Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря
Національна академія наук України

Національний авіаційний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Гайдай Ольга Олександрівна

УДК 662.758.2:665.7.038

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТАНОЛЬНИХ БЕНЗИНІВ З НАНОРОЗМІРНИМИ СФЕРОЇДАЛЬНИМИ КАРБОНОВИМИ КЛАСТЕРАМИ

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ О.О. Гайдай

Науковий керівник:
Полункін Євген Васильович,
кандидат хімічних наук

Київ - 2019

АНОТАЦІЯ

Гайдай О.О. Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 – "Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів". Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря, НАН України, Національний авіаційний університет, МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційну роботу присвячено створенню етанолвмісних палив, що містять низькі концентрації (10^{-3} – 10^{-2} %, мас.) бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок, з покращеними експлуатаційними та екологічними властивостями.

У зв’язку з різким зростанням обсягів використання біобензинів у світовій практиці виконується пошук і впровадження різних сполук та їх сумішей як присадок для зменшення негативного впливу таких палив на експлуатаційні характеристики двигунів. Однак, більшість існуючих сполук та присадок на їх основі є монофункціональними і додаються у досить високих концентраціях. Тому пошук нетоксичних поліфункціональних присадок до етаноловмісних палив є актуальним науково-прикладним завданням.

Завдяки унікальним властивостям нанорозмірних сфероїдальних карбонових кластерів вони можуть знайти застосування як присадки до палива, що одночасно покращує декілька експлуатаційних характеристик. Введення таких сполук до складу бензинів не потребує високих концентрацій присадки.

В дисертаційній роботі як присадки до етанольного палива для поліпшення експлуатаційних властивостей досліджували нанорозмірні карбонові структури, що складаються з багатошарових карбонових сфер – оніони (CNOs – carbon nanoonions). Внаслідок їх поганої розчинності (менше 0,001 %, мас.) у вуглеводневих і спиртових малов'язких рідинах, вплив таких речовин на характеристики моторних палив в світі досліджено не було. З метою покращення розчинності одержаних нанокластерів в оксигенатних компонентах палив була проведена хімічна модифікація поверхні вуглецевих кластерів бромуванням. Для отримання присадки до етанольних палив модифіковані нанокластери CNOs–Br розчинені в абсолютованому етанолі і введені у базову рецептуру палива Е-85 в концентрації 0,01 %, мас.

Методами скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії показано, що карбонові наночастинки мають сферичну форму, розмір індивідуальних часток складає 5 … 40 нм. При дослідженні розчинів синтезованих наночастинок методом динамічного розсіювання лазерного світла було встановлено, що гідродинамічний діаметр карбонових нанокластерів, сольватованих у спиртових розчинниках, значно перевищував розмір індивідуальних частинок присадки і, в залежності від природи розчинника, становив 20 … 1000 нм.

Згідно з запропонованою моделлю, зміни властивостей рідкої фази обумовлені процесом утворення доменів – супрамолекулярних сольватованих угрупувань молекул рідини навколо нанорозмірних частинок. Формування доменів супроводжується додатковою наведеною поляризацією молекул середовища внаслідок їх орієнтації і зміщення електронної густини під впливом полярних бромованих карбонових наночастинок. Упорядкована структура доменів з орієнтацією вуглеводневих фрагментів молекул розчинника до зовнішньої поверхні таких надмолекулярних об'єктів, а гідроксильних груп – до центроутворюючих нанокарбонових частинок, істотно змінює фізико-хімічні властивості і експлуатаційні характеристики палива.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Уперше запропоновано використання бромованих сфероїдальних карбонових кластерів як присадок до етанольних моторних палив і встановлено їх позитивний вплив на низку експлуатаційних характеристик цих палив, таких як тиск насичених парів палива, корозійна агресивність, критичне навантаження до задиру.

- Доведено, що покращення пускових, трибологічних, антикорозійних та енергетичних властивостей етанольних палив відбувається завдяки формуванню супрамолекулярних сольватованих угрупувань (доменів), центром яких є нанорозмірні карбонові кластери. Склад і характеристика наночастинок, присутність гетероатомів і спряжених систем подвійних зв'язків визначає їх підвищену сорбційну здатність по відношенню до молекул етанолу, які є основою оксигенатного палива.

- Виявлено вплив мікроструктурних змін у досліджуваній системі на її макрофізичні властивості та знайдено взаємозв'язок між фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями етанольних палив, що містять нанокарбонові кластери.

- Встановлено, що утворення супрамолекулярних сольватних угрупувань, центром яких є нанорозмірні карбонові кластери $CNOs–Br_n$, в етанольному середовищі, відбувається за участю різних за природою сил міжмолекулярної взаємодії. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять кулонівські сили взаємодії між електронами та ядрами молекул етанолу та поверхневими атомами наночасток. Наявність цієї взаємодії спричиняє позитивне відхилення від закону Рауля в системі сумішеве паливо–пар, що містить як етанол, так і легкі вуглеводні, та сприяє підвищенню тиску насичених парів. Останнє забезпечує поліпшення пускових властивостей та якісне згоряння сумішевого етанольного палива.

- Показано, що орієнтаційне упорядкування молекул етанолу під дією бромованих сфероїдальних карбонових кластерів зумовлює гідрофобізацію сумішевого палива, про що свідчить зменшення діелектричної проникності

за низьких концентрацій добавки. Отже, покращуються протизношувальні (критичне навантаження структурованого розчину до задиру зростає) та антикорозійні властивості палива. Встановлено, що введення до етанольного палива нанокарбонової присадки гальмує корозію металів і не потребує додаткового введення інгібіторів корозії.

Практичне значення отриманих результатів.

- Розроблено оптимальну рецептуру сумішевого етанольного палива Е-85 із присадками на основі бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок. За основними показниками якості створене етанольне паливо відповідає вимогам до товарних автомобільних бензинів ДСТУ 7687-2015, ASTM D 5798 – 07 та CWA 15293:2005.

- Досягнуто покращення пускових властивостей етанольних моторних палив завдяки суттєвому і стабільному в часі збільшенню тиску насичених парів за присутності наноприсадок.

- Встановлено, що запропонована присадка за ефективністю антикорозійної дії співставлювана з таким типовим інгібітором корозії, як ТЕТА (триетилентетрамін).

- Знайдені закономірності покращення антикорозійних та трибологічних властивостей етанольних моторних палив із бромованими наноприсадками дозволяють підвищити ресурс експлуатації двигунів під час роботи на таких паливах.

- Експериментально доведено, що паливо розробленої рецептури з бромованими карбоновими сфероїдальними кластерами має низку енергетичних і екологічних переваг перед нафтовим автомобільним бензином А-95:

- ✓ зростає значення максимального крутного моменту (на 4%) та ефективного коефіцієнта корисної дії (на 20 %);
- ✓ на 17 % зменшується показник питомої ефективної витрати теплоти;

- ✓ значно зменшуються токсичні викиди монооксиду вуглецю (у п’ять разів), оксидів азоту (у 10 разів), незгорілих вуглеводнів (удвічі), що підтверджено стендовими випробуваннями.

Новизна та корисність отриманих результатів досліджень підтверджені патентом України на винахід; теоретичні та експериментальні дослідження, проведені автором, дозволили створити і впровадити у виробництво «Біоетанольне моторне паливо Е-85» у ВГ «Техінсервіс» (акт від 04.03.2015 р.); основні результати дисертаційної роботи включено до курсу дисциплін: «Хімічна технологія твердих природних енергоносіїв» та «Хіммотологія», що викладаються студентам НАУ (акт від 27.08.2018 р).

Ключові слова: етанольне паливо, нанорозмірні сфероїдальні карбонові кластери; фізико-хімічні, експлуатаційні, екологічні властивості палива.

Список наукових публікацій за темою дисертації

Розділ монографії

1. Гайдай О. Вплив присадок на основі нанорозмірних сфероїдальних карбонових кластерів на експлуатаційні властивості етанольних бензинів / О. Гайдай, Я. Березницький, Н. Хімач та ін. // Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія [за заг. ред. проф. С.В. Бойченка]. – К.: Центр навчальної літератури, 2017. – Розділ І. – С. 35–38. (Особистий внесок – здобувачем експериментально показана можливість використання нанорозмірних сфероїдальних кластерів як присадок для покращення експлуатаційних властивостей сумішевих етанольних палив).

Статті у фахових виданнях

2. Нові підходи до створення альтернативних моторних палив з поновлюваної сировини / **О. А.Гайдай**, Н. Ю. Химач, В. С. Пилявский, Е. В. Полункин. // ScienceRise. – 2016. – №6. – С. 13–21. DOI:10.15587/2313-8416.2016.71955. (Особистий внесок – здобувачем проведено порівняльні дослідження експлуатаційних показників товарного вуглеводневого бензину та сумішевого етанольного палива Е-85 з нанокарбоновими кластерами).

3. **Гайдай О. О**. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів / **О. О. Гайдай**, В. С. Пилявський, Є. В. Полункін // Наукоємні технології. – 2016. – №1. – С. 3–8. (Особистий внесок – здобувачем досліджено вплив нанорозмірних карбонових сфероїдальних кластерів на процес структуроутворення з подальшою зміною експлуатаційних характеристик сумішевого етанольного палива).

4. Диметиловый эфир и спирты C_1-C_4 как альтернативное топливо, полученное конверсией синтез-газа в системах аэрозольного ультрадисперсного катализатора / Н. Ю.Химач, **О. А. Гайдай**, Е. В. Полункин, С. Л. Мельникова // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – 2013. – №5. – С. 113–124. (Особистий внесок – здобувачем обґрунтовано ефективність використання високих концентрацій етанолу в суміші з бензином).

5. Вплив хімічного складу на тиск насиченої пари в моторних біологічних паливах / [Є. В. Полункін, С. О. Зубенко, **О. О. Гайдай** та ін.] // Вісник НАУ. – 2010. – №1. – С. 258–261. (Особистий внесок - здобувачем виконано дослідження зміни тиску насичених парів палива залежно від його хімічного складу).

6. Спиртовмісні палива / Є. В.Полункін, С. О. Зубенко, **О. О. Гайдай**, О. В. Кузнєцова // Вісник НАУ. – 2010. – №2. – С. 137–141. (Особистий

внесок – здобувачем розглянуто літературу з питань використання етанолу як основи альтернативних спиртовмісних палив).

7. Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів / [В. С. Пилявський, **О. О. Гайдай**, К. О. Кирпач та ін.] // Катализ и нефтехимия. – 2012. – №21. – С. 162–167. (Особистий внесок – здобувачем здійснено експериментальні дослідження, оброблення експериментальних даних та необхідні розрахунки).

8. Улучшение смазывающих свойств этанольных моторных топлив / В. С.Пилявский, Г. А. Ковтун, Е. В. Полункин, **О. А. Гайдай** // Катализ и нефтехимия. – 2009. – №17. – С. 84–87. (Особистий внесок – здобувачем виконано приготування зразків для проведення експериментальних досліджень, аналіз отриманих даних).

9. Полункін Є. В. Етанол у бензинах / Є. В. Полункін, **О. О. Мальченко**, Г. О. Ковтун. // Катализ и нефтехимия. – 2008. – №16. – С. 58–62. (Особистий внесок – здобувачем проведені експериментальні дослідження та оброблення даних).

Статті у закордонних фахових виданнях

10. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters / **O.Haidai**, V. Pilyavskiy, Y. Shelud'ko, Y. Polunkin // EUREKA: Physical Sciences and Engineering. – 2016. – № 6. – P. 3–10. DOI:10.21303/2461-4262.2016.00213 (Особистий внесок – здобувачем досліджено вплив нанокарбонових кластерів на трибологічні та корозійні властивості етанольних моторних палив шляхом формування надмолекулярної структури цих палив).

Патенти України на винахід

11. Пат. 105373 Україна МПК С 10L 1/02. Композиція паливна сумішева для двигунів внутрішнього згорання / **О.О.Гайдай**, С.О.Зубенко, Є.В Полункін.; Заявл. 27.07.2011; Опубл. 12.05.2014. Бюл. 5 (Особистий

внесок – здобувачем проведені експериментальні дослідження, оброблення експериментальних даних, а також написання тексту патенту).

Матеріали і тези доповідей на науково-практичних конференціях

12. **Мальченко О.О**. Розробка паливних композицій на базі бензинів та аліфатичних спиртів з використанням стабілізаторів / **О.О. Мальченко** // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції студентів та молодих учених «Політ», 10–11 квітня 2008р. – Київ, 2008. – С. 385.

13. **Мальченко О.О**. Розробка паливних композицій на базі бензинів та аліфатичних спиртів з використанням стабілізаторів / **О.О. Мальченко**, Є.В.Полункін, Г.О.Ковтун // II Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології», 3–5 червня 2008р.: тези доп. – Київ, 2008. – С. 301-302.

14. **Мальченко О.О**. Дослідження властивостей бензино-спиртових паливних композицій / **О.О. Мальченко** // XI Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України, 13–14 листопада 2008р.: тези доп. – Одеса, 2008. – С. 22.

15. **Гайдай О.А**. Улучшение смазывающих свойств этанольных моторных топлив / В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, **О.А. Гайдай** // II Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, 23–26 вересня 2009р.: тези доп. – Вінниця, 2009. – С. 387–389.

16. **Гайдай О.О.** Покращення хіммотологічних характеристик етанолвмісних палив / **О.О. Гайдай**, С.О. Зубенко, Є.В. Полункін // III Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології»: тези доп. – Київ, 2010. – С. 44-46.

17. **Гайдай О.О.** Екологічні та експлуатаційні характеристики палива моторного біологічного Е-85 / **О.О. Гайдай**, С.О. Зубенко, Є.В. Полункін // III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю, 21–24 вересня 2011р.: тези доп. – Вінниця, 2011. – Т.1. – С.308-310.

18. **Гайдай О.О**. Дослідження хіммотологічних властивостей бензино-етанольних паливних композицій / **О.О. Гайдай**, С.О. Зубенко, Т.М. Каменєва [та ін.] // IV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології», 24–28 вересня 2012 р.: тези доп. – Одеса, 2012. – С. 59-63.

19. **Гайдай О.О**. Дослідження фізико-хімічних властивостей моторних палив з високим вмістом біоетанолу / **О.О. Гайдай**, С.О. Зубенко, Т.М. Каменєва [та ін.] // XXVII наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України, 21–22 березня 2012 р.: тези доп. – Київ, 2012. – С. 169.

20. Зубенко С.О. Підвищення динамічної міцності біоетанольного палива в результаті обробки ультразвуком / С. О. Зубенко, В. С. Пилявський, **О.О. Гайдай** [та ін.] // XXVII наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України, 21–22 березня 2012 р.: тези доп. – Київ, 2012. – С.170.

21. **Гайдай О.О.** Дослідження трибологічних, енергетичних і екологічних характеристик біопалив Е-85 / **О.О. Гайдай**, К.О. Кирпач, С.О. Зубенко [та ін.] / XXVIII Наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України, 28–29 березня 2013 р.: тези доп. – Київ, 2013. – С. 56.

22. **Гайдай О.О**. Вплив вуглецевих нанокластерів на експлуатаційні властивості біоетанольних палив / **О.О. Гайдай**, К.О. Кирпач, В.С. Пилявський [та ін.] // Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: V Міжнародна науково-технічна конференція, 5–8 жовтня 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 341–346.

23. Полункин Е.В. Влияние углеродных нанокластеров на трибологические характеристики моторных топлив / Е.В. Полункин, **О.А. Гайдай**, В.С. Пилявский [и др.] // Межд. научно-техническая конференция. “Поликомтриб – 2015”, 23 – 26 2015 р.: тези доп. – Гомель, 2015. – С.187.

ABSTRACT

Haidai O.O. Performance properties of ethanol fuels with spheroidal nanosized carbon clusters. – Qualification scientific work published as the manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Technical Sciences (PhD) in the speciality 05.17.07 – "Chemical technology of fuels and lubricants". – V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, National Aviation University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to the creation of ethanol-containing fuels containing low concentrations (10^{-3} - 10^{-2} %, by mass) of brominated spheroidal carbon nanoparticles, with improved operational and environmental properties.

In connection with the rapid growth of volumes of use of biobenzenes in world practice, the search and implementation of various compounds and mixtures thereof as additives to reduce the negative impact of such fuels on the performance of engines is being carried out. However, most of the existing compounds and additives on their basis are monofunctional and added at relatively high concentrations. Therefore, the search for non-toxic polyfunctional additives to ethanol-containing fuels is an actual scientific and applied task.

Thanks to the unique properties of nanosized spheroidal carbon clusters, they can find application as an additive to fuel, which simultaneously improves several performance characteristics. The introduction of such compounds into gasoline does not require high concentrations of the additive.

In the dissertation, nanosized carbon structures consisting of multilayer carbon nanospheres (CNOs - carbon nanoonions) were studied as additives to ethanol fuel for improving operational properties. Due to their poor solubility (less than 0.001% by mass) in hydrocarbon and alcohol low viscous liquids, the effect of such substances on the characteristics of motor fuels in the world was not

investigated. In order to improve the solubility of the obtained nanoclusters in oxygenated fuel components, a chemical modification of the surface of carbon clusters by bromination was carried out. To obtain an additive to ethanol fuels, modified CNOs-Br nanoclusters dissolved in absolute ethanol and introduced into the base formula of fuel E-85 at a concentration of 0.01% by weight.

Using scanning and transmitted electron microscopy, it has been shown that carbon nanoparticles have a spherical shape, the size of the individual particles is 5 ... 40 nm. In the investigation of solutions of synthesized nanoparticles by the method of dynamic scattering of laser light, it was established that the hydrodynamic diameter of carbon nanoclusters solvated in alcoholic solvents significantly exceeded the size of the individual particles of the additive and, depending on the nature of the solvent, was 20 ... 1000 nm.

According to the proposed model, changes in the properties of the liquid phase are due to the process of formation of domains - supramolecular solvatated groups of liquid molecules around nanosized particles. The formation of domains is accompanied by an additional polarization of the medium molecules due to their orientation and displacement of the electron density under the influence of polar brominated carbon nanoparticles. Organized structure of the domains with the orientation of the hydrocarbon fragments of the solvent molecules to the outer surface of such supramolecular objects, and the hydroxyl groups to the centrifugal nanocarboxylic particles, substantially changes the physical and chemical properties and performance characteristics of the fuel.

Scientific novelty of the results.

- For the first time, the use of brominated spheroidal carbon clusters as additives to ethanol motor fuels has been proposed and their positive influence on a number of operational characteristics of these fuels, such as saturated vapor pressure, corrosive aggressiveness, critical load to scuffing, has been established.

- It is proved that the improvement of the starting, tribological, anticorrosion and energy properties of ethanol fuels is due to the formation of supramolecular

solvated groups (domains), the center of which are nano-sized carbon clusters. The composition and characterization of nanoparticles, the presence of heteroatoms and conjugated systems of double bonds determine their increased sorption ability in relation to ethanol molecules, which are the basis of oxygenate fuel.

- The influence of microstructural changes in the investigated system on its macrophysical properties was revealed and the relationship between the physical, chemical and operational properties of ethanol fuels containing nanocarbon clusters was found.

- It was established that the formation of supramolecular solvate groups, the center of which is the nanosized carbon-free clusters CNOs-Brn, in the ethanolic medium, takes place with the participation of various intermolecular interaction forces in nature. The basis of the intermolecular interaction are the Kulon forces of interaction between the electrons and nuclei of the ethanol molecules and the surface atoms of the nanoparticles. The presence of this interaction leads to a positive deviation from the Raoul law in a mixture of fuel-steam containing both ethanol and light hydrocarbons, and contributes to increasing the pressure of saturated vapors. The latter provides improvement of starting properties and high-quality combustion of mixed ethanol fuel.

- It has been shown that the orientation of the ethanol molecules under the action of brominated spheroidal carbon clusters causes the hydrophobization of the mixed fuel, as evidenced by the decrease in dielectric constant at low concentrations of the additive. Consequently, the anti-wearing (the critical load of the structured solution increases) and anti-corrosion properties of the fuel are improved. It was established that introduction into ethanol fuel of nanocarboxylic additive inhibits corrosion of metals and does not require additional introduction of corrosion inhibitors.

The practical value of the results

- An optimal formulation of a mixture of ethanol fuel E-85 with additives on the basis of brominated spheroidal carbon nanoparticles has been developed.

According to the main indicators of quality, the produced ethanol fuel meets the requirements for commercial automotive gasoline DSTU 7687-2015, ASTM D 5798-07 and CWA 15293: 2005.

- The improvement of the starting properties of ethanol engine fuels has been achieved due to the substantial and steady increase in the pressure of saturated vapors in the presence of nanoparticles.

- It has been established that the proposed additive for the effectiveness of anti-corrosion action is compatible with such a typical corrosion inhibitor as TETA (triethylentetramine).

- The regularities of improvement of anticorrosion and tribological properties of ethanol motor fuels with brominated nanotubes can improve the lifetime of engines while working on such fuels.

- It has been experimentally proved that the fuel of the developed formulation with brominated carbonium spheroidal clusters has a number of energy and environmental advantages over the petroleum automobile gasoline A-95:

- ✓ increases the value of the maximum torque (by 4%) and the effective efficiency (by 20%);
- ✓ the indicator of the specific effective heat consumption decreases by 17%;
- ✓ toxic emissions of carbon monoxide (five times), nitrogen oxides (10 times), and unburned hydrocarbons (doubly) are significantly reduced, which is confirmed by bench tests

The novelty and usefulness of the obtained research results are confirmed by the patent of Ukraine for the invention; the theoretical and experimental researches carried out by the author allowed to create and introduce into production "bio-ethanol motor fuel E-85" at Production Group "Techinservice" (act dated 04.03.2015); the main results of the dissertation work are included in the course of disciplines: "Chemical technology of solid natural energy sources" and "Chemmotology", taught to NAU students (act dated August 27, 2018).

Keywords: ethanol fuel, carbon nanoscale spheroidal clusters, physico-chemical, performance and ecological properties of the fuel.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ …… 19

ВСТУП ……. 21

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Паливний етанол у бензинах …… 29

1.1.1. Технічні аспекти застосування етанолу в бензинах …….. 33

1.1.2. Екологічні характеристики етанольних палив ……. 37

1.1.3. Експлуатаційні характеристики етанольних моторних палив …….. 38

1.1.3.1. Пускові властивості …….. 38

1.1.3.2. Корозійні властивості …… 40

1.1.3.3. Протизношувальні властивості …… 41

1.1.3.4. Процес трибокорозії в паливно-мастильних матеріалах ….. 44

1.1.3.5. Вплив палива на гумові вироби ……... 45

1.1.3.6. Фазова стабільність бензино-етанольних сумішей ……... 46

1.1.4. Енергетичні характеристики етанольних палив ……. 51

1.2. Нанокарбонові матеріали …….. 53

1.2.1. Застосування нанокарбонових сполук для покращення експлуатаційних характеристик паливно-мастильних матеріалів ……... 56

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНИХ МАТЕРІАЛІВ І РЕАГЕНТІВ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристики використаних матеріалів і реагентів ……... 60

2.1.1. Характеристики компонентів етанольного палива …… 60

2.1.2. Присадки ……. 62

2.1.3. Допоміжні речовини …….. 63

2.2. Експериментальна установка та умови синтезу карбонових сфероїдальних нанокластерів …….. 63

2.2.1. Методика очищення продукту синтезу карбонового

матеріалу …… 65
2.2.2. Бромування карбонових наночастинок …….. 65
2.3. Методики дослідження фізико-хімічних властивостей карбонових нанокластерів …… 66
2.3.1. Методики дослідження розміру наночастинок ……. 66
2.3.1.1. Метод атомно-силової мікроскопії …….. 66
2.3.1.2. Метод растрової електронної мікроскопії …… 67
2.3.1.3. Метод трансмісійної електронної мікроскопії ……... 69
2.3.2. Методи дослідження хімічної структури наночастинок …... 69
2.3.2.1. Метод інфрачервоної спектроскопії …… 69
2.3.2.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла …….. 70
2.3.2.3. Рентгено-структурний аналіз ……... 70
2.3.3. Метод динамічного розсіювання лазерного світла …… 71
2.3.4. Методика вимірювання електричної ємності конденсатора . 71
2.3.5. Методика визначення показника заломлення рідких субстратів ……... 72
2.3.6. Газохроматографічне визначення вуглеводневого складу бензинів …….. 72
2.4. Методики дослідження хіммотологічних характеристик сумішевого палива ……. 73
2.4.1. Стандартні методики ……. 73
2.4.2. Дослідження впливу сумішевого етанольного палива на гумові вироби ……. 74
2.4.3. Дослідження протизносних та антифрикційних властивостей палив ……... 75
2.4.3.1. Метод дослідження динамічної міцності палив ……. 75
2.4.3.2. Визначення впливу палив на ресурс паливних насосів ……. 76
2.4.3.3. Визначення протизносних і антифрикційних властивостей палив на приладі тертя АСК-01 ……... 77
2.4.3.4. Експериментальне визначення значень критичного 79

осьового навантаження переходу до схоплювання ……
2.4.3.5. Методика досліджень трибокорозії в паливно-мастильних матеріалах ……... 79
2.4.4. Дослідження енерго-екологічних характеристик палив …… 80
2.4.4.1. Методика проведення порівняльних стендових випробувань палив на двигуні без адаптації …….. 82
2.4.4.2. Методика проведення порівняльних стендових випробувань палив на двигуні після адаптації …….. 83
2.4.4.3. Методика проведення випробувань етанольного палива Е-85 на автомобілях ЗАЗ Lanos і ЗАЗ Forza …… 84

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДИФІКАЦІЯ СФЕРИЧНИХ КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ 86
3.1. Одержання та фізико-хімічні властивості карбонових наноматеріалів ……... 86

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ КАРБОНОВИХ СФЕРИЧНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУМІШЕВИХ ЕТАНОЛЬНИХ БЕНЗИНІВ
4.1. Тиск насиченої пари ……. 93
4.1.1. Пропускання пропан-бутанової суміші …….. 94
4.1.2. Етанольне паливо з добавкою діетилового етеру 96
4.1.3. Вплив нанокластерів на значення ТНП палива 97
4.2. Корозійні властивості 99
4.3. Трибологічні властивості 103
4.3.1. Вплив різних присадок на трибологічні властивості етанольного палива 104
4.3.1.1. Вищі спирти 104
4.3.1.2. Фулерени 106
4.3.1.3. Полішаруваті нанокарбонові кластери (оніони) 108
4.3.2. Вплив карбонових нанокластерів на процес трибокорозії в 113

паливно-мастильних матеріалах

4.4. Енерго-екологічні характеристики 115

4.4.1. Стендові випробування 116

4.4.2. Ходові випробування 118

4.5. Вплив палива на гумові вироби 120

4.6. Вплив води на стабільність етанольного палива 121

РОЗДІЛ 5. КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ СТРУКТУРУВАННЯМ ЕТАНОЛЬНОГО РОЗЧИНУ КАРБОНОВИМИ СФЕРИЧНИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЕТАНОЛВМІСНИХ БЕНЗИНІВ 125

ВИСНОВКИ 135

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 137

ДОДАТКИ 155

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія

ВГ – відпрацьовані гази

ГЛБ – гідрофільно - ліпофільний баланс

ДВЗ – двигун внутрішнього згоряння

ДЕЕ – діетиловий етер

ДІБЕ – диізобутиловий етер

ДІПЕ – диізопропіловий етер

ДФ-11 – диалкілдитіофосфат цинку

ЕБК – електронний блок керування двигуном

ЕТБЕ – етил-*трет*-бутиловий етер

ККД – коефіцієнт корисної дії

КМПА – компонент моторного палива альтернативний

КНС - карбонові нанорозмірні сфери

МТБЕ – метил-*трет*-бутиловий етер

$ОЧ_д$ – октанове число, визначене дослідницьким методом

$ОЧ_м$ – октанове число, визначене моторним методом

ПАР – поверхнево-активні речовини

ПММ – паливно-мастильні матеріали

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ТЕТА – триетилентетрамін

ТНП – тиск насичених парів

ЧКМТ – чотирикулькова машина тертя

GDI – Gasoline Direct Injection

C_{CO} – концентрація СО

C_{CO2} – вміст CO_2

C_{CnHm} – вміст незгорілих вуглеводнів

C_{NOx} – вміст NO_x

$G_п$ – витрата палива

$M_к$ – крутний момент

N – частота обертання колінчастого валу

$T_{ВГ}$ – температура відпрацьованих газів

α – коефіцієнт надлишку повітря

η_e – ефективний ККД

q_e – показник питомого ефективного використання теплоти

$\boldsymbol{\theta}$ – кут випередження запалення

ВСТУП

Актуальність теми. Одним зі шляхів зменшення забруднень довкілля є зниження токсичності викидів автомобільних бензинів. Для досягнення цієї мети використовують альтернативні палива, які в значних концентраціях містять оксигенвмісні сполуки – оксигенати, у тому числі спирти – метиловий, етиловий, ізопропіловий, ізобутиловий та ін. Серед оксигенатів у складі моторних палив найбільш привабливим та екологічно безпечним є етиловий спирт.

