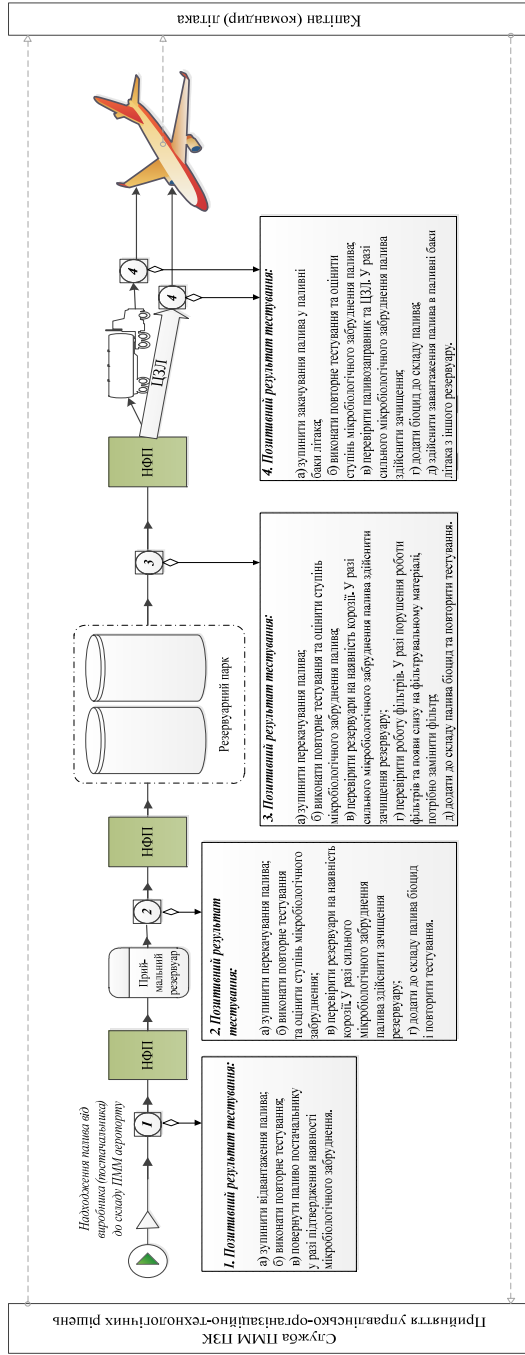


Рис. Л.1. Узагальнений механізм біодеструкції авіаційних палив

ДОДАТОК М



– місце відбирання зразка для оперативного тесту на наявність мікробіологічного ураження;

НПФ – насосно-фільтраційний пункт; ЦЗЛ – централізоване заправлення літака

Рис. М.1. Феноменологічна чотириступенева модель моніторингу мікробіологічного забруднення авіаційного палива