В Україні застосовують переважно палива з вмістом етанолу на рівні 10–15 %. Наявність у складі палив кисневмісних сполук у такій кількості хоча і збільшує їх октанове число, проте мало впливає на токсичність. У Європі, США та Бразилії застосовують етанольні палива з вмістом етанолу 75–85 %. Їх перевагами, крім екологічності, є високі антидетонаційні властивості, а також легкість утилізації при потраплянні в ґрунт чи воду. До того ж, застосування альтернативних етанольних палив сприяє зменшенню споживання автомобільних бензинів нафтового походження.

Доступність різної сировинної бази для одержання етанолу в Україні дає можливість розглядати високоетанольні палива як перспективні замінники бензинів нафтового походження. До останнього часу сумішеві спиртовмісні палива не були конкурентами чистих нафтових моторних палив через низку недоліків, серед яких – незадовільні пускові, антикорозійні, мастильні властивості, а також зменшена теплотворна здатність, що спричиняє збільшені витрати палива. Подолання згаданих недоліків і створення палива, яке відповідає вимогам сучасних стандартів, є *актуальним науково-прикладним завданням*.

Нині проводиться пошук та впровадження різних сполук та їх сумішей як присадок для зменшення негативного впливу альтернативних палив на роботу двигунів. Проте більшість присадок, що пропонуються, поліпшують лише одну з характеристик бензину і для досягнення

оптимальних властивостей останнього необхідне одночасне введення декількох присадок. До того ж, традиційні присадки, як правило, є біонебезпечними, токсичними і вводяться до сумішевого палива у високих концентраціях, чим підвищують токсичність як самого палива, так і продуктів його згоряння. Тому пошук нетоксичних поліфункціональних присадок до етаноловмісних палив є проблемою, яка потребує розв'язання.

З-поміж поліфункціональних присадок привертають увагу нанорозмірні сфероїдальні карбонові матеріали. Використання таких присадок у незначних концентраціях у складі паливно-мастильних матеріалів (ПММ) призводить до покращення їх трибологічних характеристик. Вплив введення подібних сполук до складу моторних палив є досі малодосліджуваним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря Національної академії наук України в межах цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина» («Біопаливо») (2009–2012, номер державної реєстрації 0107U008587), науково-дослідних робіт Національної академії наук України «Покращення екологічних показників згоряння автомобільних палив» (2007–2009, номер державної реєстрації 0107U008589), «Розробка та впровадження хімічної технології одержання альтернативних високоенергетичних моторних палив на основі оксигенатів, структурованих багатоцільовими нанорозмірними присадками» (2011, номер державної реєстрації № 0111U003671), «Виготовлення дослідної партії бензину Е-85 згідно ТУ У 24.6-35523958-001:2010 «Паливо моторне біологічне Е-85» та організація сертифікації» (2011, номер державної реєстрації № 0111U002828), «Сольватаційні та поляризаційні ефекти нанорозмірних молекул у каталізі радикальних реакцій» (2010–2012, номер державної реєстрації № 0110U000377), «Нові матеріали і процеси як

складова енерго- та ресурсозберігаючих технологій» (2012–2016, номер державної реєстрації № 0112U002658), «Зменшення шкідливих викидів автотранспорту підвищенням повноти згоряння моторних палив у двигунах» (2013–2014, номер держреєстрації 0113U002435), «Нанорозмірні карбонові кластери як поліфункціональні екологічно чисті присадки до нових моторних палив з високими експлуатаційними якостями» (2016–2018, номер держреєстрації 0116U007568).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є створення етанольних моторних палив з покращеними експлуатаційними та екологічними характеристиками за допомогою використання нанорозмірних сфероїдальних карбонових кластерів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі *завдання*:

– створення присадок на основі сфероїдальних карбонових наночастинок фулероїдного типу;

– дослідження зміни фізико-хімічних властивостей етанольних палив, таких як показник заломлення, електрична ємність розчину, під дією карбонових нанокластерів, а також вивчення механізму їх дії;

– виявлення впливу вказаних присадок на зміну пускових властивостей етанольних палив;

– встановлення впливу карбонових кластерів на зміну протизношувальних та антикорозійних властивостей етанольних палив;

– визначення експлуатаційних характеристик автомобіля під час роботи двигуна на розробленому етанольному паливі;

– апробація створеного палива за такими показниками, як пробіг автомобіля на 1 літрі палива та визначення витрат палива (л/100 км).

Об’єкт дослідження: модифікування компонентного складу етанольних палив присадками поліфункціонального призначення.

Предмет дослідження: фізико-хімічні та експлуатаційні властивості одержаних сумішевих бензинів з високим вмістом етанолу та присадками на основі сфероїдальних карбонових кластерів.

Методи дослідження: газорідинна хроматографія, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), растрова електронна мікроскопія (РЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ) – статичний та динамічний методи, фотонна кореляційна, ІЧ-спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР); рентгенофазовий аналіз (РФА), дослідження корозії металів у паливно-мастильних рідких матеріалах; трибологічні і стендові випробування протизношувальних властивостей паливних композицій; стендові дослідження енерго-екологічних показників палив; ходові випробування для визначення паливної економічності автомобілів.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Уперше запропоновано використання бромованих сфероїдальних карбонових кластерів як присадок до етанольних моторних палив і встановлено їх позитивний вплив на низку експлуатаційних характеристик цих палив, таких як тиск насичених парів палива, корозійна агресивність, критичне навантаження до задиру.

2. Доведено, що покращення пускових, трибологічних, антикорозійних та енергетичних властивостей етанольних палив відбувається завдяки формуванню супрамолекулярних сольватованих угрупувань (доменів), центром яких є нанорозмірні карбонові кластери. Склад і характеристика наночастинок, присутність гетероатомів і спряжених систем подвійних зв’язків визначає їх підвищену сорбційну здатність по відношенню до молекул етанолу, які є основою оксигенатного палива.

3. Виявлено вплив мікроструктурних змін у досліджуваній системі на її макрофізичні властивості та знайдено взаємозв’язок між фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями етанольних палив, що містять нанокарбонові кластери.

4. Встановлено, що утворення супрамолекулярних сольватних угрупувань, центром яких є нанорозмірні карбонові кластери $CNOs–Br_n$, в етанольному середовищі, відбувається за участю різних за природою сил

міжмолекулярної взаємодії. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять кулонівські сили взаємодії між електронами та ядрами молекул етанолу та поверхневими атомами наночасток. Наявність цієї взаємодії спричиняє позитивне відхилення від закону Рауля в системі сумішеве паливо–пар, що містить як етанол, так і легкі вуглеводні, та сприяє підвищенню тиску насичених парів. Останнє забезпечує поліпшення пускових властивостей та якісне згоряння сумішевого етанольного палива.

5. Показано, що орієнтаційне упорядкування молекул етанолу під дією бромованих сфероїдальних карбонових кластерів зумовлює гідрофобізацію сумішевого палива, про що свідчить зменшення діелектричної проникності за низьких концентрацій добавки. Отже, покращуються протизношувальні (критичне навантаження структурованого розчину до задиру зростає) та антикорозійні властивості палива. Встановлено, що введення до етанольного палива нанокарбонової присадки гальмує корозію металів і не потребує додаткового введення інгібіторів корозії.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Розроблено оптимальну рецептуру сумішевого етанольного палива Е-85 із присадками на основі бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок. За основними показниками якості створене етанольне паливо відповідає вимогам до товарних автомобільних бензинів ДСТУ 7687-2015, ASTM D 5798 – 07 та CWA 15293:2005.

2. Досягнуто покращення пускових властивостей етанольних моторних палив завдяки суттєвому і стабільному в часі збільшенню тиску насичених парів за присутності наноприсадок.

3. Встановлено, що запропонована присадка за ефективністю антикорозійної дії співставлювана з таким типовим інгібітором корозії, як ТЕТА (триетилентетрамін).

4. Знайдені закономірності покращення антикорозійних та трибологічних властивостей етанольних моторних палив із бромованими

наноприсадками дозволяють підвищити ресурс експлуатації двигунів під час роботи на таких паливах.

5. Експериментально доведено, що паливо розробленої рецептури з бромованими карбоновими сфероїдальними кластерами має низку енергетичних і екологічних переваг перед нафтовим автомобільним бензином А-95:

– зростає значення максимального крутного моменту (на 4%) та ефективного коефіцієнта корисної дії (на 20 %);

– на 17 % зменшується показник питомої ефективної витрати теплоти;

– значно зменшуються токсичні викиди монооксиду вуглецю (у п’ять разів), оксидів азоту (у 10 разів), незгорілих вуглеводнів (удвічі), що підтверджено стендовими випробуваннями.

Новизна та корисність отриманих результатів досліджень підтверджені патентом України на винахід; теоретичні та експериментальні дослідження, проведені автором, дозволили створити і впровадити у виробництво Біоетанольне моторне паливо Е-85 у ВГ «Техінсервіс» (акт від 04.03.2015 р.); основні результати дисертаційної роботи включено до курсу дисциплін: «Хімічна технологія твердих природних енергоносіїв» та «Хіммотологія», що викладаються студентам НАУ (акт від 27.08.2018 р).

Особистий внесок здобувача Автор безпосередньо брав участь в організації і проведенні лабораторних досліджень та дослідно-промислових випробувань, обробці, узагальненні та підготовці до публікації результатів експериментальних досліджень. Постановка завдання, формулювання основних теоретичних положень, обговорення результатів досліджень та формулювання висновків дисертаційної роботи виконані спільно з науковим керівником канд. хім. наук Є.В. Полункіним. Виділення нанорозмірних кластерів та їх дослідження на АСМ проводилися під керівництвом ст. наук. співр., канд. хім. наук Є.В.

Шелудько. Дослідження впливу синтезованих сфероїдальних карбонових наночастинок на трибологічні властивості моторних палив проводили під керівництвом пров. наук. співр., канд. техн. наук В.С. Пилявського. Газохроматографічне визначення вуглеводневого складу бензинів проведено у співпраці з ст. наук. співр., канд. хім. наук С.Л. Мельниковою. Дослідження енерго-екологічних показників розроблених палив проводилися в Інституті проблем машинобудування імені А.М. Підгорного НАН України (м. Харків) разом з канд. техн. наук В.П. Мараховським. Дослідження протизношувальних властивостей палив проводилися в науково-дослідній лабораторії нано-триботехнологій Національного авіаційного університету під керівництвом докт. техн. наук О.У. Стельмаха. Дослідження сольватації синтезованих нанокарбонових кластерів у різних розчинниках методом динамічного розсіювання лазерного світла проводили в Інституті біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України у співпраці з канд. техн. наук О.Ю. Чуніхіним.

Апробація результатів дисертації. Положення роботи доповідалися та обговорювалися на таких конференціях всеукраїнського й міжнародного рівнів: Міжнародна наукова конференція студентів та молодих учених «ПОЛІТ» (Київ, 2008), II, III, IV, V, VI Міжнародні науково-технічні конференції «Проблеми хіммотології» (Київ, 2008, 2010, 2012, 2014; Львів, 2017), XI Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України (Одеса, 2008), XXVII, XXVIII наукові конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України (Київ, 2012, 2013), II, III Всеукраїнські з'їзди екологів з міжнародною участю (Вінниця, 2009, 2011), III науково-практична конференція «Современные тенденции и технологии добычи, производства, переработки и использования угольных и углеводородных топлив в промышленности и энергетике» (Алушта, 2013), Міжнародна науково-технічна конференція «Полимерные композиты и трибология» «Поликомтриб-2015» (Гомель, Республіка Білорусь, 2015).

Публікації. Основний зміст роботи викладено у 23 друкованих працях, у тому числі, в 10 статтях, 1 патенті України на винахід, 12 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, який містить 162 найменування, і 5 додатків. Робота викладена на 179 сторінках машинописного тексту, містить 37 рисунків і 25 таблиць.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Інтерес до альтернативних видів моторних палив, що містять кисневмісні сполуки - оксигенати, зумовлений такими їх перевагами:

– зменшення забруднюючих викидів у повітря при згорянні;

– можливість отримання альтернативних видів палива з поновлюваної сировини;

– підвищення енергетичної незалежності і безпеки держави при використання таких палив замість чистих вуглеводневих.

Відомо, що при оксигенуванні бензинів (додавання до них спиртів, етерів або інших кисневмісних сполук, більшість з яких мають високі октанові числа) зменшується теплота згоряння паливо-повітряної суміші, здійснюється більш швидке відведення тепла з камери згоряння та, як результат, зменшується максимальна температура згоряння і підвищується детонаційна стійкість палив. Одночасно у викидах в атмосферу зменшується вміст монооксиду вуглецю, оксидів азоту та інших токсичних речовин [1, 2].

З оксигенатних компонентів автомобільного бензину найбільш доступним та екологічно безпечним є етанол [3]. Виробництво етанольних палив сприяє скороченню витрат традиційного бензину як невідновлюваного джерела енергії, що виробляється з нафти.

1.1. Паливний етанол у бензинах

На відміну від етанолу, з якого виробляють алкогольні напої, паливний етанол не містить води і отримується за скороченою схемою дистиляції, тому містить метанол, альдегіди та фракції вищих спиртів, що робить його непридатним для споживання у харчових цілях.

Перші спроби використання етанолу як автомобільного палива були реалізовані ще на початку XX ст. У 1902 р. на Міжнародній виставці в Парижі демонстрували карбюраторні двигуни, що працювали на етанолі та його сумішах із бензином нафтового походження [4, 5]. Втім етанол не знайшов одразу швидкого й широкого застосування. І лише в 70-х роках XX ст., у зв'язку з катастрофічним погіршенням екологічного стану та нафтовою кризою, почалося відродження інтересу до спиртів, особливо до етанолу. Це зумовлено тим, що останній може бути отриманий з поновлюваних джерел рослинної сировини, біомаси, а також вугілля, побутових відходів [6, 7]. З 1980-х років у Бразилії, США, Швеції, Голландії, Франції, Канаді, Колумбії та в інших країнах розпочалося масове використання бензинів, що містять об'ємну частку етанолу: 5%, 10% ("Газохол"), 15% (Е15), 20 % (Е20).

На заправних станціях світу продають суміші бензину з етанолом: Е10 (об. частка 10 %), Е85 (85 %), Е95 (95 %) і чистий етанол Е100. Бразилія та США є домінантними індустріальними країнами в виробництві таких палив [8, 9]. Їх сумарна частка на світовому ринку палив становить 87 %. Значна увага використанню етанолу в складі автомобільних палив приділяється і в країнах колишнього СНД [10, 11].

В Україні одержання сумішевих етанольних бензинів, а також дослідження їх властивостей проводяться на базі Національного авіаційного університету (м.Київ), Національного університету «Львівська політехніка» (м.Львів), Українського державного хіміко-технологічного університету (м.Днєпр), Національного транспортного університету (м.Київ), СНУ імені Володимира Даля (м.Сєвєродонецьк), профільних Інститутів НАН України, УНДІ спирту і біотехнології харчових продуктів тощо [12].

Україна має великі можливості промислового виробництва паливного етанолу. Оскільки наша держава виробляє багато продуктів рільництва, щорічно нагромаджується велика кількість сільськогосподарських відходів

— соломи, кукурудзяних качанів, лузги соняшника. Окрім того, накопичена значна кількість твердих комунальних відходів, які теж в основному складаються з лігноцелюлози. Україна – великий виробник харчового спирту. Водночас багато вітчизняних спиртових заводів працюють з неповним завантаженням або взагалі простоюють. У перспективі потужності цих підприємств можна використати для виробництва біопаливного етанолу з лігноцелюлози, однак таке виробництво має бути рентабельним. Вочевидь, ціна біопаливного етанолу залежатиме як від податкової політики держави, так і від його собівартості, що, в свою чергу, диктується технологією одержання. Не зважаючи на те, що створення новітніх технологій отримання біопаливного етанолу – дуже актуальна проблема, в Україні донедавна наукові розробки в цьому напрямі не велися взагалі.

Однак поки що існують нерозв’язані наукові проблеми загальнішого характеру, розв’язання яких могло б зробити виробництво паливного етанолу набагато ефективнішим.

Одна з таких проблем полягає в необхідності здешевлення процесу дистиляції етанолу з ферментаційної рідини. Класичний процес надзвичайно енергоємний (63% усіх енерговитрат процесу виробництва етанолу — витрати на дистиляцію). Це пов’язано з порівняно високою температурою кипіння етанолу (78° С). Кілька років тому американські дослідники запропонували зупиняти процес спиртового бродіння на стадії оцтового альдегіду (температура кипіння 21° С), який можна при кімнатній температурі перетворювати на етиловий спирт з допомогою хімічного каталізу. Однак досі ефективних способів зупинення спиртового бродіння на стадії утворення оцтового альдегіду не було розроблено. Науковці Інституту біології клітини НАН України (м. Львів) вперше запропонували проводити спиртове бродіння з використанням спільної культури пекарських (спиртових) і спеціально отриманих в Інституті мутантних штамів метилотрофних дріжджів. Це справді веде до нагромадження як

кінцевого продукту не етанолу, а оцтового альдегіду, дуже леткої сполуки, яка випаровується спонтанно з ферментаційної рідини при кімнатній температурі без будь-якої перегонки.

Усі відомі промислові процеси спиртового бродіння – періодичні, тобто потребують поновлення процесу ферментації після нагромадження близько 10% етанолу, що зумовлено високою токсичністю останнього для дріжджів. Спроби здійснити безперервне спиртове бродіння, під час якого нагромаджуваний етанол постійно б видалявся, а цукрові субстрати для бродіння постійно б додавались, успіху не мали. Згадана вище ідея — використовувати для спиртового бродіння сумісну культуру спиртових і метилотрофних дріжджів з утворенням оцтового альдегіду як кінцевого продукту – може також розв’язати проблему безперервного спиртового бродіння. Якщо ферментацію вести при температурі, вищій за температуру кипіння оцтового альдегіду, останній не нагромаджуватиметься, а спонтанно випаровуватиметься з ферментаційної рідини, і процес його утворення з цукрів може бути безперервним.

Як уже згадувалося, в усьому світі розробляють технології процесу спиртового бродіння лігноцелюлозної сировини, що могло б значно знизити ціну на паливний етанол. Однак спиртові дріжджі не можуть зброджувати до 40% цукрів таких гідролізатів (ксилоза та деякі інші). Знайдено інші види дріжджів, що здатні зброджувати усі цукри гідролізатів, хоча ефективність такого процесу поки що низька. В Україні, на жаль, проблемами спиртового бродіння гідролізатів відходів сільського господарства та деревообробної промисловості донедавна не займався ніхто. Однак, протягом останніх років українські вчені досягли серйозних успіхів у розв’язанні цих проблем. Науковці нині володіють унікальними штамами дріжджів, які здатні зброджувати до етилового спирту гідролізати лігноцелюлози, а також генетичними структурами (плазмідами), які можуть посприяти генно-інженерному покращенню таких дріжджів. Українські біологи першими виявили термотолерантні

штами метилотрофних дріжджів, які здатні зброджувати до спирту як глюкозу, так і пентози (насамперед ксилозу). Такі штами становлять інтерес для розробки вже згадуваного вище процесу одночасного ензиматичного гідролізу лігноцелюлози з наступною ферментацією утворених цукрів до етилового спирту або до леткого оцтового альдегіду. Отже, розроблені нашими науковцями нові підходи до ферментації лігноцелюлозної сировини можуть зробити цей процес ефективнішим і рентабельнішим [13].

1.1.1 Технічні аспекти застосування етанолу в бензинах

Переваги застосування етанолу як компонента сумішевого палива.

Використання етилового спирту в якості компонента сумішевих палив надає паливу явні переваги.

Етанол містить 34,8% кисню. Збільшення вмісту кисню в автомобільному паливі зумовлює більш повне його згоряння, що сприяє зниженню кількості шкідливих угарних газів, що виділяються у атмосферу [14]. В процесі горіння етанол не утворює нагару, що робить його ідеальним паливом. Добавки етанолу до автомобільного бензину дозволяють в декілька разів знизити кількість викидів окису вуглецю та азоту, а також канцерогенних сполук [15].

Етанол, маючи високе октанове число (ОЧД 118) [16], замінює деякі високооктанові, але токсичні речовини, які містяться в бензині, зокрема, бензол (ОЧД 113) та інші ароматичні речовини, що є канцерогенами [17].

З енергетичної точки зору переваги спиртів полягають, головним чином, у високому ККД робочого процесу та у високій детонаційній стійкості [18, 19]. ККД спиртового двигуна вище бензинового у всьому діапазоні робочих сумішей, завдяки чому питома витрата енергії на одиницю потужності знижується [20].

Незважаючи на те, що етанол розчинний у воді, що обмежує його транспортування по трубах, багато нафтових компаній стверджують, що в цьому відношенні етанол не становить унікальної проблеми. Транспортування великих кількостей етанолу може бути здійснено з більшою легкістю, ніж транспортування багатьох інших видів альтернативного палива [21].

Сучасні автоматизовані автомобілі при правильній експлуатації мають більш високі робочі характеристики, ніж транспортні засоби, які не оснащені комп'ютеризованими системами. Покращення роботи досягається завдяки автоматизованій системі подачі палива, яка самостійно проводить корегування при зміні режиму експлуатації або при переході на нове паливо [22].

Недоліки застосування етанолу як компонента сумішевого палива.

При використанні етанолу в якості палива або компонента палива необхідно обов'язково зважати на перелічені нижче недоліки, пов'язані з його застосуванням [23-25].

а) Корозійна активність. Наявність в структурі молекули етанолу полярної гідроксильної групи зумовлює його більш високу хімічну активність у порівнянні з етерами та традиційними видами палив. Етанол навіть при малому вмісті води має електропровідність, що сприяє корозії металів.

Етанол агресивно впливає на цинк, латунь, свинець, алюміній, сталь, вкриту сплавом свинцю та олова, припій на свинцевій основі. Корозія обладнання призводить не лише до швидкого зношування трубопроводів, резервуарів, паливних баків, але й до забруднення бензинів продуктами корозії у вигляді механічних домішок.

Для запобігання корозії металів на бразильських автомобілях, які використовують бензино-етанольне паливо, деякі мідні та цинкові деталі замінені на нікелеві [21]. Корозія може бути уповільнена або практично зупинена за рахунок введення у середовище інгібіторів – речовин, які

утворюють на поверхні металу плівку, що запобігає виходу іонів металу з поверхні та їх взаємодії з киснем (у випадку іржавіння) або з іншими компонентами середовища. Такі захисні плівки можуть виникати при введенні в бензин амінів, аміноспиртів, деяких кислот та нітросполук.

б) Фазова нестабільність етаноловмісного палива. Спирти C_1-C_3 змішуються із водою у будь-яких співвідношеннях, але присутність останньої в спиртовмісному бензині є причиною фазового розділення. Особливо це проявляється у випадку метанолу, в меншій мірі – у випадку етанолу та більш високомолекулярних спиртів (зокрема, бутилового спирту C_4H_9OH). Ступінь розділення залежить від температури, вмісту спирту у суміші та його зневодненості, а також від присутності у бензині ароматичних вуглеводнів [26].

Проблема фазового розділення бензино-спиртових сумішей не знімається і при використанні абсолютованих етилових спиртів. В реальних умовах зберігання та транспортування бензино-спиртового палива неминуче його обводнення за рахунок потрапляння води в паливо різними шляхами. Основними джерелами обводнення є волога в транспортних лініях - вода, яка просочується у сховище з паливом; вода, яка конденсується з повітря при температурних коливаннях та сорбується спиртом з повітря.

В якості стабілізаторів бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати нормальні та ізомерні аліфатичні спирти C_3-C_{12}, алкілацетати, етери та естери, алкілкарбонати, карбонові кислоти та суміші наведених сполук [27].

в) Низька теплота згоряння. Низька теплота згоряння викликає збільшення витрат палива та об’єму бензобаків для зберігання міжзаправного пробігу [28].

г) Висока теплота випаровування. Висока теплота випаровування створює великі складності під час запуску двигуна. Для етанолу нижня температурна межа випаровуваності становить мінус 15 °С. Нижче цієї

температури парів палива недостатньо для утворення суміші, яка легко спалахує. Бензини, на відміну від спиртів, мають достатню випаровуваність, що забезпечує можливість запуску двигуна за досить низьких температур (до мінус 22 °С) [27].

д) Незадовільні трибологічні характеристики етанольних моторних палив.

В автомобільних двигунах внутрішнього згоряння одними з найбільш уразливих в плані зносу деталей є прецизійні фрикційні сполучення апаратури, що подає паливо. Роль мастила для таких деталей виконує саме паливо. Проте, у зв'язку з постійним посиленням вимог до екологічних показників викидів при згорянні моторних палив (зменшення вмісту сірки, важких металів, поліциклічних ароматичних сполук), у високоочищених палив знижуються змащувальні властивості, в першу чергу - протизадирні.

Проблема зношування двигунів ще більш гостро постала у зв’язку з впровадженням екологічно чистих моторних палив з високим вмістом етанолу.

Найбільш критично впливають на ресурс вузлів, з якими контактує паливо при фрикційній взаємодії, протизадирні властивості мастильного середовища.

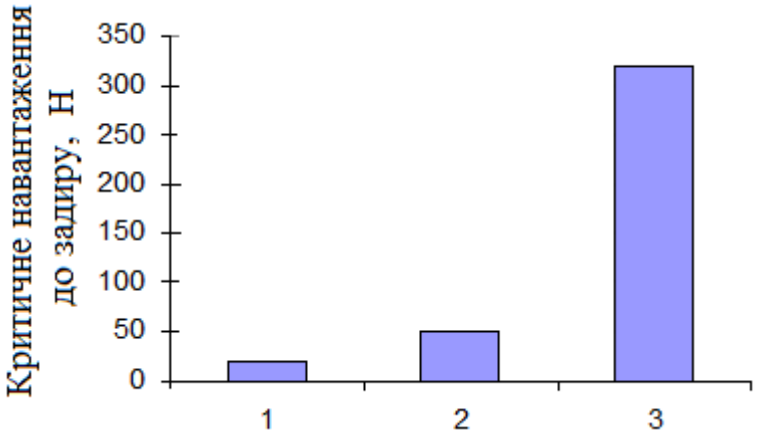


Рис. 1.1. Критичне навантаження задиру за результатами випробувань на чотирьохкульковому трибометрі (ASTM D2783) в умовах: 1 – сухого тертя; 2 – в середовищі етанолу; 3 – в автомобільному бензині А-80

Як приклад на рис.1.1 показано, в яких межах змінюються ці властивості для традиційних нафтових і етанольних моторних палив. При терті в середовищі етанолу катастрофічне пошкодження контактуючих поверхонь (задир) виникає при навантаженнях в 6 разів менших, ніж при терті в традиційному нафтовому бензині. Внаслідок цього, суттєво скорочується ресурс, в першу чергу, паливної апаратури двигунів (паливний насос, інжектори).