ДОДАТОК Н

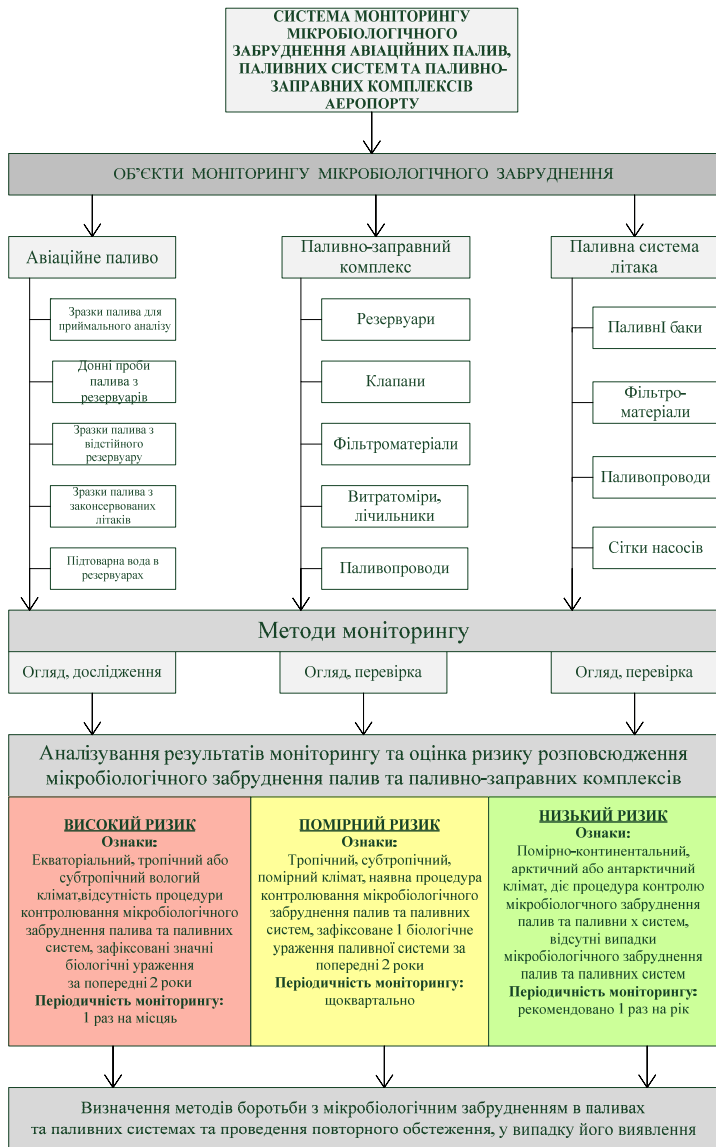


Рис. Н.1. Система моніторингу мікробіологічного забруднення палив та паливних систем

ДОДАТОК О

Таблиця О.1. Стандартні умови для проведення вимірів і розрахунків, прийняті в різних країнах

Країна	Стандартна температура під час розрахунку теплоти згорання, °C	Стандартна температура під час приведення об'єму газу до стандартних умов, °C
Аргентина	–	15 *
Австралія	15	15
Австрія	25	0
Бельгія	25	0
Бразилія	–	0
Канада	15	15
Китай	20	20
Чехія й Словаччина	25	20 і 0
Данія	25	0
Єгипет	–	15
Фінляндія	–	15
Франція	0	0
Німеччина	25	0
Гонконг	–	15
Угорщина	–	0
Індію	–	0
Індонезія	–	0
Іран	–	15
Ірландія	15	15
Італія	25	0
Японія	0	0
Нідерланди	25	0
Нова Зеландія	–	15
Норвегія	–	15
Пакистан	–	15
Румунія	25	15 і 0
Росія	25	20 і 0
Іспанія	0	0
Швеція	–	0
Великобританія	15	15
США	15	15

* 15 °C відповідає 60 °F

У таблиці наведені стандартні значення температури, використовувані під час розрахунку теплоти згорання й під час приведення об'єму газу до стандартних умов у різних країнах світу. Значення стандартного тиску для всіх країн однаково й становить 101,325 кПа.

ДОДАТОК П

Таблиця П.1. Токсичність деяких газів

Найменування газу	Характер дії	Токсична концентрація, %	ГДК
Метан, Етан, Пропан, Бутан, Пентан	Наркотичний, сила якого збільшується із збільшенням числа атомів вуглецю. Високі концентрації викликають отруєння	25–30	–
Етилен	Наркотичний	80–90	–
Пропілен, α - і β -бутилені, Ізобутилен, Амільлен	Подразнювач дихальних шляхів	50	0,1 мг/л
Дивініл	У великих концентраціях – наркотик; у малих – подразнювач	–	0,1 мг/л
Водень	Фізіологічно інертний газ, але у великих концентраціях викликає задуху, отруєння	–	–
Ацетилен	Наркотичний	10	0,5 мг/л
Азот	Фізіологічно інертний газ	–	–
Кисень	–	–	–
Хлор	Подразнює дихальні шляхи, набряк легенів, високі концентрації викликають смерть	0,1 мг/л	0,001 мг/л
Сірководень	Сильна отрута, подразнювач очей та дихальних шляхів	0,001 мг/л	0,002 мг/л
Аміак	Подразнювач верхніх дихальних шляхів та очей	0,1 мг/л	0,02 мг/л
Оксид вуглецю	Викликає головний біль, втрату свідомості, задуху, судоми	0,23 мг/л	0,02 мг/л
Вуглекислота	Наркотичний, подразнювач очей та слизової	–	0,1 мг/л
Бром	У деякій мірі слабше хлору	0,011–0,023 мг/л	0,002 мг/л

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Сергій Валерійович БОЙЧЕНКО
Андрій Пилипович ПУШАК
Олена Борисівна ШЕВЧЕНКО
Андрій Борисович ГРИГОРОВ
Ірина Олександрівна ШКІЛЬНЮК
Анна Валеріївна ЯКОВЛЄВА
Вікторія Степанівна РІБУН
Петро Іванович ТОПІЛЬНИЦЬКИЙ

АЛЬТЕРНАТИВНІ МОТОРНІ ПАЛИВА ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСТЬ

ПІДРУЧНИК

*За загальною редакцією
доктора технічних наук, професора, академіка УНГА
Бойченка Сергія Валерійовича*

Підписано до друку 11.11.2025 р. Формат 60х84 1/16.
Друк цифровий. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 20,5. Тираж 300 прим.

Видавництво «SBA Print»
тел.: +38067-393-33-34
e-mail: 3933334@ukr.net

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 5409 від 02.08.2017 року.