Найбільш помітні зазначені проблеми при експлуатації в двигунах останнього покоління з роздільним впорскуванням палива безпосередньо в камери згорання. У таких двигунах паливні насоси плунжерного типу працюють при підвищених тисках (5 МПа). Тому при поганих мастильних властивостях палива ресурс їх роботи дуже малий (менше ста годин). В результаті при роботі на таких паливах різко зменшується надійність і підвищується аварійність автомобільних двигунів.

Широке застосування етанолу в якості екологічно чистого моторного палива в бензинових автомобільних двигунах можливе лише при вирішенні вказаних недоліків. Шляхом до цього може бути пошук універсальної добавки до палива, яка поліпшуватиме його фізико-хімічні та хіммотологічні характеристики, не погіршуючи екологічних.

1.1.2. Екологічні характеристики етанольних палив

Проблема зниження кількості шкідливих викидів відпрацьованих газів (ВГ) автомобілів є актуальною [29]. ВГ автомобілів містять величезну кількість шкідливих речовин, найбільш суттєвими з яких є оксид вуглецю (CO), вуглеводні (CxHy), оксиди азоту (NOx), тверді частинки (ТЧ), сполуки сірки [30, 31]. Лише один автомобіль щорічно викидає в атмосферу приблизно 800 кг угарного газу, 40 кг оксидів азоту та майже 200 кг різних вуглеводнів, поглинаючи при цьому з атмосфери в

середньому 4 т кисню [32]. В атмосферу викидаються тисячі тонн концерогенних речовин: бензолу, бенз(α)пірену, формальдегіду, сполук свинцю [33-35].

Застосування оксигенатів сприяє зниженню вмісту шкідливих забруднювачів в атмосфері. Добавка етанолу до складу автомобільного палива значно знижує забруднення атмосфери, оскільки відбувається більш рівномірне розподілення палива в камері згоряння ДВЗ, а також завдяки зниженню питомої теплоти згоряння палива через наявність кисню в його формулі. При застосування етанолу зменшується кількість всіх забруднювачів, включаючи озон [36-38], монооксид вуглецю [39], оксиди азоту [40], незгорілі (в тому числі, канцерогенні ароматичні) вуглеводні [41].

1.1.3. Експлуатаційні характеристики етанольних моторних палив.

1.1.3.1. Пускові властивості

Здатність до випаровування є важливою характеристикою палива.

Для забезпечення повного згоряння палива в двигунах внутрішнього згоряння необхідно перевести його за сталий термін з рідкого стану в газоподібний і змішати з повітрям у відповідному співвідношенні, тобто створити робочу суміш. Залежно від конструкції двигуна, можливі два способи утворення такої суміші [42]:

- зовнішній;
- внутрішній.

У першому випадку робоча суміш утворюється за межами камери згоряння, тобто в карбюраторі проходить часткове випаровування бензину і утворення горючої суміші, а потім пароповітряний потік розподіляється по циліндрах. У другому випадку бензин впорскується за допомогою форсунок безпосередньо в камеру згоряння або у впускний трубопровід. Таким чином, робоча суміш утворюється безпосередньо в камері згоряння [43]. Запуски

холодного і прогрітого двигуна дещо розрізняються. Проблема холодного пуску полягає в недостатній випаровуваності бензину за низької температури, в результаті чого склад горючої суміші неоптимальний, і часом двигун за таких умов взагалі неможливо запустити (рис. 1.2)

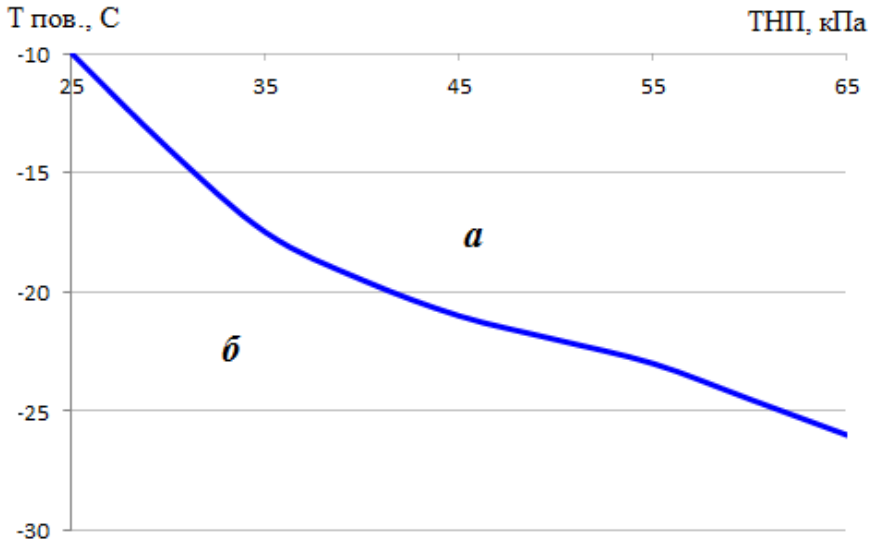


Рис. 1.2. Залежність можливого пуску двигуну від тиску насичених парів бензину та температури повітря: *а* – ділянка, в якій можливий пуск; *б* – ділянка, в якій пуск неможливий

Викладене безпосередньо стосується альтернативних, зокрема, етанольних палив [44]. Для етанолу характерні низький тиск насиченої пари (рис. 1.3) та висока теплота випаровування, що робить практично неможливим запуск двигунів, які працюють на альтернативному паливі з високим вмістом етанолу, вже за температури нижче +10 °С [10].

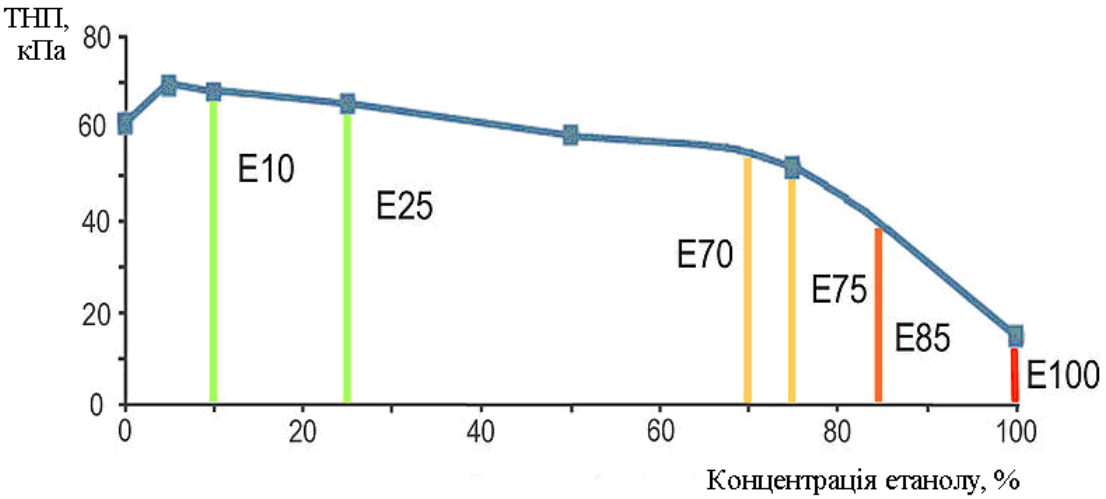


Рис. 1.3. Залежність тиску насичених парів від вмісту етанолу в бензино-спиртовій композиції

Як видно з рис. 1.3, зі збільшенням вмісту спирту ТНП палива плавно падає і доходить до значення, яке робить неможливим запуск двигуна, особливо при мінусовій температурі. Відповідно до нормативних документів України, тиск насиченої пари бензину має бути не вище 79,9 кПа (ДСТУ 4063-2001 [45]) і не нижче 40 кПа (ДСТУ 7687:2015 [46]). Втім, етиловий спирт при 38 ^{0}С має значення ТНП лише 18 кПа. Запуск двигуна за таких умов неможливий, тим більше, в холодну погоду [47]. Поліпшення холодного пуску можливе за рахунок внесення конструкційних змін, а також застосуванням палив відповідної якості та спеціальних пускових речовин. [48].

В дисертаційній роботі нами був проведений пошук присадок, які покращують пускові властивості високоетанольних сумішевих палив.

1.1.3.2. Корозійні властивості

Однією з основних експлуатаційних властивостей автомобільного бензину є корозійна агресивність. Ця властивість бензинів і продуктів їх згоряння залежить від наявності сполук сірки, в першу чергу, меркаптанів, водорозчиних кислот і лугів, розчиненої води, а також від кислотності [49].

Кисневмісні сполуки в складі автомобільних бензинів схильні не лише до швидкого окиснення з утворенням агресивних низькомолекулярних кислот (мурашиної, оцтової та ін.), а й до ініціювання окиснення нестабільних вуглеводнів, що містяться в бензині. Це призводить до збільшення кислотності останнього і, як наслідок, збільшення його корозійної агресивності [50, 51].

Суттєвий вплив на корозійну агресивність етаноловмісних палив має якість етанолу [51]. Свіжоприготовлені паливні суміші, які містять сухий етанол з нейтральним pH, будуть мати набагато менший корозійний ефект. Навпаки, якщо паливна суміш зберігалась в ємності протягом довгого

часу, надаючи етанолу можливість абсорбувати вологу з атмосферного повітря, вона буде більш корозійно агресивною, проходячи крізь систему подачі палива. Шляхом порівняльного аналізу відомо [52], що швидкість корозії металів, у залежності від типу корозійно-агресивного середовища, зменшується в наступному ряду: спиртові композиції > спиртово-вуглеводневе паливо > бензин.

Найбільш простим способом попередження корозії металічних поверхонь, які контактують зі спиртово-вуглеводневими сумішами є застосування в їх рецептурах ефективних присадок – інгібіторів корозії. Вважається [53], що їх дія зводиться до утворення на металі захисних плівок, які перешкоджають безпосередньому впливу корозійноактивних речовин на метал. Додатково ці плівки дезактивують метал як інгібітор окиснення. Утворення плівок є складним і довготривалим процесом з великою кількістю різних перетворень; характер, швидкість та глибина цього процесу залежать від хімічного складу присадок і металу та від умов їх взаємодії.

Існує велика кількість нітроген- та фосфорвмісних інгібіторів корозії, але застосування їх в якості присадок потребує значних концентрацій і призводить до значного збільшення токсичності вихлопу. Тому підбір антикорозійних присадок, які є екологічними і вводяться у низьких концентраціях, є актуальною задачею.

1.1.3.3. Протизношувальні властивості

Сучасні вимоги до екологічних показників викидів, які утворюються при згорянні моторних палив, стають все більш жорсткими. Для виконання цих вимог із моторних палив необхідно вилучати такі компоненти, як сполуки сірки, важкі метали, ненасичені смолоутворюючі сполуки та поліциклічні ароматичні сполуки. Однією з важливих тенденцій нафтопереробної промисловості, у зв’язку з підвищенням екологічних

вимог до роботи автотранспорту, є десульфуризація моторних палив. В європейському стандарті EN590: 2009 (E) вміст сірки в бензинах регламентується значенням 50 ppm (0,005% мас.), а для палива з ультранизьким вмістом сірки - в 10 ppm (0,001% мас.) [54]. Внаслідок десульфуризації знижуються мастильні властивості таких палив, що веде до прискорення зносу паливної апаратури. В першу чергу, це було відмічено для паливних насосів високого тиску плунжерного типу у дизельних двигунах.

Для бензинових двигунів застарілого карбюраторного типу та інжекторного типу з впорскуванням бензину у паливну магістраль проблема зносу деталей паливної апаратури досі не виникала. Але з впровадженням в автомобільних двигунах більш сучасних систем впорскування палива GDI (безпосереднього впорскування бензину у камери згоряння) з використанням паливного насосу високого тиску (50 бар) ця проблема зносу стала також актуальною.

Ще більш гострим стає питання зносу паливної апаратури при використанні альтернативних моторних палив на основі етанолу внаслідок низьких мастильних властивостей останнього. При роботі на таких паливах різко падає надійність експлуатації паливної апаратури та підвищується аварійність автомобільних двигунів.

Деякий час вирішення проблеми поліпшення мастильних властивостей палив пов’язувалось з використанням протизношувальних і протизадирних присадок, які добре зарекомендували себе в оливах різного призначення. При цьому головну увагу приділяли хімічним сполукам, здатним модифікувати поверхні тертя внаслідок утворення адсорбованих плівок (поверхнево-активні речовини), або хімічної взаємодії з металом контактної поверхні (хімічно активні речовини). До першої групи належать антифрикційні присадки, до другої – протизношувальні та антизадирні присадки.

Плівки на основі ПАР, які формуються антифрикційними присадками, здатні захищати поверхні від тертя лище в умовах помірних режимів.

При важких режимах тертя ефективний захист поверхні досягається шляхом створення на поверхнях, що труться, граничних плівок, які утворюються в результаті хімічної реакції *протизносних присадок* з металом [55-57].

Основою дії *антизадирних присадок* вважають утворення за певних умов (тиск, температура) квазізмащувальних шарів, які є продуктами хімічної взаємодії метала поверхонь тертя з різними реакційноздатними функціональними групами в молекулі присадок. Частіше за все ефективність дії антизадирних присадок забезпечується за рахунок утворення сульфідів та хлоридів металів та різних сполук фосфору з металом [53]. Для покращення трибологічних характеристик мастильних матеріалів в світовій практиці широко застосовують металокомплексні сполуки (наприклад, промислову присадку ДФ-11, яка являє собою диалкілдитіофосфат цинку), а також дисперсії функціональних нанорозмірних частинок різного походження (дисульфід і трисульфід молібдену, вольфраму, наночастинки купруму) [49, 58].

Антифрикційні, протизношувальні та антизадирні присадки, що використовуються нині для поліпшення властивостей паливно-мастильних матеріалів, є небажаними для введення їх у склад сучасних моторних палив, оскільки поверхнево-активні й хімічно агресивні молекули збільшують утворення лаків і нагару на поверхнях деталей двигунів і призводять до передчасного виведення їх з експлуатації [59]. Крім того, такі речовини при згорянні з паливом збільшують токсичність викидів автотранспорту. Тому зараз використання традиційних присадок в моторних паливах обмежується нормативно і не має перспектив [4].

1.1.3.4. Процес трибокорозії в паливно-мастильних матеріалах

Довговічність металевих вузлів тертя при експлуатації в паливно-мастильних матеріалах залежить як від рівня навантаження, так і від адсорбційно-електрохімічних властивостей рідкого середовища.

Сучасна теорія корозійної втоми металів базується на поєднанні електрохімічної теорії корозії (згідно якої корозія пов'язана з роботою короткозамкнених гальванічних елементів) з теорією П.А. Ребіндера адсорбційного полегшення поверхневого руйнування твердих тіл. Ця адсорбційно-електрохімічна теорія корозійної втоми одержала широке визнання та була доповнена пізніше уявленнями про водневе окрихчування поверхневих прошарків металу (Г.В. Карпенко).

Механізм руйнування поверхонь тертя, згідно таких уявлень, включає мікродеформації металу під впливом циклічних навантажень, а також адсорбційні, дифузійні та електрохімічні процеси, які взаємно прискорюють один одне. Спочатку швидше за корозію протікає адсорбція поверхнево-активних компонентів середовища – іонів з електролітів або молекул. За водневої деполяризації паралельно з електрохімічним розчиненням протікає адсорбція іонів водню, яка викликає термодинамічно зміну міцності металу. За циклічного навантаження це проявляється в зміні витривалості – явищі адсорбційної втоми. Адсорбція, полегшуючи роботу приповерхневих джерел дислокацій, їх вихід на поверхню, інтенсифікує зсувні процеси і, відповідно, мікродеформацію (ефект Ребіндера).

Вплив на витривалість металів окремих процесів, які протікають на циклічно деформованій поверхні в корозійному середовищі, залежно від рівня прикладених навантажень може бути різним. Циклічні напруження спричиняють зсуви з надривами та виникненню втомних тріщин, де локалізується анодний процес [55].

Корозійний вплив рідкого середовища пов’язаний з розчиненням анодних ділянок поверхні металу та проявляється, головним чином, в полярних розчинниках. У вуглеводневих моторних паливах та маслах корозійна дія на руйнування металевих поверхонь стає суттєвою тільки при накопичуванні в таких рідких матеріалах полярних молекул (альдегідів, спиртів, кислот), які є продуктами окиснення вихідних молекул органічних субстратів киснем повітря. Тому для запобігання розвитку трибокорозійних процесів необхідно:

- з одного боку, загальмувати процеси окиснення паливно-мастильних матеріалів при їх зберіганні та використанні;

- з іншого боку, необхідно заблокувати (зв’язати) полярні компоненти, які створюються в об’ємі таких рідких нафтопродуктів, і не дозволити їм прореагувати з металом поверхні тертя.

Отже, загальний вплив присадок на антикорозійні властивості паливно-мастильних матеріалів включає дві дії (або складається з впливу на два явища):

- антиокиснювальна дія в об’ємі рідини (інгібування процесу окиснення компонентів паливно-мастильного матеріалу атмосферним киснем);

- блокування приповерхневого шару фрикційно взаємодіючих металевих тіл від агресивних молекул та іонів.

1.1.3.5. Вплив палива на гумові вироби

Автомобільні бензини не повинні здійснювати негативного впливу на матеріали, з якими вони контактують в процесі виготовлення, транспортування, зберігання та застосування. При взаємодії палива з гумою окремі матеріали можуть набухати, розтріскуватися, втрачати свою міцність та руйнуватися.

Агресивний вплив бензинів на гуми та герметики, в основному, пов'язаний з вимиванням з них антиокиснювача і подальшим руйнуванням, зумовленим утворенням пероксидів при окиснювальних процесах, що відбуваються в самому паливі. У зв’язку з цим сумісність бензинів, які містять оксигенати, з гумотехнічними виробами оцінюють за результатами безпосереднього їх впливу на гуму [60].

В результаті впливу рідини на гуму може відбутися:

а) поглинання рідини гумою;

б) екстракція розчинних компонентів гуми;

в) хімічна реакція з гумою.

Зазвичай поглинання рідини гумою перевищує екстракцію розчинних компонентів з гуми, тому сумарний результат виражається в збільшенні об'єму – набуханні гуми. Поглинання рідини може привести до значних змін фізичних і хімічних властивостей і, отже, до зміні таких показників, як межа міцності при розтягуванні, деформація і твердість гуми. Екстракція компонентів з гуми може також змінити її фізичні властивості і хімічну стійкість. Тому необхідно перевіряти ці властивості гумових деталей шляхом визначення показників набухання гуми у паливі певного складу. Слід зазначити, що ступінь спорідненості етанольних палив до матеріалу гуми є меншою, ніж вуглеводневих, і, отже, агресивний вплив їх на гуму є меншим.

1.1.3.6. Фазова стабільність бензино-етанольних сумішей

Недоліком бензино – спиртових сумішей є фазова нестабільність, тобто розшарування при від’ємних температурах та в присутності води, що зумовлено обмеженою взаємною розчинністю бензину, етанолу та води за даної концентрації та температури.

Слід відмітити, що проблема фазового розділення бензино – етанольних сумішей знімається у випадку використання

абсолютованого етанолу. Однак в реальних умовах зберігання та транспортування бензино – етанольного палива неминуче його обводнення, наприклад, за рахунок потрапляння води у паливо з вологого повітря. Окрім того, з метою збільшення об'єму випуску неетильованих бензинів передбачається використання етанолу гідролізного виробництва з вмістом води 4 %.

У зв'язку з цим для зберігання гомогенності бензино – спиртової суміші при пониженні температури необхідним є введення стабілізатору. Найбільш вивченими та часто застосовуваними є аліфатичні спирти, ефіри, кетони, альдегіди та їх суміші. Для збільшення розчинності води запропоновані міцелоутворюючі ПАР: вищі жирні кислоти та їх ефіри, спирти, аміни та аміди кислот та інші ПАР.

Процес взаємного розчинення різних речовин – дуже складний процес, який включає сукупність міжмолекулярних взаємодій між усіма компонентами системи. Для визначення спорідненості різних речовин та ступеня їх змішуваності вже давно розроблені різні емпіричні параметри, які відображають співвідношення гідрофільних та ліофільних властивостей. До них відносяться параметри розчинності Гільдебранда, числа змішуваності Годфрі, міксотропний ряд розчинників Хекера, параметри гідрофобності Лео – Ганча та інші. Всі ці параметри знайшли широке застосування в процесах екстракції в органічному синтезі та хроматографії, в процесах мембранного розділення в біотехнології та фармацевтиці.

При аналізі міксотропного ряду розчинників, розробленого Хекером, випливає, що чим ближче речовини розміщені одна до одної, тим краще вони змішуються, і навпаки, чим далі розчинники в цьому ряду, тим гірше вони змішуються. На основі цього ряду можна припустити, що для суміщення води, етанолу та вуглеводнів необхідно вибрати сполуку, яка розміщена приблизно всередині ряду, тобто таку,

яка має однакову спорідненість до води та етанолу з одного боку, та вуглеводням з іншого.

Міксотропний ряд Хекера – це лише якісна характеристика змішуваності різних сполук. Кількісна міра гідрофільності та гідрофобності речовин опублікована Лео та Ганчем. Цією характеристикою є параметр гідрофобності ($\lg P_{OW}$), який являє собою логарифм коефіцієнта розподілення речовини K_{OW} між органічною та водною фазами в системі н-октанол – вода:

$$\lg P_{OW} = \lg K_{OW} = \lg \frac{C_i^O}{C_i^W} \ ,$$

де C_i^O, C_i^W - концентрація розподіленої речовини між органічною фазою (н-октанол) та водною відповідно.

На відміну від таких параметрів, як параметр розчинності Гільдебранда або числа змішуваності Годфрі, параметри гідрофобності Лео – Ганча визначені для значної кількості органічних сполук (102 органічних розчинника).

З позицій параметра гідрофобності Лео – Ганча, оптимальний гідрофільно – ліпофільний баланс (ГЛБ) стабілізатора (St) може бути виражений як

$$K = \frac{C_{St}^G}{C_{St}^W} = 1 \ \text{ або } \ \lg P = 0,$$

де C_{St}^G, C_{St}^W - концентрація стабілізатора в бензині та воді відповідно.

З цього можна припустити, що залежність температури розшаровування бензино – етанольного палива від параметра гідрофобності стабілізатора повинна мати мінімум.

Для дослідження в якості стабілізаторів було обрано ряд доступних речовин: спирти, аміни, ефіри, кетони та вуглеводні з відомими параметрами гідрофобності. Проведені експерименти по визначенню залежності температури дестабілізації (помутніння)

бензино – етанольного палива, яке містило 0,108 % мол. стабілізатора, від його параметра гідрофобності, показали, що зміна температури дестабілізації відбувається за параболічними залежностями, окремими для кожного класу сполук (рис. 1.4).

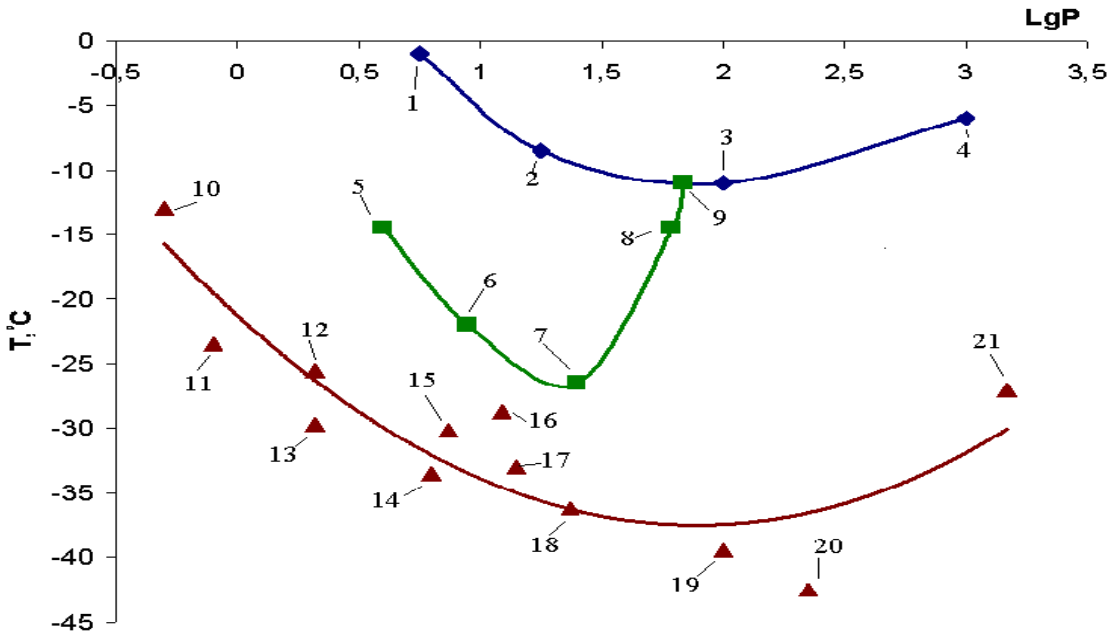


Рис. 1.4. Залежність температури дестабілізації бензино – етанольного палива (5 % етанолу, вміст ароматичних вуглеводнів 35 %) від параметра гідрофобності стабілізатору: 1 – ДЕЕ; 2 – МТБЕ; 3 – ДІПЕ; 4 – ДІБЕ; 5 – піридин; 6 – анілін; 7 – п-толуїдин; 8 – N-метиланілін; 9 – ксилідин; 10 – етанол; 11 – ізо – пропанол; 12 – н – пропанол; 13 – трет-бутанол; 14 – бутанол; 15 – ізо-бутанол; 16 – циклогексанол; 17 – ізо-пентанол; 18 – н-пентанол; 19 – гексанол; 20 – гептанол; 21 – октанол.

Встановлено, що найкращі стабілізуючі властивості мають спирти. По мірі збільшення органічного замісника в молекулі спиртів та амінів температура помутніння поступово знижується та досягає мінімуму. Цей мінімум відповідає оптимальному ГЛБ стабілізатору. Найкращий гідрофільно – ліпофільний баланс досягається в системі при застосуванні спиртів: пентанолу, гексанолу та гептанолу, серед амінів – толуїдину та серед простих ефірів – диізопропілового ефіру. За рахунок наявності гідроксильної групи спирти виявляють спорідненість до води, а за рахунок алкільних радикалів – до компонентів бензину.

Таким чином, запропонований простий емпіричний метод вибору стабілізатору бензино – спиртових сумішей, заснований на використанні міксотропного ряду та параметра гідрофобності. Цей метод дозволяє вибрати стабілізатор для будь - якої бензино - спиртової суміші [61].

Етанол в чистому вигляді досить непогано розчиняється в бензині, тому в об'ємі бензино-спиртової суміші він розподіляється рівномірно. За наявності в системі дрібнодиспергованих крапель води вірогідність наявності достатньої для стабілізації кількості молекул спирту навколо крапель води буде тим вищою, чим більший вміст у паливі спиртової частини відносно вуглеводневої. Система бензин-спирт-вода являє собою емульсію, в якій бензин є дисперсійним середовищем, вода формує частинки дисперсної фази, а спирт є емульгатором. Молекула етанолу складається з полярної гідроксильної групи та практично неполярного вуглеводневого радикала, тобто являє собою поверхнево-активну речовину (ПАР). Завдяки такій будові молекули ПАР здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз дисперсійної системи, орієнтуючись при цьому таким чином, що їх полярні частини спрямовані в бік полярної фази дисперсійної системи, а неполярні – неполярної фази. Це призводить до зменшення поверхневого натягу на межі розділу фаз, що говорить про підвищення стабільності дисперсної системи [62]. Чим більше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації ПАР, тим вище його поверхнева активність [63]. Тому для стабілізації емульсії води в бензині необхідні великі кількості етанолу.

На рис. 1.5 наведено залежність температури помутніння бензино-спиртової суміші від вмісту води у спирті для різних бензино-спиртових композицій.

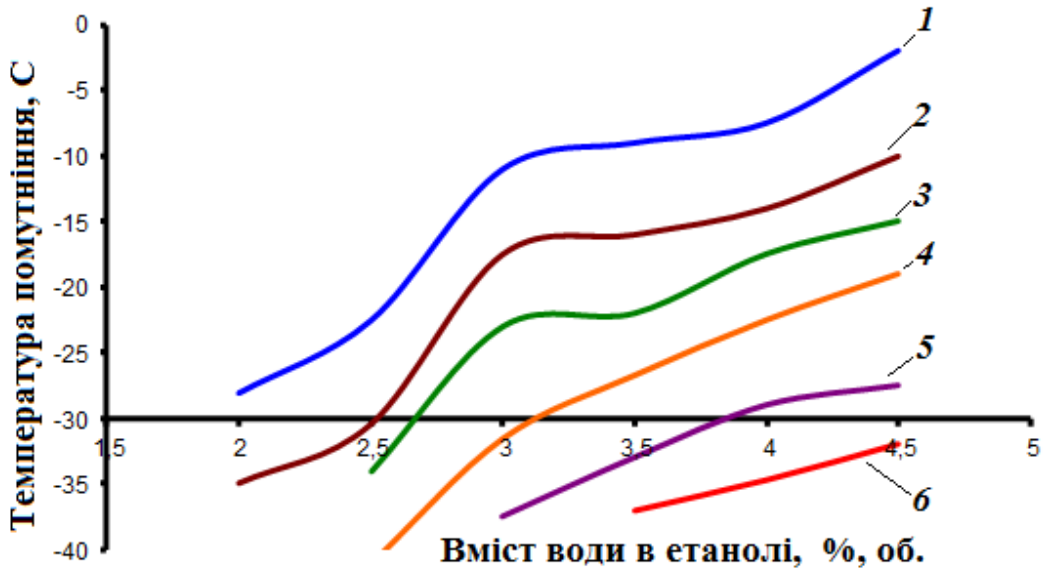


Рис. 1.5. Залежність температури помутніння бензино – спиртової суміші від вмісту води в спирті, % об.: 1 – 5 %, 2 – 10 %, 3 – 20 %, 4 – 30 %, 5 – 40 %, 6 – 50 %

Як видно з рисунку, при вмісті етанолу у бензино-спиртовій суміші 10 % об., залишковий вміст води в етанолі може досягати 2,5 % об., а в композиції, яка містить більше 40 % об. спирту, взагалі нема необхідності застосовувати абсолютування [64]. Наведені дані свідчать про переваги використання спирто-бензинових палив з високим вмістом етанолу.

1.1.4. Енергетичні характеристики етанольних палив

Відмінність роботи двигуна на біоетанольному паливі полягає у тому, що через зменшення теплотворної здатності біоетанольного палива ($Q_{н.п.}$) та зменшення теоретично необхідної кількості повітря (L_0), двигун працює на бідній суміші. Отже, зменшується його номінальна потужність та максимальний крутний момент. Таким чином, для роботи двигуна на біоетанольному паливі, електронний блок керування (ЕБК) повинен скоригувати циклову подачу палива у бік збільшення, відповідно до витрат повітря на кожному режимі роботи двигуна. А для отримання максимально

ефективних показників двигуна необхідно забезпечити найбільш вигідний кут випередження запалювання паливно-повітряної суміші.

В порівняльних експериментальних дослідженнях, що проведені Центром автомобільних досліджень (MnCAR) у штаті Міннесота (США), проаналізовано паливну економічність та токсичність відпрацьованих газів чотирьох легкових автомобілів, які працювали на біоетанольному паливі різного складу. Випробування показали, що систему електронного керування кожного конкретного типу двигуна необхідно адаптувати до біопалива визначеного складу тими чи іншими методами. Тільки в цьому випадку можна очікувати значного поліпшення показників двигуна [44].

При переведенні автомобільного двигуна на біоетанольне паливо застосовують як апаратні, так і програмні методи адаптації в залежності від удосконаленості електронного блоку керування (ЕБК) двигуном. Для більш ранніх моделей ЕБК необхідна додаткова програма керування двигуном, що працює на біоетанольному паливі, або коригування базової програми. Для більш пізніх моделей ЕБК двигуна, які комплектуються датчиком детонації з програмою вибору найбільш вигідного кута випередження на кожному режимі, можливо застосувати адаптери для роботи двигуна на біопаливі або додаткову програму керування паливоподачею.

На сьогодні майже всі відомі виробники автомобілів вже при виготовленні адаптують двигуни своїх автомобілів до біоетанольного палива з низьким вмістом етанолу (5–15 %) (Low Blend Fuel). Виробляються автомобілі Flex Fuel, BioFlex, Tri-Flex, двигуни яких працюють і на біоетанольному паливі з високим вмістом етанолу (20–95 %) (High Blend Fuel) [65]. Програмно адаптований до біоетанольного палива ЕБК двигуна сучасного автомобіля Flex Fuel за сигналом датчика, який вимірює вміст етанолу в біопаливі, автоматично налаштовує та коригує роботу двигуна з максимальною ефективністю.

Автомобілі з двигунами, програмно не пристосованими виробником до біоетанольного палива, адаптують пристроями, які забезпечують досить ефективне його використання. Основна перевага таких пристроїв в тому, що вони не змінюють програми ЕБК, легко і швидко монтуються на автомобіль, а також демонтуються без будь-яких наслідків. Для переводу двигуна на біоетанольне паливо адаптер підключається послідовно між ЕБК і паливними форсунками та обирається режим його роботи у відповідності до складу біопалива [66].

1.2. Нанокарбонові матеріали

Наноматеріали відкривають широкі перспективи створення сучасних технологій з принципово новими корисними характеристиками. Унікальні властивості наноматеріалів дозволяють використовувати їх в енергетиці, інформаційних технологіях, матеріалознавстві, біології, медицині, тощо [67, 68]. Значний інтерес для вивчення і перспективи використання представляють карбонові матеріали, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки і волокна, наноалмази, аморфний вуглець та інші [69]. За останнє десятиріччя на основі фулеренових похідних одержано надтверді композити, анізотропні провідники та напівпровідники, молекулярні феромагнетики, рідкі кристали та інші перспективні матеріали. Встановлено, що хімічно модифіковані фулерени, які здатні під впливом зовнішнього поля змінювати свої характеристики (орієнтацію та величину електричних і магнітних моментів, геометрію та упаковку молекул в кристалах), можуть використовуватись в різних сучасних областях застосування наноматеріалів [70].

Серед нових карбонових наноструктур, які привертають увагу не тільки як об’єкти наукових досліджень, а і як перспективні матеріали для практичних застосувань, особливе місце посідає нова алотропна форма карбону, вперше синтезована Д. Угарте в 1992 р. [71] – багатосферичні

структури, які являють собою нанометрові полішаруваті концентричні графеноподібні оболонки, які, крім шестичленних циклів, містять також п’яти- та семичленні карбонові цикли, що зумовлює сферичну форму цих нанооб’єктів [72-74]. В ідеальному варіанті такі наночастинки складаються з декількох десятків концентричних карбонових оболонок з відстанню між ними приблизно 0,34 нм, які концентруються навколо внутрішнього ядра фулерену C_{60} (рис.1.6) [75].

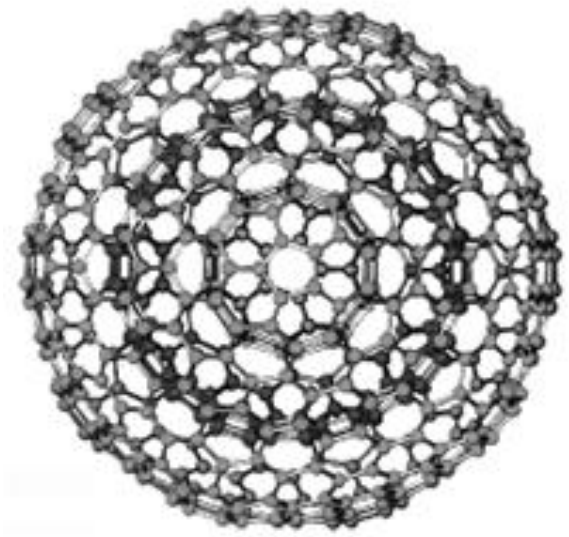


Рис. 1.6. Структурна модель ідеальної наноструктури Угарте - молекули карбонової нанорозмірної сфери

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

Розмір сферичних глобул сягає в діаметрі від декількох нанометрів до мікрометрів; вони характеризуються особливими структурними та електронними властивостями [76-82].

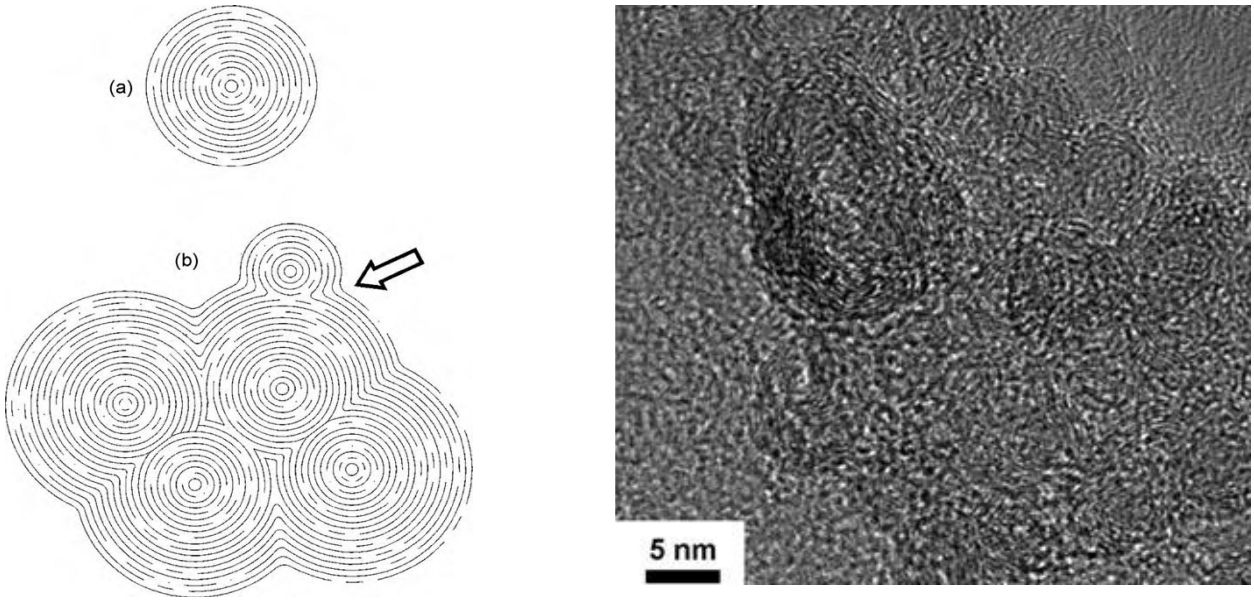


Рис. 1.7. Агломерація карбонових сферичних глобул

Реальна будова таких матеріалів не співпадає з ідеальною моделлю та суттєво залежить від методів їх синтезу (хімічне осадження з парової фази, дуговий розряд, процес лазерної абляції, низькотемпературний піроліз та каталітичний розклад органічних сполук) (табл.1.1, [83]).

Таблиця 1.1

Методи синтезу карбонових наносфер

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

В грамових кількостях карбонові наносфери вперше були одержані В. Кузнецовим зі співробітниками [77, 84] в процесі вакуумного нагріву наноалмазів.

В літературі до цього часу немає єдиної назви таких матеріалів. Найбільш поширені такі назві: карбонові кульки *(carbon balls)*, карбонові наносфери, карбонові мікрокульки, багатокулькові фулереноподібні наноструктури *(OLF – onion-like fullerenes),* оніони *(CNOs – carbon nanoonions),* карбон цибулевої структури *(углерод луковичной структуы - УЛС),* мезопористі мікросфери та інше [76-82]. Ми вважаємо найбільш прийнятним термін *карбонові нанорозмірні сфери (КНС),* який і буде використаний в подальшому тексті дисертації.

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

Унікальні фізичні властивості, доступність синтезу та модифікування, набагато нижча собівартість наносферичних карбонових структур, ніж фулеренів або нанотрубок сприяють поширенню практичного використання цих сполук в останні роки [85-88]. Завдяки високій термомеханічній стійкості такі наносистеми можуть використовуватись як мікромодифікатори міжфазних меж для різних середовищ (полімерних, твердих та диспергованих) в умовах силових і термічних навантажень [67]. Винятковий інтерес представляють ті області їх використання, в яких для досягнення істотних результатів (макроефекту) достатньо невеликої кількості цих наноматеріалів. До таких напрямків відносять використання їх в енергетиці, в тому числі як компонентів автомобільних і авіаційних моторних палив.

1.2.1 Застосування нанокарбонових сполук для покращення експлуатаційних характеристик паливно-мастильних матеріалів

Багатофункціональні присадки, які використовуються в сучасних автомобільних бензинах, забезпечують ряд додаткових споживчих вимог: покращення екологічних характеристик, подовження ресурсу двигуну та паливної апаратури, зменшення витрат на технічне обслуговування, підвищення комфортності водіння [89]. Одним з основних недоліків

застосування даних присадок у складі палив є значна концентрація (до 1%, мас.), що може призвести до їх висадження, утворення плівок на поверхні. Останній момент для палив є неприпустимим, оскільки, відповідно до вимог до якості бензинів, вони не повинні містити жодних осадів або завислих частинок. Саме тому останніми роками велика увага прикута до використання в якості присадок до паливно-мастильних матеріалів низьких концентрацій карбонових структур.

Великий інтерес дослідників зосереджено на використанні у якості нанорозмірних присадок до мастильних матеріалів фулеренів. Такі присадки були випробувані у складі різних олив, пластичних мастил та твердозмащувальних покриттів [90-92].

Встановлено, що нанорозмірні частинки фулеренів при введенні їх у склад паливно-мастильних матеріалів (ПММ) суттєво знижують силу тертя, зменшують зношування та підвищують протизадирну стійкість фрикційних вузлів. Втім, висока вартість фулеренів не дозволяє говорити про економічну доцільність використання даних речовин в якості присадок до паливно-мастильних матеріалів. Ведуться подальші дослідження для зниження собівартості фулерену [69]. Доступність дешевих фулеренів відкриє шлях до їх практичного застосування і підвищення їх ролі в розвитку нанотехнологій [93].

У літературі дуже мало даних щодо впливу різних похідних фулерену та інших карбонових сфероїдальних нанокластерів на мастильні властивості моторних палив. Це зумовлено, в першу чергу, поганою розчинністю карбонових наносфер у малов'язких рідинах. Так, розчинність фулерену C_{60} в бензинах та етанолі не перевищує сотих часток відсотка за масою. Наведені в літературі [94, 95] ефекти поліпшення мастильних властивостей у рідких оливах і пластичних мастилах під дією таких добавок спостерігали за набагато вищих концентрацій фулерену (мас. частка більше 0,1 %).

У відділі гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів ІБОНХ НАН України фулерени та їх похідні були досліджені в якості присадок до

палив. Не зважаючи на поліпшення трибологічних та антиокиснювальних властивостей палив у присутності цих наноматеріалів, використання фулеренів в якості присадки до палив не є доцільним внаслідок їх високої вартості [96].

Більш перспективними в практичному відношенні, ніж фулерени, є згадані вище карбонові наносфери, зокрема, і ті, що синтезовані в Україні за методикою, відпрацьованою в Інституті імпульсних процесів і технологій НАН України, м. Миколаїв [97-101]. Подібні матеріали широко дослідженіі в трибології і показали обнадійливі результати в якості мастильних матеріалів [102, 103]. У 2002 році було знайдено, що КНС, включені в срібні шари, значно зменшували зношування, в той час як коефіцієнт тертя в основному не залежав від їх присутності [104]. Подальші дослідження присвячені використанню КНС як твердого мастила [78, 105] і як добавки до масла Krytox 143AB з метою подовження терміну служби мастила для застосування в космічній техніці [83]. В останні роки були опубліковані характеристики трибологічних властивостей матеріалів КНС, одержаних різними методами, у складі синтетичних масел на основі полі-альфа-олефінів (ПАО) [103, 106-108]. В цих дослідженнях було встановлено, що при введенні до масел добавок карбонових наносфер суттево знижуються зношування та значення коефіцієнту тертя сталевих пар при досить високих навантаженнях (величина тиску близько 1 ГПа). Виявлено також, що концентраційна залежність впливу нанорозмірних сфер на коефіцієнт тертя в маслах має екстремальний характер – найменше значення коефіцієнту тертя спостерігалось при концентрації наносфер в маслах близько 0,1 мас. %, а при подальшому збільшенні вмісту цих добавок трибологічні показники погіршуються [109].

Механізми, за якими карбонові наносфери можуть зменшити коефіцієнт тертя і показники зношування, були досліджені більш детально в 2009 Мартіном і співробітниками в об'єднаному експериментальному і обчислювальному дослідженні [110]. Було зроблено висновок, що вплив доданків цих нанорозмірних кластерів на трибологічні властивості олив

обумовлено формуванням дуже гладкої плівки з графенових шарів на металевих поверхнях тертя; тобто зменшення сили тертя та зношування повязано зі зменшенням шорсткості поверхні.

Але в роботах інших дослідників стверджується, що покращення трибологічних показників як у випадках твердомастильних покриттів з включеннями КНС, так і у випадку використання цих наноматериалів у складі масел, викликано переходом тертя ковзання в тертя кочення кулькоподібних наночастинок між двома поверхнями [111]. Ці результати були підтверджені спостереженнями ТЕМ за частками зношування і АСМ відображенням слідів зношування [112].

Не дивлячись на значне зростання обсягу досліджень фізичних та хімічних властивостей карбонових нанорозмірних сфер (КНС) в світі, а також використання даних структур у складі олив та мастил, нами не знайдено відомостей про застосуванню карбонових наносфер в якості присадок до моторних палив.

Таким чином, у розділі 1:

− продемонстровано огляд літератури, наведена характеристика сумішевих палив як альтернативи традиційним моторним паливам нафтового походження;

− охарактеризовано етиловий спирт як компоненту сумішевих палив: проаналізовані переваги та недоліки його застосування у складі композиційного палива;

− показано актуальність та перспективність застосування вуглецевих нанокластерів, які дозволяють знизити силу тертя, зменшити зношування та підвищити протизадирну стійкість фрикційних вузлів при введенні їх до складу ПММ, що відкриває перспективи їх застосування і для сумішевих бензинів.

Виконаний аналіз літератури за темою дозволив сформулювати мету і задачі дослідження, викладені у вступі.

РОЗДІЛ 2
ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТАНИХ МАТЕРІАЛІВ І РЕАГЕНТІВ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Характеристики використаних матеріалів і реагентів

2.1.1. Характеристики компонентів етанольного палива

Основу етанольних бензинів становить Компонент моторного палива альтернативний (КМПА), вироблений згідно ТУ У 24.6 – 30219014–009:2007 за технологією та на обладнанні ПГ «Техінсервіс».

До складу етанольного бензину входять також бензини нафтового походження: автомобільний бензин А-80 та бензин газовий стабільний, Характеристики компонентів етанольного палива наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристики компонентів етанольного палива

Номер з/п	Показник	Значення показника		
		КМПА (ТУ У 24.6 – 30219014–009:2007)	Автомобільний бензин А-80 (ДСТУ 4063-2001)	Бензин газовий стабільний (ТУ 39.1340-89)
1	Октанове число, моторний метод	117,0	78,4	65,0
2	Октанове число, дослідницький метод	106,0	84,9	78,1
3	Густина, кг/м^3	0,791	0,733	0,713
4	Тиск насичених парів, кПа		64	96,2

Продовження табл. 2.1

5	Груповий вуглеводневий склад, % мас.			
	- парафіни	-	31,7	45,5
	- ізопарафіни	-	10,8	18,9
	-нафтени	-	8,1	18,1
	- олефіни	-	12,2	7,6
	- ароматичні вуглеводні	-	36,2	10,4
6	Масова частка етанолу, %, не менше	99,84	-	-

В порівняльних випробуваннях були використані товарні автомобільні бензини А-92 (ДСТУ 4063-2001) та А-95 (ДСТУ 4063-2001), властивості яких подано в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Характеристики компонентів етанольного палива

Номер з/п	Показник	Значення показника	
		Автомобільний бензин А-92 (ДСТУ 4063-2001)	Автомобільний бензин А-95 (ДСТУ 4063-2001)
1	Октанове число, моторний метод	84	86
2	Октанове число, дослідницький метод	92,5	96
3	Густина, кг/м^3	0,747	0,765
4	Тиск насичених парів, кПа	67,2	70,7
5	Груповий вуглеводневий склад, % мас.		
	- парафіни	29,1	27,6
	- ізопарафіни	12,8	16,2
	-нафтени	6,3	4,2

Продовження табл. 2.2

- олефіни	14,5	12,7
- ароматичні вуглеводні	34,1	37,1

2.1.2 Присадки

Перелік речовин, використаних в якості присадок при виконанні експериментальних досліджень, подано в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Характеристики присадок

№ п/п	Найменування	Класифікація реактиву	Нормативна документація
1.	Метил-трет-бутиловий етер (МТБЕ)		ТУ 38.103704-90
2.	2-фурилкарбінол	х.ч.	ГОСТ 28960-91
3.	Ацетилацетон	х.ч.	ГОСТ 10259-78
4.	Саліциловий альдегід	х.ч.	ГОСТ N 9866-74
5.	ТЕПА	х.ч.	
6.	ТЕТА	х.ч.	
7.	Моноетаноламін	х.ч.	ТУ 2423-159-00203335-2004
8.	Діетаноламін	х.ч.	ТУ 6-09-2652-91
9.	Триетаноламін	х.ч.	ГОСТ 9966-88
10.	Триетиламін	х.ч.	ГОСТ 9966-88
11.	Монометиланілін	х.ч.	ТУ 2471-269-00204168-96
12.	Пропан-бутан	техн.	ГОСТ Р 52087-2003
13	Фулерени $C_{60}Cl_6$, $C_{60}Cl_{12}$, $C_{60}Cl_{24}$		

2.1.3. Допоміжні речовини

Перелік допоміжних речовин, використаних при виконанні експериментальних досліджень, подано в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Характеристики допоміжних речовин

№ п/п	Найменування	Класифікація реактиву	Нормативна документація
1	Вода дистильована		ГОСТ 6709-72
2	Бром		
3	N-метилпірролідон	техн.	ТУ 6-02-1049-76
4	Азот рідкий	техн.	ГОСТ 9293-74
5	Нітратна кислота	х.ч.	ГОСТ 4461-77
6	Ізооктан	х.ч.	ГОСТ 12433-83
7	Метан		ТУ 51-841-87
8	Бензиловий спирт	х.ч.	ГОСТ 8751-72

2.2. Експериментальна установка та умови синтезу карбонових сфероїдальних нанокластерів

Принципова схема установки для синтезу нанокарбонових матеріалів за високочастотним розрядно-імпульсним методом, створеної у відділі гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів ІБОНХ НАН України у співдружності з Інститутом імпульсних технологій НАН України наведено на (рис. 2.1).

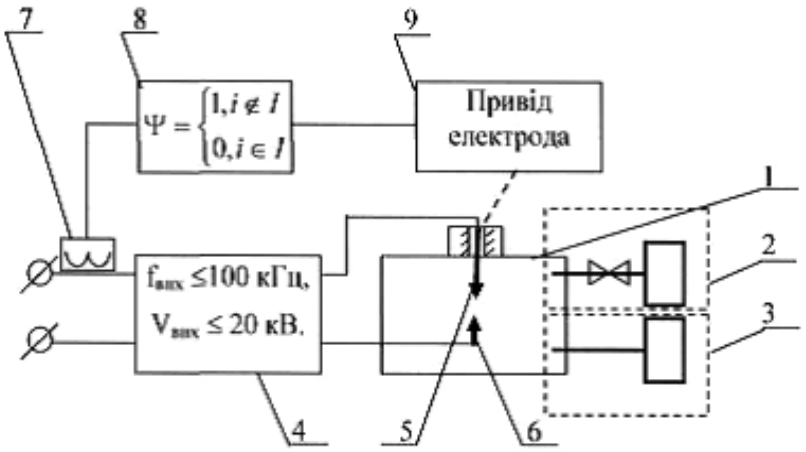


Рис. 2.1. Принципова схема експериментальної установки синтезу нанокарбонових матеріалів з газової карбонвмісної сировини за високочастотним розрядно-імпульсним методом: 1 – реактор, 2 – засоби для підведення сировини, 3 – засоби відведення газоподібних продуктів реакції, 4 – джерело перемінного струму, 5 – рухомий електрод, 6 – нерухомий електрод, 7 і 8 – прилади для регулювання напруги та частоти струму, 9 - привід зближення електродів.

Газову вуглеводневу сировину за допомогою засобів для підведення сировини подавали у реактор до розрядного проміжку між рухомим і нерухомим електродами. Нерівноважну плазму генерували у каналі газового розряду перемінного струму частотою до 100 кГц шляхом з'єднання високовольтного високочастотного джерела перемінного струму з електродами. Використовуючи плазму з газової вуглеводневої сировини, отримали тепло, необхідне для хімічної реакції розкладення газової вуглеводневої сировини на карбон і водень та утворення карбонових наноструктурних матеріалів.

Газоподібні продукти реакції і невикористану сировину відводили за допомогою засобів відведення газоподібних продуктів реакції. Розрядний проміжок у процесі одержання нанокарбону постійно зменшувався через утворення на кінцях електродів електропровідного нанокарбонового матеріалу, що призводило до поступового зменшення виходу продуктів реакції і припинення синтезу нанокарбону у разі зменшення довжини дуги

до нуля. Вихід нанокарбону майже пропорційно залежить від потужності джерела живлення, тобто від величини струму, що споживається.

Електророзрядний синтез карбонових нанокластерів виконували в середовищі пропан-бутану за атмосферному тиску та температури в реакторі до 100 °С в такому діапазоні параметрів: імпульсна напруга на виході генератору: 6–10 кВ; частота імпульсів вихідної напруги від 1 до 100 кГц.

2.2.1. Методика очищення продукту синтезу карбонового матеріалу

В дисертації обрана методика, яка включала наступні стадії:

- високотемпературне окиснення продукту синтезу проводили з використанням газових ліній газометра ГХ-1 в потоці повітря (70 $см^3$/хв) протягом 2 годин при 350 ° С з метою видалення аморфного вуглецю;

- обробка отриманого зразка 36%-вим водним розчином HCl протягом 24 годин, центрифугування для відмивання від залишків каталізатора;

- обробка виділеного зразка 0,2%-вим розчином бензалконію хлориду (катіоноактивними ПАР) протягом 4 годин з подальшим диспергуванням на ультразвуковому диспергаторі (10 хв.) і центрифугуванням (5 * 30 хв.) зі швидкістю 3500 об / хв.;

- дворазова фільтрація розчину крізь фільтр з діаметром пор ∅250 нм;

- випаровування води з відфільтрованого розчину на водяній бані.

2.2.2. Бромування карбонових наночастинок

Бромовані наноструктури були синтезовані шляхом взаємодії вихідних нанокарбонових зразків з рідким бромом в запаяній ампулі.

Методика бромування полягала в наступному. До 500 мг CNOs було додано 5 мл брому (99,5 %, мас.). Реакційну суміш витримували протягом

45 діб за температури ≈ 20 – 25 °С, після чого ампулу розкривали і надлишок брому видаляли вакуумним відгоном за температури 100 °С (1 год). Зразок кілька разів промивали ацетоном до зникнення забарвлення розчинника і просушували на повітрі за кімнатної температури протягом 24 год., а потім у вакуумі за температури 80 °С протягом 1 год. Вихід бромованого продукту становив 653,5 мг.

2.3. Методики дослідження фізико-хімічних властивостей карбонових нанокластерів

2.3.1. Методики дослідження розміру наночастинок

Для визначення розміру часток отриманих карбонових матеріалів використовували сучасні фізико-хімічні методи дослідження наночасток: атомно-силову мікроскопію (АСМ), трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ), растрову електронну мікроскопію (РЕМ).

2.3.1.1. Метод атомно-силової мікроскопії

Дослідження розмірних особливостей та топографії поверхні одержаних зразків було здійснено статичним та динамічним методом з використанням приладу АСМ NT-206 виробництва фірми “Мікротестмашини” (м.Гомель, Республіка Білорусь).

Основні технічні характеристики приладу АСМ NT-206.

- Область сканування - 20 х 20 х 3 мкм
- Мінімальний крок сканування - 0,3 нм
- Швидкість сканування - до 10 мкм/с у площині X-Y
- Точність вимірювання у площині X-Y - 2 – 5 нм
- Точність вимірювання у напрямку Z - 0,2 – 0,5 нм

- Розмір зразка - 30 х 30 х 8 мм
- Система детектування – лазерно-променева схема з 4-х секційним позиційно-чутливим фотодетектором.

Зразок карбонових наносфер в дистильованій воді (з розрахунку 1 мг/мл) був диспергований в ультразвуковій бані протягом 5 хв. Зразки для АСМ підготовані наступним чином: крапля суспензії наносфер нанесена на скляну пластину при кімнатній температурі, розчинник був випарений, після чого одержані зображення топографії скляної пластини з нанесеними зразками наносфер.

2.3.1.2. Метод растрової електронної мікроскопії

Дослідження проводились на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO-MA-10 виробництва німецької фірми «Carl Zeiss» та растровому електронному мікроскопі JSM-6490 виробництва японської фірми “JEOL”. Останній оснащений енергодисперсійним спектрометром для дослідження хімічного складу поверхні.

Принцип методу растрової електронної мікроскопії (РЕМ) полягає у застосуванні електронної лінзи для фокусування електронного пучка дуже малих розмірів (не перевищує декількох десятків нм) (рис. 2.2).

Цим пучком безупинно сканується певна ділянка зразка. Електричний сигнал, що виникає при бомбардуванні об'єкта електронами, використовується для формування зображення на екрані електронно-променевої трубки, розгортка якої синхронізована з системою відхилення електронного пучка.

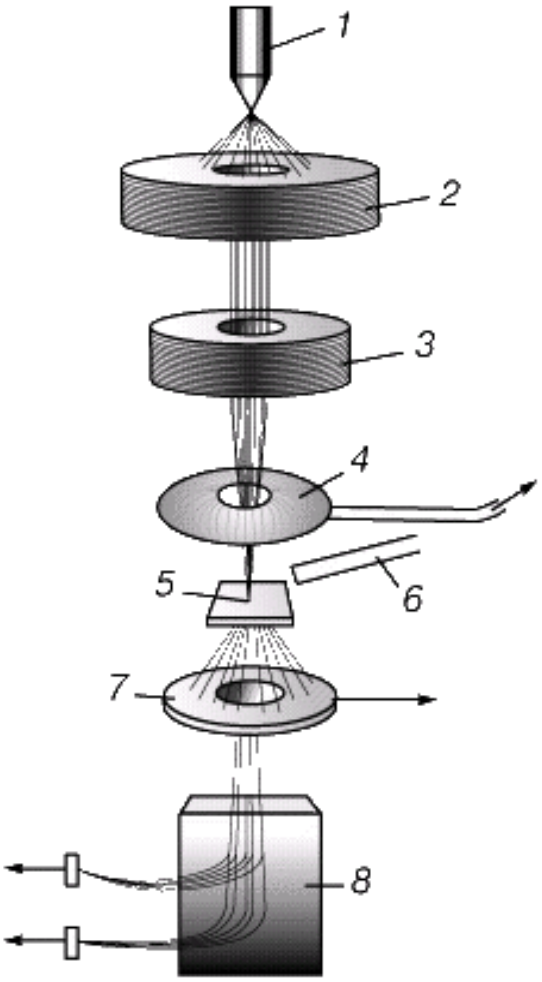


Рис. 2.2. Схема растрового електронного мікроскопа [113]: 1 – джерело електронів; 2 – система прискорювальна; 3 – лінза магнітна; 4 – навої, що відхиляють пучок; 5 – зразок; 6 – детектор відбитих електронів; 7 – детектор кільцевий; 8 – аналізатор.

Збільшення в цьому випадку розглядається як співвідношення розміру зображення на екрані до розміру області зразка, що сканується. Це збільшення становить від ×1*10 до ×1*10 млн. Оскільки в методі РЕМ використовують фокусуючі лінзи, то метод дозволяє досліджувати так звані "масивні" зразки.

Електрони, що йдуть від джерела, прискорюються й фокусуються у вузький пучок на зразку. Цей пучок переміщується по поверхні зразка за допомогою індукційних навоїв, що відхиляють пучок зі зміною напруги на обмотці. Детектори, розташовані над зразком, реєструють рентгенівське випромінювання, вторинні й відбиті електрони. Електрони, що пройшли

крізь тонкий зразок, реєструються кільцевим детектором або, пройшовши крізь енергетичний аналізатор, використовуються для формування зображення на екрані.

Мікроскоп дозволяє отримувати зображення поверхні об'єкта з високою просторовою чутливістю (до 0,4 нанометра) та великою глибиною чіткості.

2.3.1.3. Метод трансмісійної електронної мікроскопії

Зразки багатошарових вуглецевих наносфер та їх хімічно модифікованих аналогів досліджені з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (TEM) JEM-2100F фірми "JEOL" за прискорювальної напруги електронів 200 кВ. Для дослідження зразки було приготовлено нанесенням на мідну сіточку (діаметр 3 мм) диспергованого в диметилформаміді порошку вуглецевого наноматеріалу.

2.3.2. Методи дослідження хімічної структури наночастинок

Для виявлення структурних особливостей, ступеня впорядкованості та однорідності отриманих вуглецевих матеріалів використовували методи інфрачервоної спектроскопії (ІЧ), лазерної спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КР) та рентгеноструктурний аналіз.

2.3.2.1. Метод інфрачервоної спектроскопії

ІЧ-спектри синтезованих карбонових сполук знімали на ІЧ-Фур`є спектрометрі VERTEX 70 (Bruker) у таблетках з KBr.

2.3.2.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

КР-спектроскопічні дослідження зразків синтезованих наноматеріалів проводили в Інституті елементоорганічних сполук ім. О.М. Нєсмєянова РАН (ст. наук. спивроб. Букалов С.С.) та Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (ст. наук. співроб. Коломис О.Ф.).

Спектри КР реєстрували в широкому діапазоні хвильових чисел 150–3500 $см^{-1}$ за допомогою лазерного спектрометра LabRAM (фірми Yobin Yvon) з лінією збудження 632,8 нм He-Ne лазера.

Установка для отримання спектрів комбінаційного розсіювання складається із джерела випромінювання та фотоелектронного спектрометра. Спектри комбінаційного розсіювання досліджуваного каталізатора реєстрували на потрійному спектрометрі Horiba Jobin-Yvon T64000 (Horiba Scientific, Франція), обладнаному конфокальним мікроскопом UV-Visible-NIR Olympus BX41 (Японія) та багатоканальним CCD – детектором.

Спектри збуджувались Ar-Kr лазером Spectra Physics Stabilite 2018-RM потужністю 2,5 W; довжина хвилі збудження: 514 нм.

2.3.2.3. Рентгено-структурний аналіз

Рентгено-дифракційні дослідження структури зразків були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. Система автоматизації ДРОН-3 заснована на мікропроцесорному контролері, котрий забезпечує управління гоніометром ГУР-8 та передачу даних у цифровому вигляді до ПК. При зйомці застосовувалось випромінювання CuKα (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Брегом-Брентано θ-2θ (2θ – брегівський кут). Значення сили струму та напруги на рентгенівській трубці складали 20 мА та 40 кВ. Зйомка зразків проводилась у режимі безперервної реєстрації (швидкість 1 о /хв.), діапазон кутів 2θ від 10^{o} до 90^{o}.

2.3.3. Метод динамічного розсіювання лазерного світла

Для експериментальної оцінки розміру доменів з молекул дисперсійного середовища, які можуть створюватись в рідких субстратах навколо карбонових наночастинок, використовували метод динамічного розсіювання світла (інша назва цього методу – фотонна кореляційна спектроскопія ФКС) [114, 115]. Дослідження проводились в Інституті біохімії НАН України на приладі «Malvern Zetasizer-3» Кожний вимір методом ФКС проводили 15 разів.

2.3.4. Методика вимірювання електричної ємності конденсатора

Електричну ємність конденсатора вимірювали за допомогою моста змінного струму, наведеного на рис.2.3, за наступних умов:

- частота генератора – 1000 Гц;
- опори в магазинах – 500 Ом;
- ємність магазину $C_0 = 0$;
- межа вимірів вольтметру – 10 В.

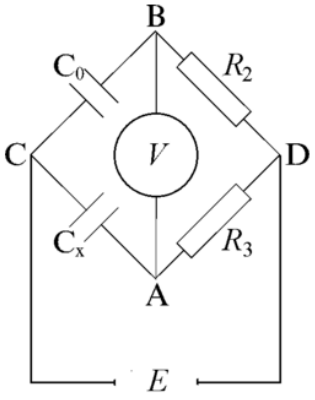


Рис.2.3. Мостова схема: R_2, R_3 – магазини опорів; C_0 – магазин ємностей; C_x – конденсатор, ємність якого вимірюється.

В якості джерела живлення використовується звуковий генератор; в іншу діагональ моста ввімкнено мілівольтметр.

Визначення електричної ємності конденсатора з етанольним розчином бромованих сфероїдальних частинок між обкладинками проводили, заливаючи в пластмасову комірку досліджуваний розчин, відстань між обкладинками конденсатора становила 1 см.

2.3.5. Методика визначення показника заломлення рідких субстратів

Визначення показника заломлення проводили на рефрактометрі ІРФ-19 за температури 20 ^{o}C і довжини хвилі D лінії спектра атома натрію (λ = 589,3 нм).

2.3.6. Газохроматографічне визначення вуглеводневого складу бензинів

Визначення компонентного складу палив здійснювали методом газорідинної хроматографії на хроматографі “Agilent Technologies 7890A” (США) з полум’яно-іонізаційним детектором. Для аналізу використовували кварцову капілярну колонку довжиною 25 м і внутрішнім діаметром 0,32 мм, вкриту практично неполярною нерухомою фазою HP-5 (5% феніл-, 95% метилполісилоксану) за температури 40 ^{o}C. Проби вводили в колонку мікрошприцем місткістю 10,0 мкл. Умови газохроматографічного аналізу наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Умови газохроматографічного аналізу компонентів палив на хроматографі “Agilent Technologies 7890A”

Параметри аналізу	Показник
Температура колонки, ^{o}C	40 ^{o}C - 10 хв.; 40–250^{o}C - нагрів 5^{o}/хв., 250^{o}C – 1 хв.
Температура випарника, ^{o}C	250

Продовження таблиці 2.5

Температура детектора, ^{o}C	200
Газ-носій	Гелій
Витрати газу-носія, мл/хв.	2,0
Витрати допоміжного газу (Не), мл/хв.	20,0
Розподіл потоку Не (потік/скид)	1/100
Витрати водню, мл/хв.	30
Витрати повітря, мл/хв.	300
Об’єм рідкої проби, мкл	0,2
Обробка результатів	Аналітична програма ChemStation

2.4. Методики дослідження хіммотологічних характеристик сумішевого палива

2.4.1. Стандартні методики

Перелік стандартних методів, за якими проводилась оцінка показників якості сумішевих моторних палив та їх компонентів, наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Показники та методи випробувань сумішевих палив та їх компонентів

Найменування показників	Метод випробування
Октанове число: - моторний метод - дослідницький метод	 ГОСТ 511-82 ГОСТ 8226-82
Густина при 20 °С, кг/м^3	ГОСТ 3900-85
Тиск насичених парів, кПа	ГОСТ 1756-00
Фракційний склад, °С	ГОСТ 2177-99
Випробування на мідній пластинці	ГОСТ 6321-92
Фазова стабільність, °С	ГОСТ 5066-91

2.4.2. Дослідження впливу сумішевого етанольного палива на гумові вироби

Оцінку стійкості гуми до впливу рідин проводили у відповідності з [116] шляхом визначення властивостей гуми до та після занурення в рідину для випробування. В якості робочих рідин були застосовані товарний автомобільний бензин А-95, абсолютований етанол ($\omega(C_2H_5OH)$=99,98% мас.), а також бензино-етанольні суміші з вмістом етанолу від 3 до 90 % об. Дослідження проводились без додавання нанорозмірної карбонової присадки до робочих рідин, оскільки наявність її не впливає на результати набухання гуми.

Для дослідження стійкості в якості гумових зразків був обраний дюрітовий напорний рукав 8х15 – 1 ХЛ з текстильним обплетенням [117], який застосовується в автомобільній промисловості в якості паливопроводу. Випробування проводилися за кімнатної температури (t = 21-22 ° С) у закритих пробкою скляних конічних колбах об'ємом 100 $см^3$. Зразки для випробувань залишалися повністю зануреними і піддавалися впливу рідин вільно, без обмежень; об'єм повітря над рідинами був мінімальним. В кожній серії вимірювань досліджували три паралельних зразки. Всі вимірювання проводили одразу після видалення надлишку рідини, а для визначення зміни маси зразок гуми негайно поміщали в колбу для зважування. Максимальний час між вийманням зразка з рідини для випробування і закінченням вимірювання становив не більше 2 хв. Зважування зразків здійснювалось на вагах лабораторних аналітичних ВЛА-200 з похибкою вимірювання ± 0,0001 г при стандартній лабораторній температурі до і після занурення.

Зразки для визначення зміни розмірів мали форму кільця з внутрішнім діаметром від 7,7 до 8,0 мм, зовнішнім діаметром від 14,8 до 15,2 мм і вагою від 1,5568 г до 2,1298 г. Вимірювання розмірів зразків для випробування проводилися штангенциркулем, який мав ціну поділки 0,1 мм.

2.4.3. Дослідження протизносних та антифрикційних властивостей палив

2.4.3.1. Метод дослідження динамічної міцності палив

Динамічну міцність (несучу здатність) вибраних середовищ оцінювали на чотирьохкульковій машині тертя за показником критичного навантаження за методикою, викладеною в роботі [118]. Цей показник являє собою максимальну величину навантаження, при якому ще не виникає металевого контакту (задиру) при терті у досліджуваній рідині стандартизованих металевих кульок, виготовлених зі сталі ШХ15 (мікротвердість 64-66 HRC, параметр шорсткості R_a<0,25 мкм).

Умови експерименту: частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухливих нижніх кульок – 1500 хв$^{-1}$, температура розчину – 20 ^{o}C, час випробувань при кожному навантаженні – 10 с.

Дослідження трибологічних властивостей присадок проводили в наступних середовищах:

- компонент моторного палива альтернативний (ТУ У 24.6 – 30219014–009:2007)
- ізооктан (ГОСТ 12433-83),
- сумішевий бензин Е-85,
- бензин марки А-80 (ДСТУ 4063-2001),
- бензин марки А-95 (ДСТУ 4063-2001),
- композиції сумішевого палива Е-85 з різними присадками.

Дослідження проводили за температури 20°С. Ефективність протизношувальної дії присадок визначали за діаметром плям зношування стальних кульок.

2.4.3.2. Визначення впливу палив на ресурс паливних насосів

Для визначення впливу палив на ресурс паливних насосів були досліджені протизносні властивості для трьох типів палив: I - високооктановий нафтовий бензин А-95, II – етанольне паливо Е-85 і III – етанольне паливо Е-85 з додаванням присадки нанорозмірних сферичних кластерів.

Для визначення зношуваності занурювального паливного насосу використовували модельну дослідну установку, зображену на рис. 2.4, виготовлену з харчової нержавіючої сталі 430. Оцінку швидкості зношуваності занурювальних паливних насосів марки WEBER FP 464-038 проводили на даній установці за динамікою зміни робочого тиску на виході паливного насоса в залежності від часу випробувань.

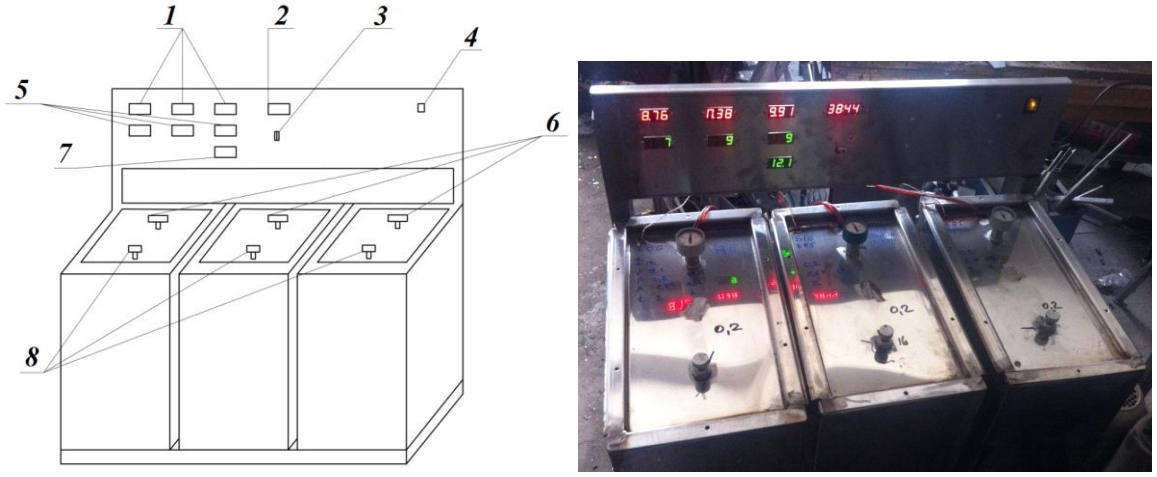


Рис. 2.4. Установка для визначення зношуваності паливних насосів: *1* - амперметри; *2* - таймер; *3* - тумблер включення датчиків; *4* - тумблер включення установки; *5* - датчики температури; *6* - манометри; *7* - індикатор напруги; *8* - регулятори тиску в паливних насосах.

Пробу палива для дослідження відбирають у відповідності до [119]. В установку для визначення зношуваності паливних насосів наливають по 10 літрів кожного відповідного палива: I - бензин А-95, II – етанольне паливо Е-85 (базова рецептура), III – етанольне паливо Е-85 з додаванням нанорозмірних сферичних кластерів. Включають, виставляють струм 6-8 А, напругу 11,8-12,2 В і регулятором тиску *8* (рис.2.4) доводять

значення робочого тиску паливного насоса до 2 атм. Через кожну годину випробування паливних насосів знімають показання тиску манометрів *6* і фіксують залежність зміни тиску від часу. Випробування паливного насоса проводили протягом 80 годин, після чого провели демонтаж електричного паливного насосу для перевірки його справності.

2.4.3.3. Визначення протизносних і антифрикційних властивостей палив на приладі тертя АСК-01

Порівняльні випробування палив проводили за методикою НАУ: «Визначення протизносних і антифрикційних властивостей на приладі тертя АСК-01» (Затверджено УкрНДНЦ хіммотології та сертифікації ПММ і ТР, діє з 01.12.2011г.) [120-123].

Суть методики полягає в оцінці якості проб дослідних зразків ПММ за їх протизносними і антифрикційними властивостями на інформаційно-вимірювальному комплексі НАУ-01 в умовах тертя, максимально наближених до реальних умов роботи механізму та конкретного трибовузла.

В якості випробувальних зразків модельного вузла тертя слугували спеціально виготовлені зі сталі ШХ-15 ролики діаметром 30 мм і товщиною 3 мм. Випробувальний вузол тертя моделює тертя ковзання контрзразком 1 по нерухомому пласкому зразку 2 (рис. 2.5). Контрзразки виготовлялися шляхом шліфування робочої поверхні зразків, зібраних в касету, на круглошліфувальному верстаті з наступним доведенням алмазними пастами до шорсткості Ra ~ 0,02. Поверхня пласких нерухомих зразків доводилася до шорсткості Ra ~ 0,02 шляхом доведення алмазними пастами на чавунних притирах. Контроль шорсткості поверхонь зразків проводився на профілометрі М-283 і лазерному скануючому диференційно-фазовому профілографі-профілометрі ЛСДФПП.

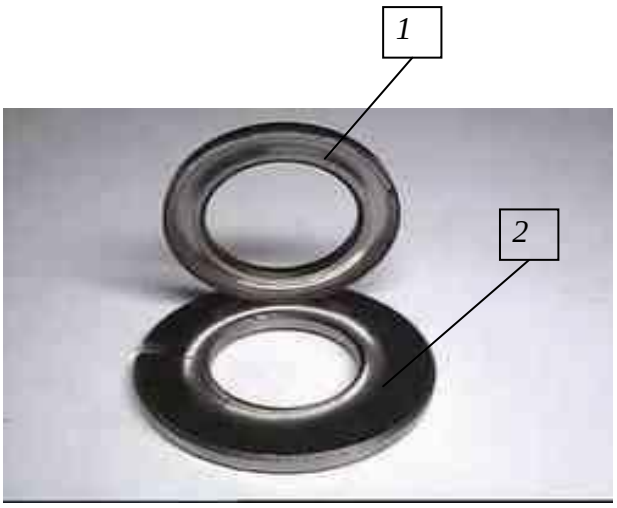


Рис. 2.5. Випробувальний вузол для моделювання тертя ковзання: *1* – контр зразок; *2* – нерухомий плоский зразок

Камера, деталі кріплення зразків і самі зразки ретельно промивали ацетоном і насухо протирали чистою ганчіркою. У ванночку заливалося досліджуване паливо. Після цього приводом забезпечувалася номінальна частота обертання контрзразка при одночасному плавному збільшенні осьового навантаження до номінальної величини 80 Н і починався відлік часу першого етапу випробувань до проходження контртілом 320 м шляху в точці контакту. Далі проводився другий етап тертя цього ж контртіла по новій поверхні плаского зразка також протягом 320 м. Третій етап тертя аналогічний другому – те ж контртіло здійснює тертя по новій поверхні плаского зразка. Четвертий етап тертя проводився за тих самих початкових умов, що і попередні три, але протягом 1900 м шляху.

Перші три короткочасні етапи тертя забезпечували напрацювання вторинних структур, характерних даному паливу, а четвертий, більш тривалий етап, дозволив оцінити його триботехнічні властивості з урахуванням утворених вторинних структур.

Випробування проводили на машині тертя АСК-01 з постійними контактними напруженнями (автоналаштування 3D). Осьове навантаження - 80 Н. Температура навколишнього середовища – 18 ^{o}C, номінальна частота обертання контрзразка ω = 300 об/хв.

2.4.3.4. Експериментальне визначення значень критичного осьового навантаження переходу до схоплювання

Всі підготовчі операції проводилися в тій самій послідовності згідно з етапами проведення порівняльних випробувань палив за їх протизносними властивостями (описано в розділі 2.4.3.3). Камера, деталі кріплення зразків і самі зразки після доведення ретельно промивались ацетоном і насухо протиралися чистою ганчіркою. У ванночку заливалося паливо. Після цього приводом головного валу забезпечувалася номінальна частота обертання контрзразка 300 об./хв і починалося плавне збільшення осьового навантаження, яке реалізується приводом навантаження з постійною швидкістю навантаження. Результати поточних значень величин навантаження автоматично реєструвалися спеціальним програмним забезпеченням і зберігалися в текстовому файлі на жорсткому диску комп'ютера типу IBM PC. При досягненні критичної величини навантаження приводи навантаження і оборотів автоматично вимикалися. Значення величини осьового навантаження переходу до схоплювання також зберігалися в текстовому файлі. Після закінчення експерименту проводилося автоматичне розвантаження вузла тертя до вихідного положення.

За результат випробувань приймалося середнє арифметичне значення трьох паралельних експериментів; розбіжність значень не перевищувала 6 % від середнього арифметичного значення.

2.4.3.5. Методика досліджень трибокорозії в паливно-мастильних матеріалах

Вплив синтезованих нанокарбонових багатосферичних кластерів на процес трибокорозії сталевих зразків в рідких паливно-мастильних

матеріалах досліджували в Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка (м. Львів). Дослідження проводили наступним чином.

Зразок закріплювали в шпиндель машини для випробувань на втому, приводили в контакт з контрзразком та забезпечували тертя ковзання між робочими поверхнями фрикційної пари, яка знаходилась в досліджуваній рідині.

В процесі випробувань за допомогою потенціостата і потенціометра спостерігали зміну загального електродного потенціалу в парі тертя відносно насиченого каломельного електрода порівняння. Одночасно з вимірюванням електродного потенціалу визначали також коефіцієнт тертя, а після закінчення випробувань при заданому шляху тертя оцінювали значення трибокорозії по ширині доріжки тертя на сталевому контрзразку.

В якості модельної корозійно-агресивної рідини використовували бензиловий спирт марки ХЧ (після додаткової очистки від продуктів окиснення та дистиляції при пониженому тиску). Досліджувані нанокарбонові кластери вводили в рідину у кількості, що відповідає граничній розчинності цих об’єктів у модельному середовищі (близько 0,001 % мас.).

2.4.4. Дослідження енерго-екологічних характеристик палив

Дослідження енерго-екологічних показників різних видів палив було проведено на двигуні внутрішнього згоряння (ДВЗ) з іскровим запалюванням в Інституті проблем машинобудування (ІПМаш) НАН України (м. Харків).

До складу випробувального стенду входять моторний стенд та засоби вимірювальної техніки, що забезпечують вимірювання показників роботи двигуна і умов випробувань. Моторний випробувальний стенд містить балансирний динамометр постійного струму типу DS 926-4 / V з

вбудованим датчиком частоти обертання і ваговим пристроєм для вимірювання крутного моменту, мотор-генератор, тиристорний пристрій збудження, шафа управління, пульт управління. Загальний вигляд моторного стенду і його систем з досліджуваним двигуном показано на рис. 2.6 і 2.7. Споживана гальмівна потужність до 200 кВт при частоті обертання 5500 хв$^{-1}$. Моторний стенд обладнаний системою подачі палива з пристроєм для вимірювання витрати палива, водяною системою охолодження двигуна, системою випуску відпрацьованих газів з обладнанням для визначення їх складу.

Рис. 2.6 – Загальний вигляд моторного стенду з двигуном МеМЗ-307.1

Рис. 2.7 – Загальний вигляд двигуну МеМЗ-307.1 з коробкою передач

Двигун МеМЗ-307.1 бензиновий, чотиритактний з рядним вертикальним розташуванням циліндрів і рідинним охолодженням.

Основні параметри технічної характеристики двигуна наведено в Додатку 1 [124].

Двигун оснащений електронним блоком управління з розподільним уприскуванням палива.

Керування системою подачі палива, а також системою запалювання здійснюється за допомогою електронного блоку, який безпосередньо контролює сигнали відповідних датчиків навантаження двигуну, тепловий стан двигуну, оптимальність процесу в циліндрах двигуну. На стенді з двигуном МеМЗ-307.1 реалізована можливість програмного діагностування параметрів роботи ДВЗ через діагностичний роз'єм і K-line адаптер в режимі реального часу, що обмінюється даними з персональним комп'ютером.

Під час роботи ДВЗ є можливість контролювати і змінювати такі параметри роботи ДВЗ, як тривалість вприскування палива, кут випередження запалювання Θ, обороти холостого ходу й інші, але в режимі реального часу програмне забезпечення дозволяє змінювати тільки один із зазначених параметрів.

2.4.4.1. Методика проведення порівняльних стендових випробувань палив на двигуні без адаптації

Для проведення випробувань повністю зібраний, відрегульований двигун встановлюють на моторний стенд і приєднують до систем стенду. Включають стенд, прилади та обладнання, здійснюють прогрів і готують до роботи згідно інструкції з експлуатації. Зовнішнім оглядом визначають готовність приладів та обладнання до випробувань. Запускають двигун, перевіряють його роботу, оглядають, усувають помилки. Здійснюють прогрів двигуна на середній частоті обертання колінчастого валу 1500 - 2000 хв$^{-1}$ до досягнення температури охолоджуючої рідини і температури масла у відповідності до [126].

Після завершення прогріву двигуну знімають робочі показники його за [127] і показники відпрацьованих газів (CO, CO_2, C_nH_m, NO_x) на трьох режимах: максимальної економічності, (n = 2800 $хв^{-1}$, Мк = 43 Н·м) відповідно до проведених розрахунків, максимального крутного моменту (n = 3200 $хв^{-1}$) та номінальнї потужності (n = 5000 $хв^{-1}$). Після закінчення випробувань відключають подачу палива. Двигун зупиняють.

2.4.4.2. Методика проведення порівняльних стендових випробувань палив на двигуні після адаптації

Перед проведенням випробувань двигуну була проведена його адаптація за допомогою розробленого в ІПМаш НАН України універсального програмного методу адаптації, а саме, в пам'ять електронного блоку керування (ЕБК) була записана розроблена на базі бензинового двигуну дворежимна програма з певним коефіцієнтом корекції щодо збільшення подачі палива при роботі двигуну на етанольному паливі Е–85. Це забезпечує збереження паспортних показників номінальної потужності, максимального крутного моменту і ефективну роботу ДВЗ як на бензині так і на етанолвмісному паливі. Перемикання з однієї програми управління ЕБК на іншу реалізовано за допомогою виносного перемикача.

Моторні випробування були проведені на трьох режимах: економічному режимі роботи двигуна, який відповідає руху автомобіля з двигуном МеМЗ - 307.1 зі швидкістю 90 км/год, на режимі максимального крутного моменту і режимі номінальної потужності.

2.4.4.3. Методика проведення випробувань етанольного палива Е-85 на автомобілях ЗАЗ Lanos і ЗАЗ Forza

В якості об'єкта випробувань виступав дослідний зразок сумішевого палива Е–85 з присадкою сфероїдальних карбонових кластерів, доданою в кількості 0,01 %, мас.

Випробування на автомобілях ЗАЗ Lanos і ЗАЗ Forza проводились з метою:

1) Порівняти токсичність відпрацьованих газів при роботі автомобіля ЗАЗ Lanos на бензині А–95 (далі по тексту «бензині») і на сумішевому паливі;

2) Порівняти динамічні показники, паливну економічність при роботі автомобілей ЗАЗ Lanos і ЗАЗ Forza на бензині і на сумішевому паливі;

3) Дати оцінку їздовим якостям вищевказаних автомобілів при їх експлуатації на сумішевому паливі після пробігу ЗАЗ Lanos –1900 км, ЗАЗ Forza – 450 км.

Паливо випробовувалось на автомобілях ЗАЗ Lanos и ЗАЗ Forza виробництва ПАТ «ЗАЗ» з характеристиками, наведеними у табл. 2.7

Таблиця 2.7

Умови проведення випробувань

Модель автомобіля	ЗАЗ Lanos	ЗАЗ Forza
Рік випуску	2011	2010
Ідентифікаційний номер	Y6DTF69Y0B0278142	Y6DAF6854B0000127
Двигун (марка, тип)	F15SMS (Euro 3)	SQR477F
Номер двигуна	5619111	00055
Пробіг, км	33877	14775

Токсичність відпрацьованих газів автомобіля ЗАЗ Lanos при роботі двигуну на бензині і на етанольному паливі визначалася на вимірювальному

горизонтальному майданчику Випробувального Центру КЕТ ПАТ «ЗАЗ» відповідно до методик, викладених у [127].

Швидкісні властивості і паливна економічність автомобілів ЗАЗ Lanos і ЗАЗ Forza при роботі двигунів на бензині і на етанольному паливі визначалися згідно з методиками, викладеними в [128, 129].

Експлуатаційні випробування автомобілів ЗАЗ Lanos і ЗАЗ Forza на паливах проводилися на дорогах загального користування Запорізької області. Перед вимірами двигун, агрегати і вузли автомобіля були прогріті до робочої температури. Заїзди при замірах проводилися в протилежних напрямках не менше 2-х разів у кожному напрямку.

Засоби вимірювальної техніки наведені в Додатку 2.

РОЗДІЛ 3
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДИФІКАЦІЯ СФЕРИЧНИХ КАРБОНОВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ

3.1. Одержання та фізико-хімічні властивості карбонових наноматеріалів

Здійснені нами попередні дослідження фулеренів та їх похідних як присадок до моторних палив виявили значні трибологічні та антиокиснювальні властивості галогензаміщених фулеренів. Втім, використання фулеренів в якості присадки до палив не є доцільним через їх високу вартість. Останнього недоліку позбавлені подібні до фулеренів нанокарбонові структури, синтезовані з пропан-бутанової суміші за методикою, розробленою в Інституті імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв) [130], якою ми і скористалися.

Оптимальну методику очищення карбонового продукту, одержаного вищезгаданим способом, і виділення з нього наночастинок було обрано на основі аналізу наукової літератури [131] і наведено в розділі 2.

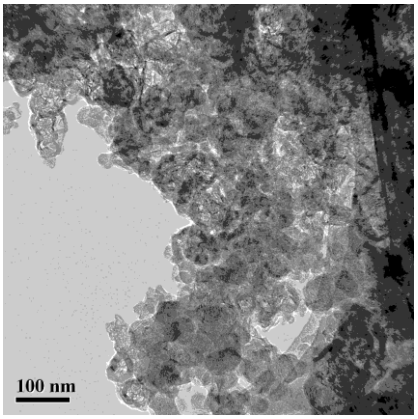
Результати елементного аналізу отриманих зразків свідчать про переважно карбоновий склад отриманого матеріалу (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

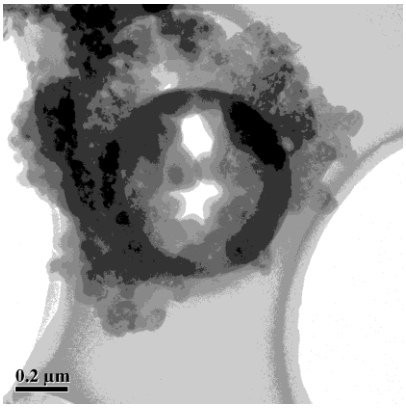
Результати елементного аналізу синтезованих карбонових матеріалів

Карбонові наноматеріали	C, % атом.	O, % атом.	Br, % атом.
Вихідний	98,49	1,51	–
Бромований	95,73	2,11	2,16

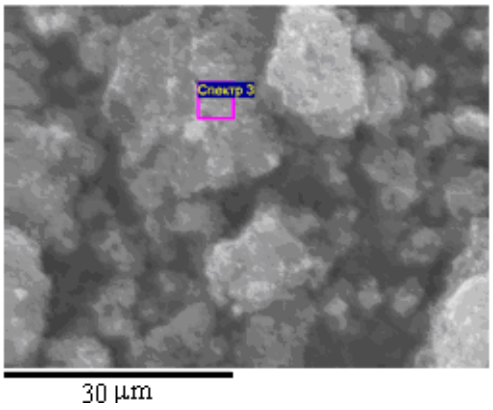
Локальний аналіз ділянки поверхні методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) показав також наявність в очищеному карбоновому матеріалі, крім деякої кількості кисню, залишків каталізатора (0,2 %, мас. Cr та 1,19–1,86 %, мас. Fe) (рис. 3.1, *в*).



а



б



в

Элемент	Весовой %	Атомный %
C K	126.16	95.08
O K	8.10	4.58
CrK	0.20	0.04
FeK	1.86	0.30
Итоги	136.32	

г

Рис. 3.1. ТЕМ - зображення вуглецевого порошку (*а, б, в*) та локальний аналіз (*г*) ділянки, що позначена прямокутником (*в*).

З рис. 3.1 (*а*) видно, що синтезовані карбонові частинки мають сферичну форму і розмір до 50 нм. Окремі частинки зібрані в агломерати більших розмірів (рис.3.1 (*б*). Цей результат підтверджується даними растрової електронної (рис. 3.2) та атомно-силової мікроскопії (рис. 3.3)

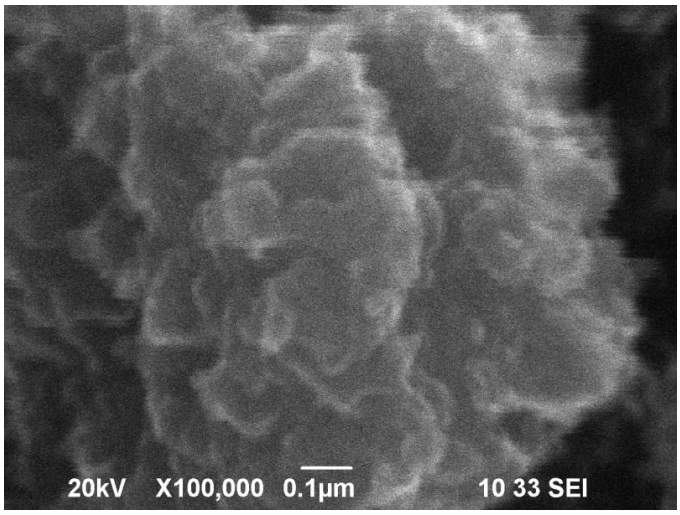
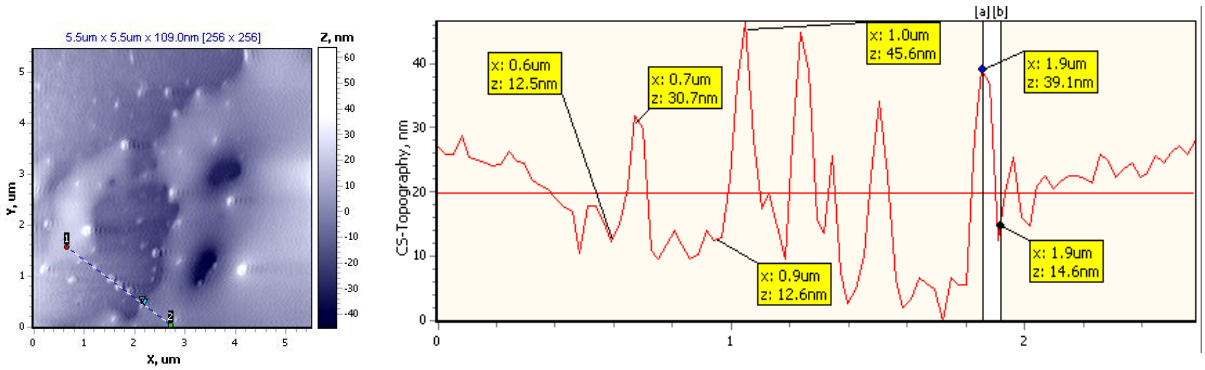


Рис. 3.2. РЕМ-зображення очищеного карбонового порошку



а *б*

Рис.3.3. АСМ-зображення очищеного карбонового порошку, нанесеного на скло з розчину в бензиловому спирті (концентрація розчину 0,043 %): топографія поверхні (*а*) та профіль топографії поверхні (*б*) нанокарбонових частинок вздовж лінії 1-2 (*а*).

За результатами АСМ (рис. 3.3), розмір окремих частинок відповідає діапазону 12,5 – 45,6 нм.

Здійснені методами ТЕМ, РЕМ та АСМ дослідження показали, що синтезований з пропан-бутанової суміші продукт складається переважно з частинок сферичної форми з розмірами, що не перевищують 100 нм, тобто належить до наноматеріалу [132]. Більш детальний аналіз його структури подано нижче.

Недоліком отриманих нанокарбонових структур, як і фулеренів, є низька розчинність в органічних розчинниках, зокрема, в етанольному

паливі [133]. Враховуючи позитивні результати дослідження галогенованих фулеренів як присадок [134-136], для подальших досліджень на основі отриманого вихідного нанокарбованого матеріалу було синтезовано бромовані нанокарбонові структури, які були випробувані в подальшому в якості присадок.

Бромовані наноструктури були синтезовані шляхом взаємодії вихідних нанокарбонових зразків з рідким бромом в запаяній ампулі (розділ 2.2.2).

За результатами елементного аналізу, вміст брому в синтезованому продукті становив 2,16 %, ат. (табл. 3.1). Невелика кількість (1,5 – 2%, ат.) оксигену, що міститься як у вихідному, так і у бромованому матеріалі, належить до складу карбонільних груп поверхні, що підтверджено результатами ІЧ-спектроскопії вихідних і бромованих зразків (рис. 3.4).

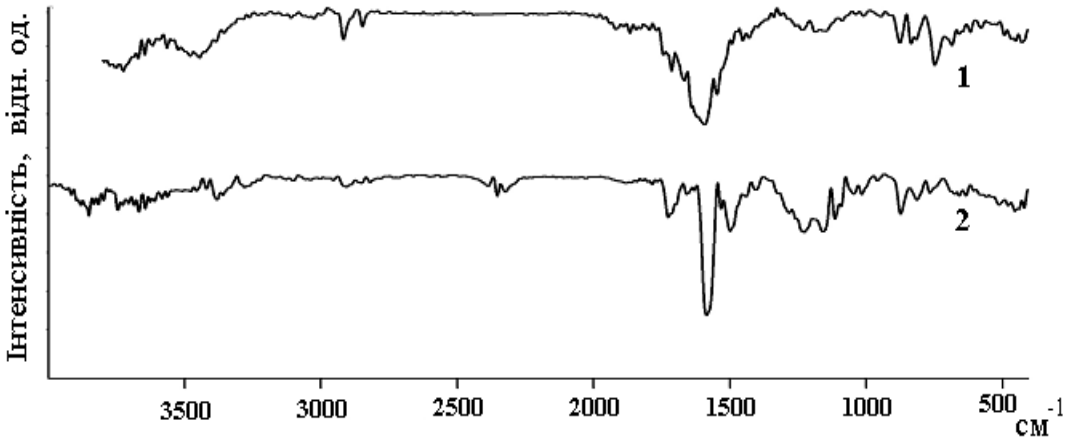


Рис. 3.4. ІЧ-спектри отриманих вихідного (1) і бромованого (2) нанокарбованого матеріалу

Коливанням зв’язку C=O карбонільної групи відповідає смуга в області 1714–1726 $см^{-1}$, що спостерігається на ІЧ-спектрах як вихідного, так і бромованого зразків. Смуга поглинання в діапазоні 1586–1591 $см^{-1}$ відноситься до коливань зв’язку C=C в вуглецевому кістяку наносфер, а смуга 1500 $см^{-1}$ характеризує наявність бензольного кільця в структурі обох зразків. Про утворення звязків C-Br свідчить наявність смуги 515-680

$см^{-1}$ для бромованого зразка. На обох спектрах присутні слабкі смуги 2848 і 2918 $см^{-1}$ (коливання зв'язку sp^3 C–H). На спектрах бромованого зразка також присутні смуги в області 1015–1326 $см^{-1}$, які можна віднести до зв'язків C–O–C [137-139].

Належність синтезованих вихідного та бромованого продуктів до фулереноподібних матеріалів, *ступінь впорядкованості та однорідності* їх структури оцінювали методами Раманівської спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) та рентгенофазового аналізу (РФА). КР-спектри бромованих зразків у порівнянні з вихідним нанокарбованим матеріалом подано на рис. 3.5.

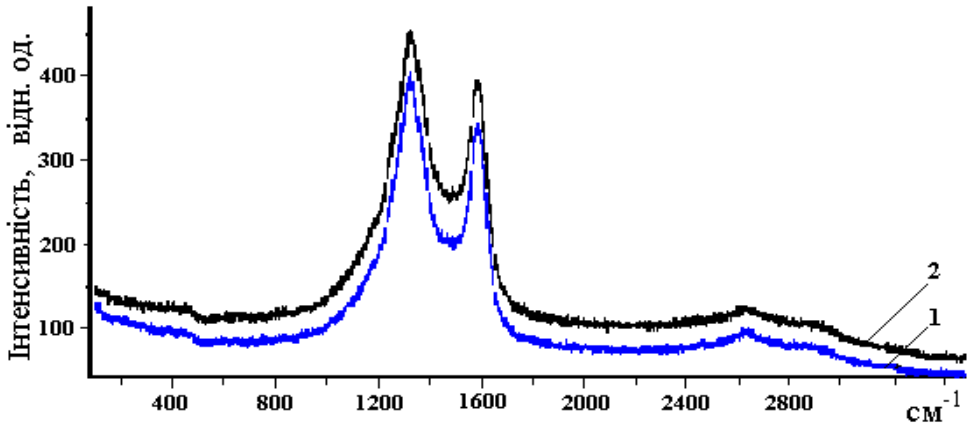


Рис. 3.5. Спектри комбінаційного розсіювання синтезованого вихідного (*1*) і бромованого (*2*) нанокарбонового матеріалу.

В КР-спектрах обох досліджуваних зразків присутні дві інтенсивні лінії, характерні для різноманітних карбонових матеріалів (алмаз, аморфний карбон, фулерен, карбонові нанотрубки, карбонова сажа): лінія D ~ 1350 $см^{-1}$, що характеризує невпорядкованість і наявність дефектів у структурі та лінія G ~ 1580 $см^{-1}$, яка відповідає вібраціям вуглецевого скелету атомів C (sp^2) [74]. Згадані смуги для вихідного нанокарбованого матеріалу з'являються в області близько 1326 $см^{-1}$ і 1590 $см^{-1}$, а для бромованого – в області 1327 $см^{-1}$ і 1580 $см^{-1}$, відповідно. Співвідношення інтенсивностей D- і G-ліній (ID/IG) характеризує дефектність структури – чим більше це співвідношення, тим вища кількість дефектів. Для бромованих зразків це співвідношення (ID/IG =

1,20) дещо нижче, ніж для вихідних (ID/IG = 1,22), що вказує на те, що бромування в деякій мірі зменшує дефектність кристалічної структури нанокарбонового матеріалу.

Наявна у обох спектрах комбінаційного розсіювання смуга близько 2630 $см^{-1}$ характерна для "ідеальних" вкладених одна в одну карбонових сферичних оболонок [140]. Згідно з отриманими результатами рентгенофазового аналізу, міжплощинна відстань *d* між такими карбоновими пластами становить – 3,5727±0,015 Å, що, за літературними даними [141], відповідає саме карбону цибулеподібної структури.

Виходячи з результатів КР – спектроскопії та рентгенофазового аналізу, отримані наноструктури можна розглядати як нанооніони (*onion-like structures, в російській літературі – УЛС*) і обґрунтовано позначати, як запропоновано в міжнародній науковій літературі, символом CNO_s [71, 142]. Вони мають складну ієрархічну «цибулеподібну» будову: окрема наночастинка *(onion)* складається з багатошарових частково замкнених фулереноподібних пластів мушлеподібної форми, в середині якої знаходиться розупорядковане карбонове ядро [143].

За даними РЕМ, бромування не впливає суттєво на розмір частинок карбонового матеріалу (рис. 3.6).

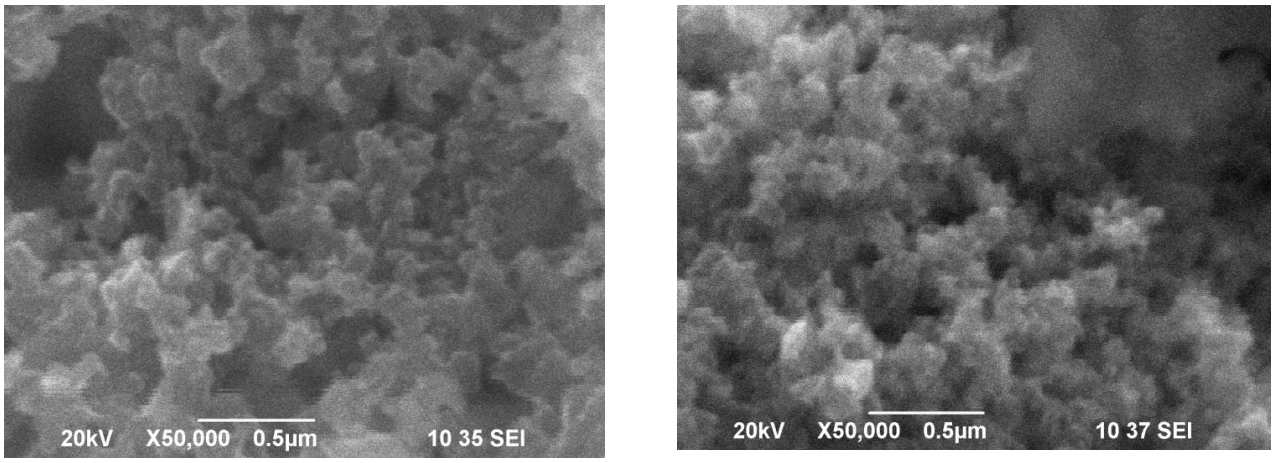
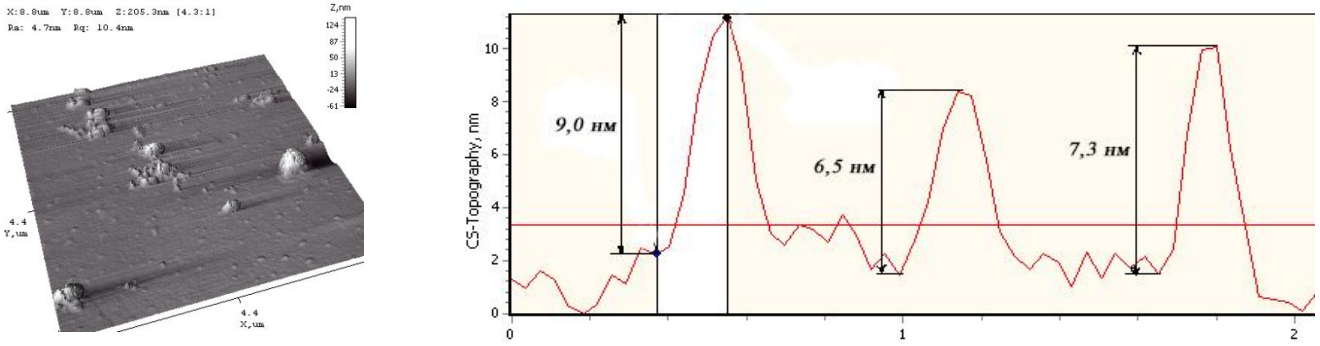


Рис. 3.6 – РЕМ-зображення зразків бромованого нанокарбованого матеріалу.

Втім, дослідження профілю поверхні бромованих нанокарбонових частинок методом атомно-силової спектроскопії (рис. 3.7) показало, що

розміри наночастинок після бромування зменшуються і лежать в діапазоні 6,5 – 9 нм. Враховуючи стеричний фактор, можна припустити, що після бромування нанокарбонові частки менш схильні до утворення об'ємних угрупувань і їх можна віднести до нанокластерів (наявність частинок з характеристичним розміром до 10 нм).



а *б*

Рис. 3.7. АСМ - зображення профілю поверхні шару нанесеного на скло бромованих частинок (*а*) з розчину їх у бензиловому спирті (концентрація розчину 0, 043 %, мас.); *б* – профіль перетину через кілька бромованих нанокарбонових структур.

Здійснені фізико-хімічні дослідження синтезованих карбонових матеріалів показали їх приналежність до наноматеріалів з розміром частинок в діапазоні 6 – 100 нм з цибулеподібною (*onion*) структурою, які в науковій літературі позначають як CNO_s (бромовані – як CNO_s –Br_n).

Таким чином, викладені в розд. 3 результати фізико-хімічних досліджень синтезованих карбонових матеріалів показали їх приналежність до наноматеріалів сферичної форми з розміром частинок в діапазоні 6 – 100 нм, які містять цибулеподібні (*carbon onion*) кластери.

Отриманий бромований нанокарбоновий матеріал утворював стійкі дисперсії в спирті та органічних розчинниках і був досліджений як присадка у складі сумішевого етанольного палива Е-85, виготовленого на основі КМПА (компонент моторного палива альтернативний) з вмістом етанолу 99,8 % (розділ 4).

РОЗДІЛ 4
ВПЛИВ КАРБОНОВИХ СФЕРИЧНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУМІШЕВИХ ЕТАНОЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

Синтезовані нанорозмірні бромовані вуглецеві кластери $CNOs\text{-}Br_n$ досліджено в якості технологічних присадок до сумішевого палива Е-85. Для проведення порівняльних випробувань було виготовлено дві рецептури сумішевого палива (табл. 4.1):

- базова рецептура (сумішеве паливо Е-85);
- рецептура з додаванням присадки $CNOs\text{-}Br_n$ (сумішеве паливо Е-85*)

Таблиця 4.1

№ п/п	Компонент сумішевого палива	Вміст компоненту (%, об.)	
		Сумішеве паливо Е-85	Сумішеве паливо Е-85*
1	Етанол (КМПА)	85,0	85,0
2	Автомобільний бензин А-80	8,0	8,0
3	Бензин газовий стабільний	7,0	7,0
4	$CNO_s\text{-}Br_n$	0	0,0001 – 0,1*

* - вміст подано в %, мас. Для виявлення певних закономірностей у зміні тих чи інших властивостей сумішевого палива при проведенні досліджень були обрані різні концентрації присадки у складі палива.

4.1. Тиск насиченої пари

Застосування етанолу, як компоненту бензинів, через високу теплоту випаровування створює значні складнощі при запуску двигуна. Для етанолу нижня межа випаровуваності становить мінус 15 °С [102]. Нижче цієї температури парів палива недостатньо для утворення суміші, щільність парів палива нижча за межу ланцюгового характеру горіння.

Найбільш простим й економічно вигідним для поліпшення холодного пуску вважається введення в паливо легколетких компонентів: бутану, ізопентану, газового бензину [103]. Тиск насичених парів легколетких компонентів бензинів наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Значення тиску насичених парів (ТНП) автомобільних палив та їх компонентів

Назва	ТНП, кПа (38 °С)
Етанол*	18
Вуглеводневе паливо (автомобільний бензин)*	56,32
Е-85	26,4*
Пропан	900 (15°С)
Бутан	350
Діетиловий етер	123,4
Метил-трет-бутиловий етер	61,2
Ізопентан	125

* - експериментальні значення

Оскільки низький тиск насиченої пари етанольного палива Е-85 (26,4 кПа) є одним з основних недоліків застосування такого палива, нами були здійснені спроби підвищити його, перш за все, класичним способом – додаванням до палива легколетких компонентів.

4.1.1. Пропускання пропан-бутанової суміші

За [60], одним із шляхів підвищення тиску насичених парів бензинів є додавання до них летких вуглеводнів. В поданій роботі вплив летких вуглеводнів на ТНП етанольного палива досліджувався з використанням як абсолютованого етанолу, так і палива Е-85 на його основі і в якості

добавки пропан-бутанової суміші – продукту, що випускається промисловістю і має стабільний склад. Насичення оксигенатного палива вуглеводнями C_3–C_4 здійснювалось шляхом безпосереднього барботуванням пропан-бутанової суміші крізь етанол або етанольне паливо протягом 5 хвилин, а також за схемою, запропонованою в роботі [144] – барботуванню сумішшю вуглеводнів C_3–C_4 передувало насичення оксигенатного палива метаном за підвищеного тиску. Вміст летких вуглеводнів в рідкому паливі визначався методом газорідинної хроматографії. Отримані результати наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Вплив способу обробки палива вуглеводнями на значення тиску насичених парів (ТНП)

Проба палива	Спосіб обробки вихідного палива	Вміст в паливі, %, мас.			
		Пропан	Бутан	Бутен	ТНП, кПа (t= 38 °С)
Етанол абс.	Обробка CH_4 + барботування суміші C_3-C_4	1,1	2,2	2,2	80,64
Етанол абс.	Барботування суміші C_3-C_4	1,1	2,2	2,2	80,64
Паливо Е-85	Без обробки	-	-	-	26,4
Паливо Е-85	Барботування суміші C_3-C_4	-	-	-	110,68

Як видно з наведених в табл. 4.3. даних, спосіб обробки оксигенатного палива легкими вуглеводнями не впливає на значення ТНП. В обох випадках пропускання пропан-бутанової суміші крізь сумішеве паливо Е-85 сприяє насиченню його легкими компонентами і дозволяє в значній мірі підвищити значення ТНП (табл. 4.3). Регулюючи швидкість та інтенсивність пропускання пропан-бутанової суміші, можна отримати необхідне значення ТНП бензино-етанольних палив. Проте така маніпуляція веде за собою труднощі в приготуванні паливних сумішей.

4.1.2. Етанольне паливо з добавкою діетилового етеру

З метою подальшого дослідження можливих присадок, дозволяючих підвищувати тиск насичених парів в сумішевих етанольних паливах, були досліджені низькомолекулярні етери.

До летких компонентів з високим тиском насиченої пари належать низькомолекулярні етери. Один з них – діетиловий етер (ДЕЕ), взятий в різних концентраціях (4 – 20 %), було випробувано нами в якості добавки до базового оксигенатного палива.

Отримані нами експериментальні значення октанового числа ($ОЧ_м$ – визначено моторним методом, $ОЧ_д$ – визначено дослідницьким методом, тиску насиченої пари (ТНП), густини суміші за температури 24 ^oC (ρ_{24}) та критичного навантаження палива до задиру ($Р_к$) наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Вплив добавки діетилового етеру на фізико-хімічні характеристики базової рецептури оксигенатного палива Е-85

№ п/п	Паливо	Вміст добавки %, мас.	$ОЧ_м$, відн.од.	$ОЧ_д$, відн.од.	ТНП, кПа (t=38°C)	ρ_{24}, кг/дм^3	$Р_к$, Н
1	Етанол абс.	-	96,4	108	18,0	0,7812	50
2	Бензин А-95	-	86,1	95,5	57,4	0,7285	120
3	Діетиловий етер (ДЕЕ)	-	80,8	87,0	53,3 (17°C)	0,7100	270
4	Е-85 + ДЕЕ	4	90,0	89,5	25,6	0.7760	80
5	Е-85 + ДЕЕ	8	90,8	91,0	26,88	0.7722	60
6	Е-85 + ДЕЕ	12	90,8	92,6	32,64	0.7715	50
7	Е-85 + ДЕЕ	16	90,6	91,0	33,41	0.7692	50
8	Е-85 + ДЕЕ	19	91,5	95,4	44,16	0.7718	80

Згідно з результатами, отриманими для паливних композицій 4 – 8, діетиловий етер позитивно впливає на значення ТНП - воно зростає з

концентрацією діетилового етеру і при значенні останньої 16 – 19 % досягає показника, необхідного для запуску двигуна (35 кПа). Втім діетиловий етер сприяє збільшенню значення ТНП композиційного палива лише за надто високої його концентрації, чим втрачається привабливість цієї речовини в якості присадки.

4.1.3. Вплив нанокластерів на значення ТНП палива

Для задовільного значення тиску насичених парів паливної суміші потрібно створити такі умови, коли легколеткий компонент суміші може легко переходити з рідкої фази в газову, а компонент з низьким значенням ТНП буде утримуватись всередині.

Враховуючи унікальні фізико-хімічні властивості наночасток [105], було досліджено вплив синтезованих нанорозмірних кластерів CNOs-Br_n на значення тиску насичених парів сумішевого палива Е-85. Отримані результати наведено на рис. 4.1.

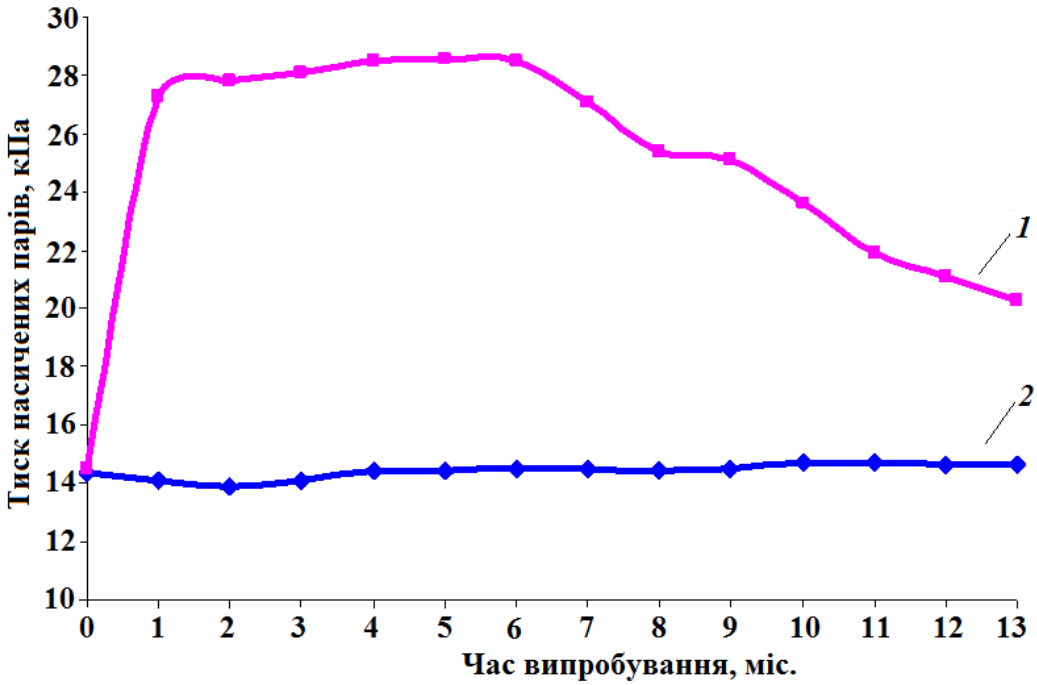


Рис. 4.1. Зміна значення тиску насичених парів сумішевого етанольного палива у часі: 1 – паливо Е-85* (Е-85 + CNOs-Br (0,01 %, мас.); 2 – базове паливо Е-85

Як видно з наведених на рис. 4.1 даних, при додаванні нанокластерів значення тиску насичених парів палива з часом зростає майже вдвічі у порівнянні з базовою рецептурою і залишається стабільним протягом шести місяців.

Такі зміни можна пояснити участю молекул етанолу в утворенні супрамолекулярних сольватованих угрупувань, в центрі яких розташовані частки нанокластеру. Склад і характеристика наночастинок, присутність гетероатомів і спряжених систем подвійних звязків визначає їх підвищену сорбційну здатність по відношенню до молекул етанолу, які є основою оксигенатного палива. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять кулоновські сили взаємодії між електронами та ядрами молекул етанолу та поверхневими атомами наночасток. Наявність цієї взаємодії спричиняє позитивне відхилення від закону Рауля в системі сумішеве паливо - пар, що містить як етанол, так і легкі вуглеводні, та підвищення тиску насичених парів. Відповідно, зменшується випаровування етанолу і парціальний тиск його у газовій фазі, проте зростає парціальний тиск компонентів, що не приймають участі в утворенні сольватованих угрупувань, наприклад, н-пентану, що підтверджено результатами газохроматографічного аналізу (рис. 4.2).

Дійсно, хроматографічний аналіз парової фази палива показав, що співвідношення концентрацій (висот піків) етанолу і н-пентану у свіжо приготовленому паливі становить 2/1, а після року витримки воно змінюється на зворотнє: 1/2,4.

а

б

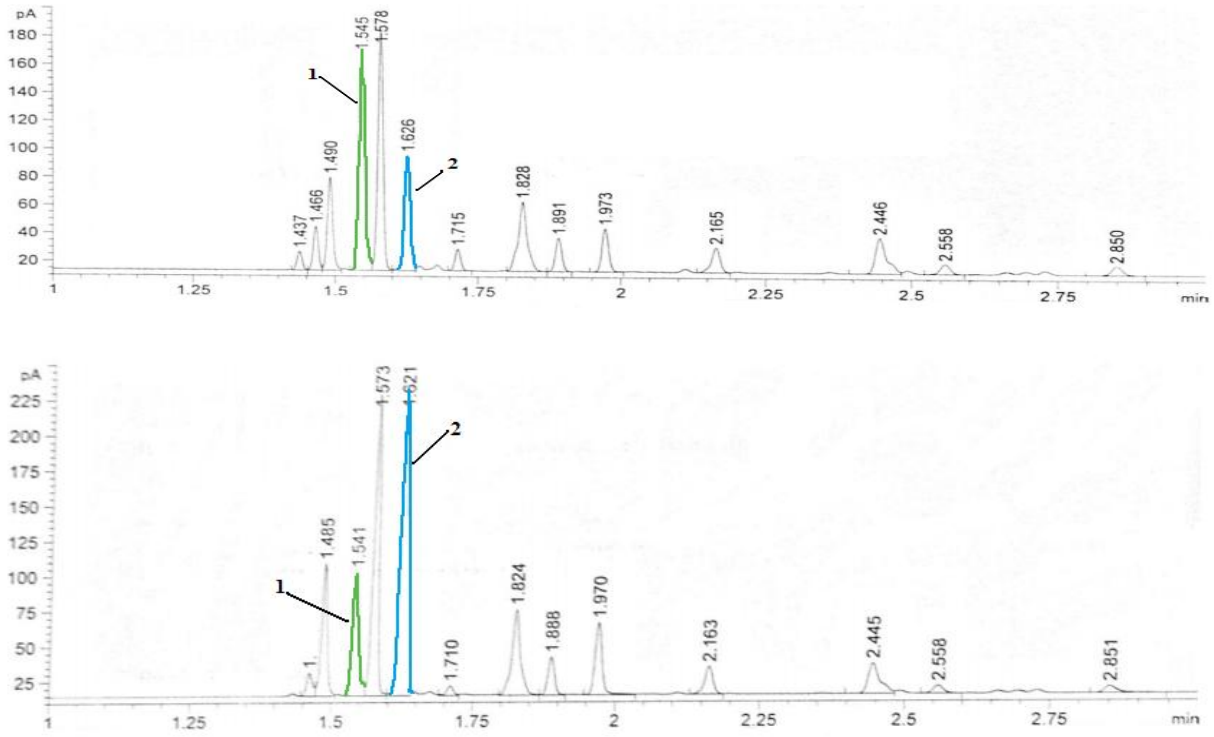


Рис. 4.2. Хроматограма аналізу парової фази оксигенатного палива Е-85+CNOs-Br_n: *а* - свіжоприготовленого, *б* - через рік після його приготування; *1*-етанол, *2*-пентан

4.2. Корозійні властивості

В неводних розчинах неелектролітів корозія металів і сплавів перебігає за хімічним механізмом зі швидкістю, меншою, ніж в розчинах електролітів, хоча і спричиняє пошкодження металевого обладнання. В чистих вуглеводнях (нафта, бензин, керосин, бензол та ін.) метали практично не кородують. Корозійний процес активізується за наявності у вуглеводневому паливі води, сірчастих сполук, кисню (вуглеводні здатні окиснюватись до кислот).

Досліджувані етанольні палива містять значну кількість кисню як складової основного компоненту палива – етанолу, що ставить його у невигідні умови у порівнянні з вуглеводневим паливом. Відомо [145], що розчинність оксигену в етанолі в 7 разів вища, ніж у воді. Використання абсолютованого етанолу у складі сумішевого палива Е-85 забезпечує високу гідрофільність системи, що спричиняє її обводнення. Збільшення

концентрації деполяризатору (оксигену) спричиняє збільшення електропровідності рідкої фази, спричиняючи більшу швидкість корозії.

Нами було проведено дослідження впливу присадки на основі карбонових сферичних екзомодифікованих нанорозмірних кластерів на корозійну активність етанольних палив в залежності від терміну дії палива на мідну пластинку.

На рис. 4.3 подано експериментальні результати дослідження корозійної активності базового етанольного моторного палива Е-85 та того ж палива з додаванням присадки карбонових нанокластерів (Е-85*) у порівнянні з ізооктаном як моделлю вуглеводневого палива.

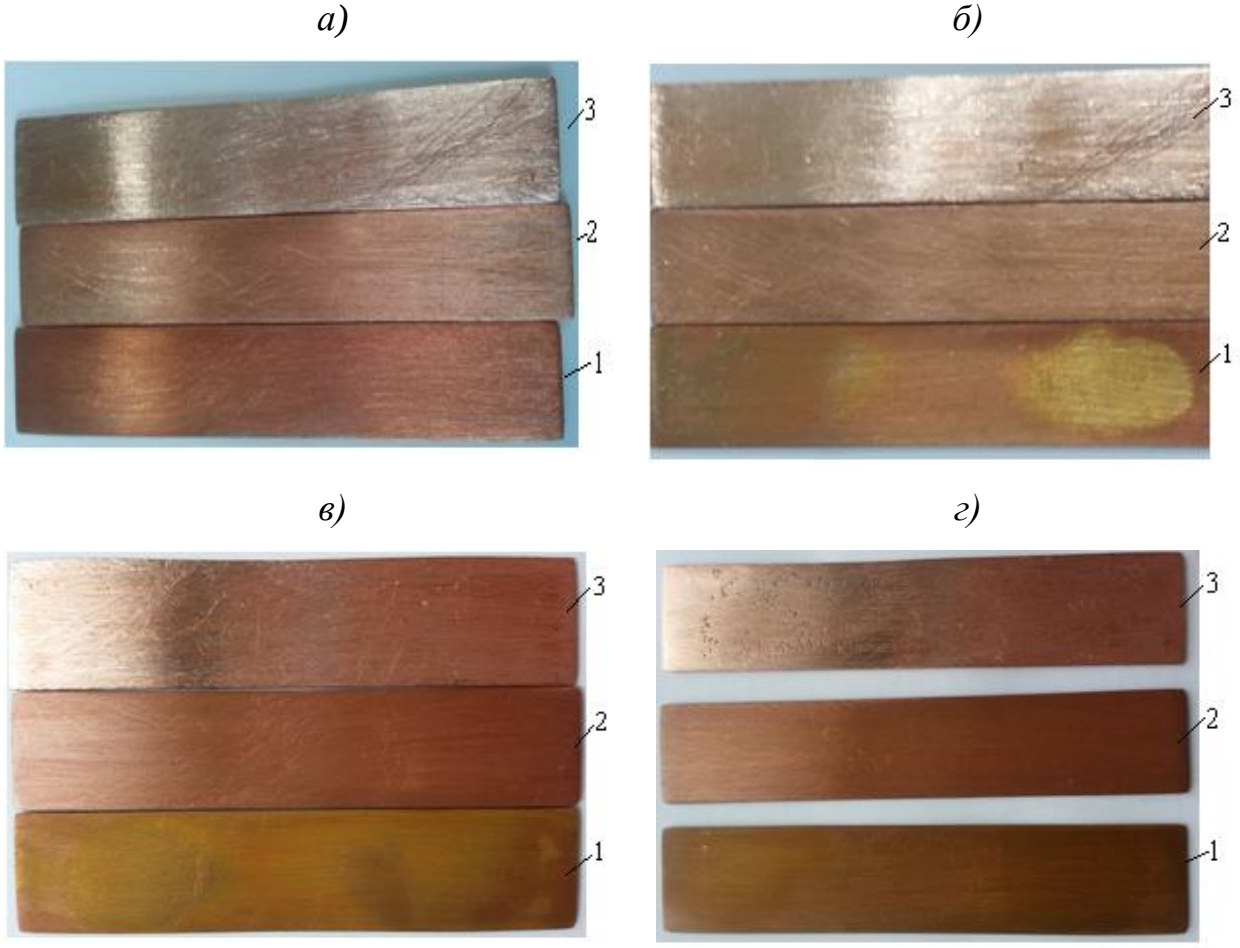


Рис. 4.3. Стан поверхні мідної пластинки після витримки в різних паливах: сумішеве етанольне паливо Е-85 базове (1); те ж паливо з добавкою 0,01 %, мас. карбонових нанокластерів - Е-85* (2) та модельне паливо ізооктан (3): *а)* через 3 години; *б)* через 1 добу; *в)* через 2 доби*; г)* через 3 доби.

Як видно з рис. 4.3 (*а*), мідна пластинка, яка перебувала в базовому етанольному паливі Е-85 (*1*) стала темнопомаранчевого кольору з червонуватим відтінком у порівнянні з мідною пластинкою, що знаходилася в ізооктані (*3*). Ступінь корозії - 2. Мідна пластинка, яка перебувала в паливі Е-85* (*2*) набула світло-помаранчевого кольору, майже такого самого, що і свіжовідшліфована пластинка. Ступінь корозії - 1.

Для одержання більш суттєвих результатів нами були продовжені випробування вказаних палив на корозійну агресивність протягом трьох діб. Як видно з рис. 4.3 (*б*) вже через 1 добу мідна пластинка, яка знаходилась в базовому паливі Е-85 (*1*) набула нерівномірного забарвлення темно-жовтого, червоного, коричневого відтінків; чітко видно плями золотистого кольору. Мідна пластинка, що перебувала в паливі Е-85*(*2*) зберегла світло-помаранчевий колір. Характерно незначне потьмяніння. Ступінь корозії – 1.

На другу добу випробувань (рис. 4.3 *в*) для базового палива Е-85 (*1*) характерне очевидне іржавіння, мідну пластинку вкривають золотисті плями з зеленим відтінком. Ступінь корозії – 2. Колір мідної пластинки, що перебувала в паливі Е-85* (*2*) залишився без змін – світло-помаранчевий з незначним потьмянінням. Ступінь корозії - 1.

На третю добу випробувань сумішевих палив (рис. 4.3 *в*) для Е-85 (*1*) явно виражене іржавіння всієї поверхні мідної пластинки. Пластинка латунно-жовтого кольору. Характерне сильне потьмяніння. Ступінь корозії – 3. Для Е-85*(*2*) мідна пластинка має рівномірний темно-помаранчевий колір. Характерне незначне потьмяніння. Ступінь корозії – 1.

Таким чином, додавання до складу сумішевого палива Е-85 нанокластерів $CNOs\text{-}Br_n$ знижує ступінь корозії сумішевого палива Е-85 на 1. Аналогічні результати отримані для інших паливних композицій (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Корозійні властивості паливних композицій

№	Склад паливної композиції	Ступінь корозії
1	КМПА	2а
2	КМПА + CNOs-Br_n	1а
3	Аи-80	1б
4	Аи-80 + CNOs-Br_n	1а
5	Е-85	2а
6	Е-85 + CNOs-Br_n	1а
7	Е-85 + Ацетилацетон	2а
8	Е-85 + Ацетилацетон + CNOs-Br_n	1б
9	Е-85 + Саліциловий альдегід	1б
10	Е-85 + Саліциловий альдегід + CNOs-Br_n	1а
11	Е-85 + ТЕПА	1б
12	Е-85 + ТЕПА + CNOs-Br_n	1б
13	Е-85 + ТЕТА	1а
14	Е-85 + ТЕТА + CNOs-Br_n	1а
15	Е-85 + Родео	1б
16	Е-85 + Родео + CNOs-Br_n	1а
17	Е-85 + моноетаноламін	1б
18	Е-85 + моноетаноламін + CNOs-Br_n	1а
19	Е-85 + діетаноламін	1б
20	Е-85 + діетаноламін + CNOs-Br_n	1б
21	Е-85 + триетаноламін	2б
22	Е-85 + триетаноламін + CNOs-Br_n	1б
23	Е-85 + триетиламін	1а
24	Е-85 + триетиламін + CNOs-Br_n	1а

Наявність у паливі наряду з типовими інгібіторами корозії (моно-, ді-, триетаноламін, триетиламін, ТЕПА, ТЕТА, тощо) присадки CNOs-Br_n, як видно з табл. 4.5, додатково покращує антикорозійні властивості палива.

Таким чином, модифіковані карбонові нанорозмірні кластери CNOs-Br_n мають антикорозійні властивості, а сумішеві палива, які містять у своєму складі вказану присадку, не потребують окремого введення інгібіторів корозії.

4.3. Трибологічні властивості

Вплив рідких мастильних і паливних матеріалів на знос фрикційних вузлів визначається двома властивостями:

- здатністю запобігати пошкодженню контактних поверхонь за рахунок реалізації гідродинамічного режиму тертя;

- здатністю мінімізувати пошкодження при граничному режимі тертя.

Питання зношування паливної апаратури стає особливо гострим при використанні альтернативних моторних палив на основі етанолу внаслідок низьких мастильних властивостей останнього, що наочно видно з даних, наведених на рис. 4.4.

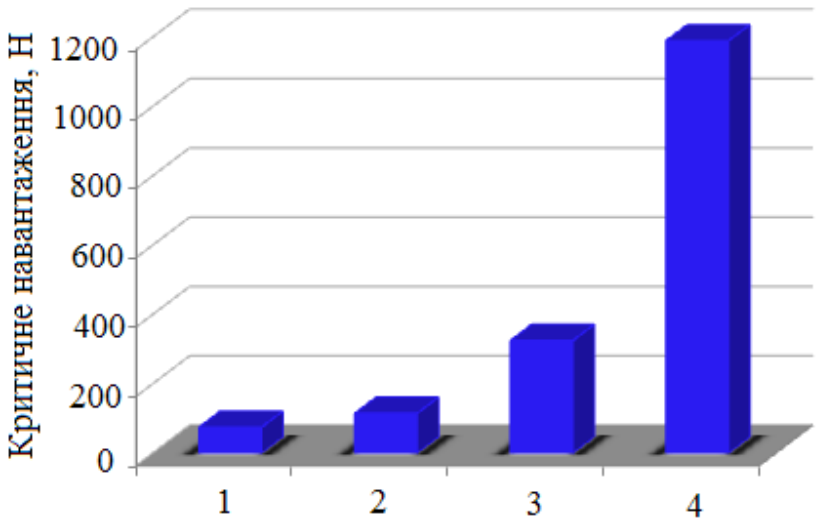


Рис. 4.4. Критичне навантаження паливно-мастильних матеріалів: *1* – етанолу; *2* – етанольного палива Е-80; *3* – вуглеводневого бензину А-80; *4* – моторної оливи ELF SAE 5W40

Як видно з наведених даних, при терті в середовищі етанолу катастрофічне пошкодження контактуючих поверхонь (задир) реалізується при навантаженні, що в 2 рази нижче, ніж для сумішевого палива Е-80, в 6 разів нижче, ніж для бензину А-80 і в 20 разів нижче, ніж для моторного масла. Саме тому для запобігання пошкоджень паливної апаратури необхідним є застосування у складі етанольного палива протизношувальних присадок.

4.3.1. Вплив різних присадок на трибологічні властивості етанольного палива

4.3.1.1. Вищі спирти

Нами було здійснено спробу покращити змащувальні властивості етанольного моторного палива шляхом підвищення в'язкості палива з введенням до його складу вищих спиртів.

У таблиці 4.6 наведені фізико-хімічні характеристики досліджуваних спиртів, а також виміряне нами значення їх критичного навантаження до задиру.

Таблиця 4.6

Фізико-хімічні характеристики та несуча здатність спиртів

Спирт	Вязкість динамічна, Па·с	Температура кипіння, °С	Густина, г/см^3	Критичне навантаження до задиру, Н
Ізопропанол	0,024	82,4	0,78	50
Етанол	0,012	78,4	0,79	50
Бензиловий спирт	0,050	205,8	1,05	300
2-фурилкарбінол	0,046	171,0	1,13	500
Гліцерин	9,45	290,0	1,29	940

Як видно з порівняння цих даних, кореляції між несучою здатністю досліджених спиртів і такими характеристиками, як в'язкість і температура кипіння, не спостерігається. У той же час, виявлено кореляцію між несучою здатністю і густиною рідини - чим більша густина спирту, тим вища його несуча здатність. Найбільш висока несуча здатність в ряду досліджених спиртів була виявлена у гліцерину. Однак, використовувати його в якості добавки до моторних палив для бензинових двигунів не можна, оскільки, згідно з технічними вимогами [146], температура кипіння компонентів цих палив не повинна перевищувати 210 ° С, в той час, як температура кипіння гліцерину становить 290 °С (табл. 4.6).

Згідно з отриманими нами результатами, несуча здатність палива майже лінійно зростає з підвищенням концентрації в ньому вищих спиртів та циклоспиртів (рис. 4.5).

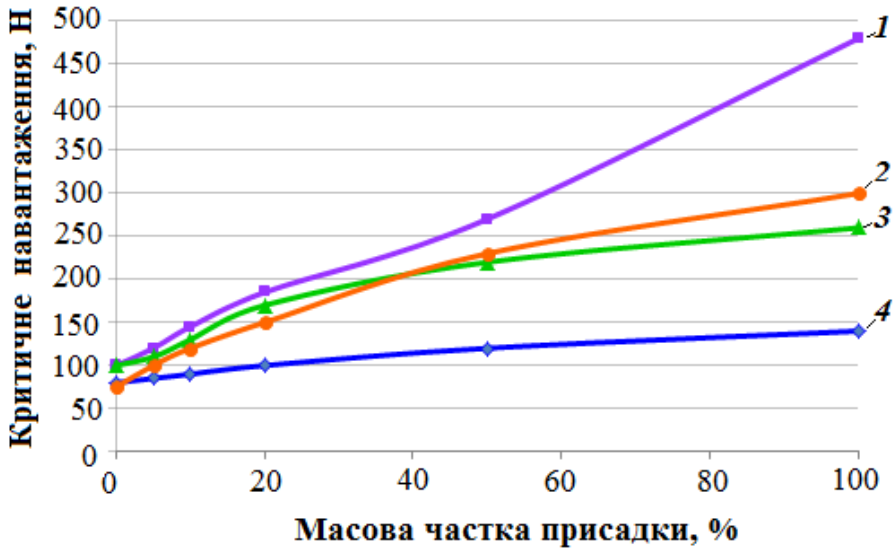


Рис. 4.5. Вплив різних додатків на протизадирні властивості етанольного палива Е-85: 1 - 2-фурілкарбінолу; 2- н-октанолу; 3- бензилового спирту; 4 - спиртів C_3–C_5

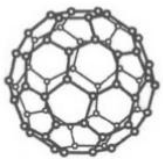
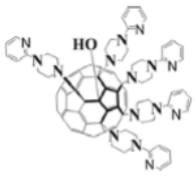
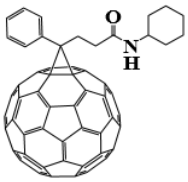
Серед досліджуваних спиртів найкращі результати показав 2-фурілкарбінол: введення його в етанольне паливо Е-85 в концентрації 5-20%, мас. дозволяє вдвічі підвищити протизадирні властивості палива, що сприятиме збільшенню ресурсу двигунів при використанні такого палива.

4.3.1.2. Фулерени

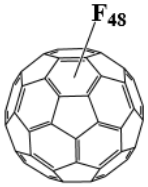
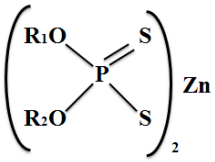
Значним кроком в розробці та використанні в якості антифрикційних матеріалів стало дослідження та впровадження у виробництво присадок на основі сферичних вуглецевих кластерів – фулеренів. Перші дослідження впливу цих матеріалів на трибо логічні властивості моторних палив виконані нами в ІБОНХ НАН України ім. В.П. Кухаря в 2008 – 2011 рр.

В табл. 4.7 наведено результати використання фулерену C_{60} і деяких його похідних (азосполуки, гідроксильовані й галогеновані фулерени) [96, 147] з підвищеною розчинністю у вуглеводневому та етанольному паливі у порівнянні з відомою промисловою присадкою – ДФ-11 (біс-(О,О-діалкілдитіофосфат) цинку).

Таблиця 4.7

Назва присадки	Структурна формула	Концентрація присадки, % мас.	Критичне навантаження, Н	
			в ізооктані	в етанольному паливі Е-85
Фулерен С60		0,001*	80	120
OL281B		0,003*	150	120
Гідроксильований фулерен С60		0,02*	-	100
Амідований фулерен С60		0,01*	200	200

Продовження табл. 4.7

Галогенований фулерен $C_{60}F_{48}$		0,01 0,02 0,05 0,1	200 500 500 -	200 300 500 500
ДФ-11 біс(О,О-діалкілдитіофосфат) цинку		0,01 0,02 0,05 0,1 0,5 0,75 1,0	150 300 400 500 600 600 550	100 100 100 150 300 300 230

* - гранична розчинність

Як видно з отриманих нами значень параметрів критичного навантаження етанольних палив у порівнянні з вуглеводневими (табл. 4.7), за низьких концентрацій (0,0001 – 0,02 %, мас.) фулерену C_{60}, гідроксильованого фулерену $C_{60}(OH)n$, азомодифікованого фулерену, так і промислової присадки ДФ-11, протизадирні властивості етанольного палива практично не змінюються. Протизадирні властивості етанольного палива істотно поліпшуються з використанням в якості присадки амідованого та галогенованого фулеренів. Найефективнішою протизадироною добавкою виявився фторований фулерен $C_{60}F_{48}$, до того ж ефект дії його виявився концентраційно залежним. Введення його в етанольне паливо в концентрації 0,02 – 0,05 %, мас. в 3–5 разів) поліпшує протизадирні властивості як етанольних, так і вуглеводневих палив.

4.3.1.3. Полішаруваті нанокарбонові кластери (оніони)

Основним недоліком похідних фулерену при використанні їх у складі палив є висока вартість. Аналогічними до фулеренів хімічними властивостями володіють синтезовані нами полішаруваті нанокарбонові бромовані кластери CNOs-Br_n (методика одержання їх викладена в розд. 2.2).

Протизносні властивості запропонованої присадки CNOs-Br_n у складі палива Е-85 оцінювали в стендових випробуваннх по впливу її на ресурс паливних насосів марки WEBER FP 464-038 з електричним приводом занурювального типу. Оцінку швидкості зносу паливних насосів визначали за зміною робочого тиску на виході паливного насосу в залежності від часу випробувань.

Для порівняння було досліджено протизносні властивості для трьох типів палив:

I – високооктановий нафтовий бензин А-95,

II – сумішеве етанольне паливо Е-85,

III – сумішеве етанольне паливо Е-85*, що містить присадку нанорозмірних сферичних кластерів CNOs-Br_n.

Випробування паливних насосів проводили в спеціально створеному нами термостатованому стенді протягом 80 год, що еквівалентно пробігу автомобіля 8000 км зі швидкістю 100 км/год. Стендовими випробуваннями встановлено, що при роботі з сумішевим етанольним паливом з додаванням нанокарбонової присадки (рис.4.6, крива 1) зношування паливного насоса менше, ніж з використанням високооктанового нафтового бензину А-95 (рис. рис.4.6 крива 2), та сумішевого палива без додавання присадки (рис.4.6, крива 3).

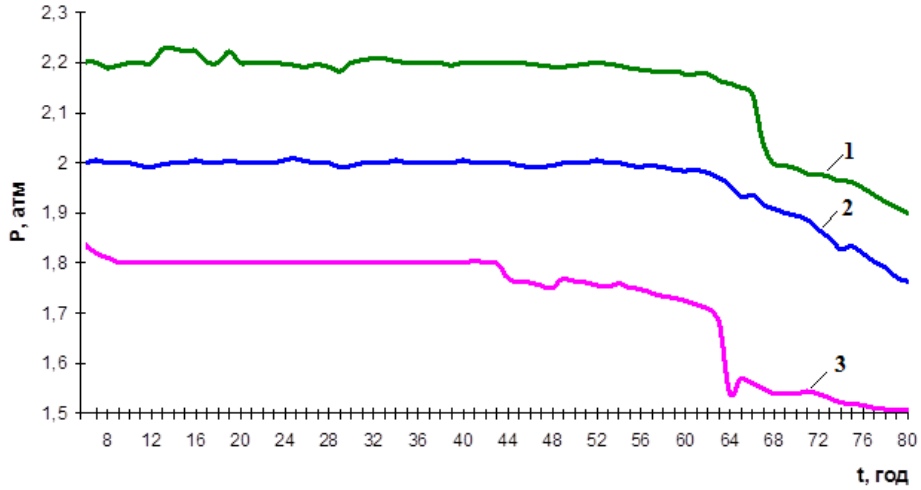


Рис. 4.6. Зміна робочого тиску на виході паливного насосу при роботі на різних паливах: *1* – Е-85* (Е-85 + CNOs-Br_n); *2* – А -95; *3* – Е-85

Результати порівняльних триботехнічних випробувань зразків палив наведено в табл. 4.8 та на рис. 4.7.

Таблиця 4.8

Результати випробувань протизносних властивостей дослідних зразків палив

Назва зразка	Номер експерименту	Результати вимірювання зношування (I, мкм)			
		1етап тертя-320м	2 етап тертя-320м	3 етап тертя-320м	4 етап тертя-1900м
А-95	1	1,36	1,65	1,9	6,0
	2	1.0	1,4	1,7	5,2
	3	0,9	1.35	1,8	6,0
	4	1,2	1,5	1,6	4,9
	5	1,24	1,7	2,0	6,2
	Iср	**1,14**	**1,52**	**1,80**	**5,66**
Е-85	1	0,55	0,8	0,52	0,77
	2	0,67	0,4	0,25	0,95
	3	0,7	0,6	0,45	1,0
	4	0,6	0,75	0,5	0,68
	5	0,53	0,45	0,23	0,85
	Iср	**0,61**	**0,60**	**0,39**	**0,85**
Е-85*	1	0,25	0,6	0,41	0,43
	2	0,15	0,45	0,23	0,7
	3	0,16	0,5	0,36	0,62
	4	0,2	0,63	0,25	0,51
	5	0,24	0,48	0,3	0,49
	Iср	**0,20**	**0,53**	**0,31**	**0,55**

На рис. 4.7 показано залежність інтенсивності зношування зразків у часі при терті ковзання в мастильному середовищі з різних дослідних зразків палив.

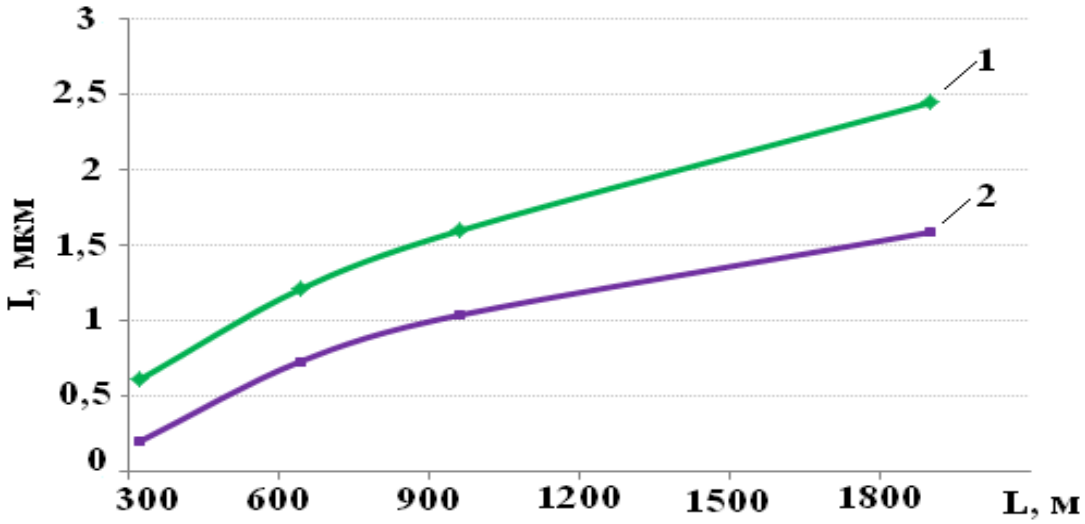


Рис. 4.7. Залежність інтенсивності зношування зразків у часі при терті ковзання в мастильному середовищі з різних дослідних зразків палив:
1 – Е-85, 2 – Е-85*

Здійснені порівняльні випробування показали, що протизносні властивості палива Е-85* кращі за протизносні властивості базового палива Е-85 [148].

Результати випробувань властивостей дослідних зразків палив на критичне навантаження до задиру наведені на рис. 4.8.

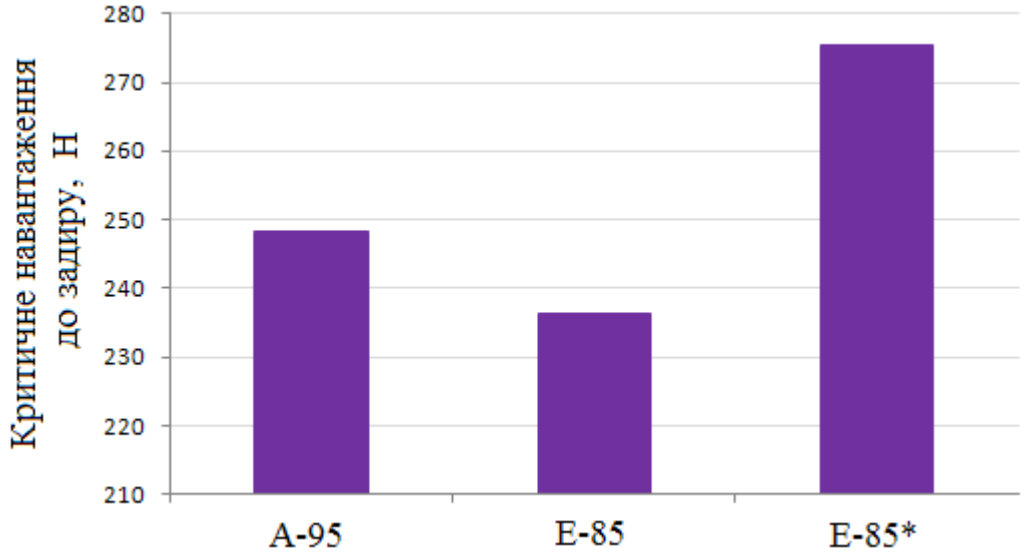


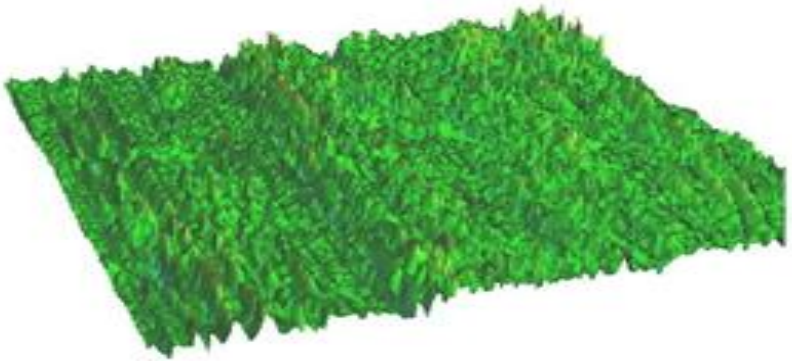
Рис. 4.8. Значення критичного навантаження до задиру дослідних зразків палив.

Як видно з рис. 4.8, ефективність експериментально встановленого значення критичного осьового навантаження переходу до схоплювання модельного вузла тертя палива зменшується в ряду: Е-85* - А-95 - Е-85.

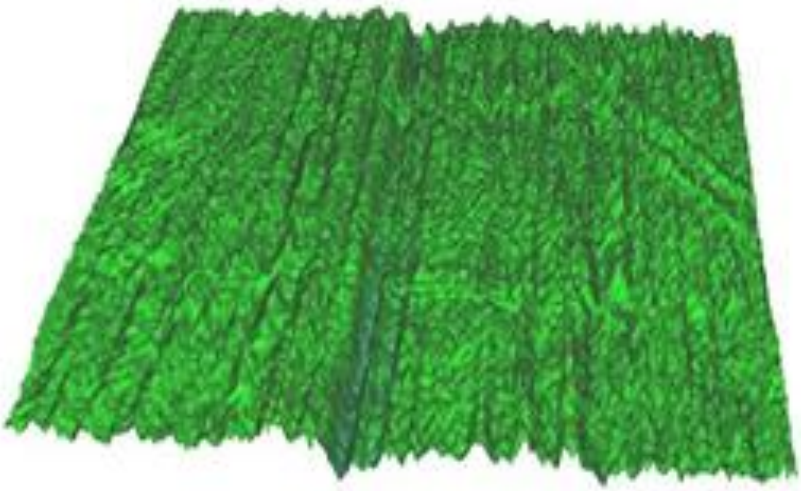
Для наочності на рис 4.9 показано характер зносу бронзової втулки з використанням трьох зазначених видів палив. З рисунку видно, що найбільшому зносу схильна втулка підшипника ковзання, що працює на базовому сумішевому паливі Е-85 (без додавання присадок). При порівнянні ступеня зносу втулок, що працюють на традиційному автомобільному бензині А-95 і етанольному паливі Е-85* слід зазначити, що для палива Е-85* спостерігається менше виривів, відсутні порізи, що свідчить про протікання процесів з більш м'яким характером зношування; поверхня втулки більш рівномірна, що, можливо, викликається «заліковуванням» пошкоджень поверхні [148].

Встановлений ряд зниження протизносних властивостей за показником зношування у часі та за показником критичного осьового навантаження до задиру підтверджує ефективність використання бромованих полішаруватих нанокластерів CNOs-Br_n у складі етанольного палива для досягнення високих протизносних властивостей палива.

Сумішеве етанольне паливо Е-85



Автомобільний бензин А-95



Сумішеве етанольне паливо Е-85*

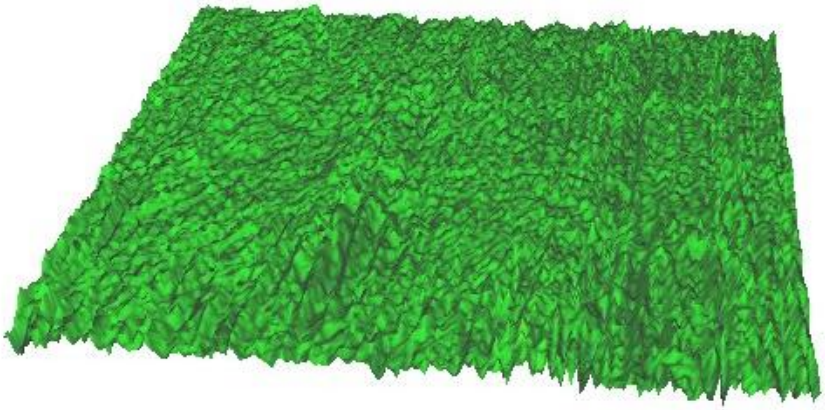


Рис. 4.9. Порівняльні характеристики поверхонь тертя при роботі на різних паливах

4.3.2. Вплив карбонових нанокластерів на процес трибокорозії в паливно-мастильних матеріалах

Довговічність металевих вузлів тертя при експлуатації в паливно-мастильних матеріалах залежить як від рівня навантаження, так і від адсорбційно-електрохімічних властивостей рідкого середовища.

На рис. 4.10 і 4.11 показано вплив карбонових нанокластерів на зміну коефіцієнта тертя та на зміну електродного потенціалу во фрикційній парі.

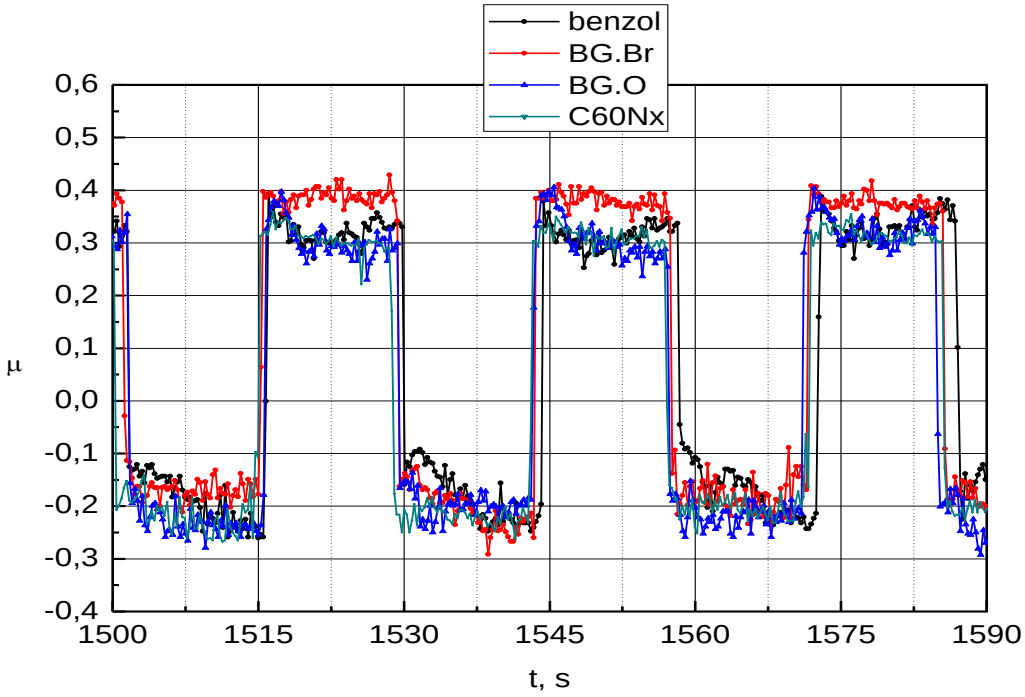


Рис. 4.10. Зміна коефіцієнта тертя во фрикційній парі при додаванні в модельну мастильну рідину бензилового спирту нанокластерів екзомодифікованого азотвмісного фулерену $C_{60}N_x$ та модифікованих багатошарових карбонових нанокластерів – оніонів

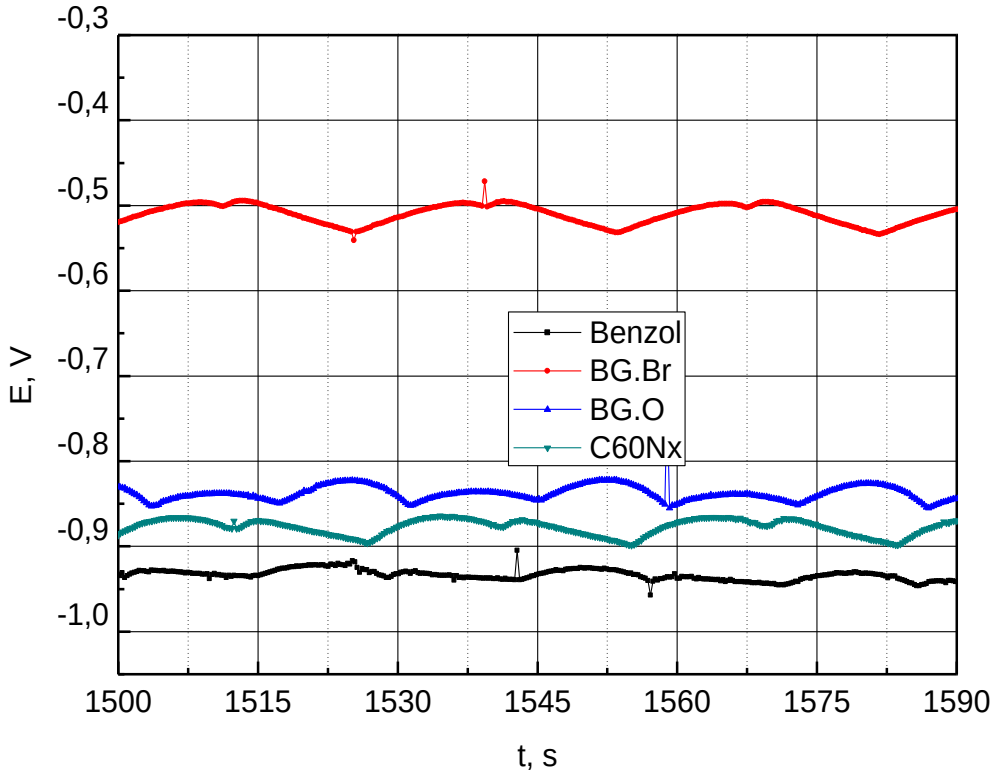


Рис. 4.11. Зміна електродного потенціалу во фрикційній парі при введенні в рідкий субстрат бензилового спирту карбонових нанокластерів

Таблиця 4.9

Зміна величини каналу зношування при трибовипробуваннях в чистому субстраті бензилового спирту (БС) та в субстраті з добавкою карбонових нанокластерів – оніонів (концентрація 0,001 % мас.)

Середовище	Величина каналу зношування, мкм
БС	320
Окиснені оніони в БС	307,9
Бромовані оніони в БС	303,9

Результати вивчення впливу зразків карбонових нанокластерів на трибокорозію при терті у бензиловому спирті свідчать (рис. 4.10–4.11 та табл. 4.9), що введення в склад полярної мастильної рідини вуглецевих наносфер у незначній кількості дозволяє зменшити трибокорозійну активність такого середовища.

Найбільш суттєво змінюється величина електродного потенціалу (з -0,95 до -0,5 В) і, одночасно, розмір каналу зношування (від 320 мкм до 303 мкм) при додаванні в бензиловий спирт бромованих карбонових багатосферичних нанокластерів; менш значні зміни спостерігаються при використанні окиснених карбонових багатосферичних нанокластерів; при додаванні односферичних карбонових кластерів (азотвмісних фулеренів C_{60}) змін електродного потенціалу та величини трибокорозії сталевих зразків не спостерігали (в останньому випадку значення цих характеристик були близькі до відповідних значень для умов тертя в бензиловому спирті без присадок).

4.4. Енерго-екологічні характеристики

Одним із недоліків етанольного палива є низька теплотворна здатність етанолу - вона на 32 % нижча, ніж у вуглеводнів: ($Q_{í.Å-85}$ = 29735 кДж/кг; $Q_{í.À-95}$ = 43920 кДж/кг.). Через наявність в структурі молекул етанолу кисню, повне згоряння етанольного палива в камері згоряння потребує зменшення теоретично необхідної кількості повітря (L_{0E85}=10,26 кг/кг) у порівнянні з вуглеводневим паливом (L_{0A-95}=14,9 кг/кг). Внаслідок конструктивних особливостей камери згоряння, отримання заданої потужності двигуна при роботі на етанольному паливі потребує його надлишкових витрат близько 20 - 25%.

Теплотворну здатність оксигенатних палив зазвичай підвищують шляхом зміни складу палива шляхом додавання до нього значної кількості

компонентів з високою теплотворною здатністю (вуглеводнів, нітросполук тощо), що тягне за собою негативні зміни деяких інших властивостей палива [149].

4.4.1. Стендові випробування

Стендові випробування проводили з метою визначення енерго-екологічних показників двигуну при роботі на паливі Е-85* порівняно з автомобільним бензином А-95 (Додатки 3,4). Експерименти проводили в двох режимах – без адаптації двигуну для роботи на етанольному паливі та з адаптацією – перепрограмуванням ЕБК двигуном. Для збільшення циклової дози палива була розрахована і скоригована характеристика тривалості упорскування палива в діапазоні частоти обертання от 2000 хв$^{-1}$ до 5500 хв$^{-1}$, а в процесі випробувань на кожному режимі вибирався найвигідніший кут випередження запалювання. Результати випробувань наведено в табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Енерго-екологічні показники двигуну МеМЗ - 307.1 при роботі на різних паливах

Показник	Без адаптації			Після адаптації		
	Режим роботи двигуну, об./хв					
	2800	3200	5000	2800	3200	5000
$M_к$, Н·м	45,2 **45,3**	97,9 **72,6**	84,6 **67,7**	**42,6**	98,3 **100,9**	86,2 **89,3**
N_0, кВт	13,2 **13,2**	32,8 **24,3**	44,3 **35,4**	12,3 **12,5**	32,9 **33,8**	45,1 **46,8**
$G_п$, кг/год	4,92 **6,15**	10,08 **10,40**	14,95 **15,20**	4,62 **5,77**	10,35 **11,82**	14,19 **17,00**
$q_е$, МДж/ (кВт·год)	16,30 **13,05**	13,50 **12,05**	14,82 **12,08**	16,45 **13,74**	13,80 **10,39**	13,80 **10,81**
$\eta_е$,	0,221 **0,276**	0,267 **0,299**	0,243 **0,298**	0,219 **0,262**	0,261 **0,346**	0,261 **0,333**
$T_{вг}$, °С	595 **508**	677,5 **587,5**	767,5 **621**	560 **560**	670 **640**	780 **720**

Продовження табл. 4.10

α,	0,943 **1,374**	0,876 **1,292**	0,862 **1,265**	0,897 **1,035**	0,858 **1,089**	0,916 **1,104**
θ, п.к.в. до ВМТ	16 **26**	14 **22**	16 **36**	36,6 **36,9**	27,7 **37,4**	32,1 **41,8**
CO, %	0,64 **0,12**	2,08 **0,13**	2,51 **0,14**	0,85 **1,5**	0,3 **0,4**	0,4 **0,85**
C_nH_m, млн$^{-1}$	166 **89**	164 **28**	96 **0**	150 **100**	150 **120**	50 **50**
NO_x, млн$^{-1}$	2476 **235**	2154 **438**	1741 **2408**	2900 **2400**	4300 **4400**	3900 **3900**
CO_2, %	15,27 **10,61**	14,74 **11,21**	14,54 **11,47**	15 **15**	16 **15**	16 **15**

Енерго-екологічні показники двигуну МеМЗ-307.1 при роботі на різних паливах в економічному режимі (n = 2800 хв$^{-1}$), в режимі максимального крутного моменту (n = 3200 хв$^{-1}$) та в режимі номінальної потужності (n = 5000 хв$^{-1}$): **$M_к$** – крутний момент; **N** – частота обертання; **$G_п$** – витрата палива; **q_e** - показник питомого ефективного використання теплоти; **η_e** - ефективний ККД; **$T_{ВГ}$** – температура відпрацьованих газів; **α** - коефіцієнт надлишку повітря; **θ** – кут випередження запалення; **C_{CO}** – концентрація CO; **C_{NOx}** – вміст NO_x; **C_{CnHm}** – вміст незгорілих вуглеводнів; **C_{CO2}** – вміст CO_2. Ліворуч в кожній комірці – дані при роботі на вуглеводневому бензині А-95; праворуч - дані при роботі на етанольному паливі Е-85*.

До проведення адаптації двигуну годинна витрата Е-85* на режимах максимального крутного моменту і номінальної потужності збільшилася відповідно на 35,5% і 31,5% у порівнянні з бензином А-95. За рахунок цього отримано максимальний крутний момент двигуна, що на 7,4% перевищує крутний момент при роботі на бензині А-95 і на 7,6% - номінальну потужність двигуна та відповідає паспортним значенням.

На режимах максимального крутного моменту і номінальної потужності ефективний ККД на 6,6% і 6,7%, відповідно, вищий при роботі на сумішевому паливі Е-85*, ніж на бензині А-95, а показники токсичності відпрацьованих газів для оксигенатного палива значно кращі в порівнянні з показниками для бензину А-95, за винятком зростання майже в два рази вмісту оксидів азоту в відпрацьованих газах на режимі номінальної

потужності. Коефіцієнти надлишку повітря (α) становили при цьому, відповідно, 0,96 і 0,97, а температура відпрацьованих газів знизилася на 54 ˚С і 93 ˚С.

Як і було показано, якщо розрахункова нижча теплота згоряння сумішевого палива Е85* становить 67% від теплоти згорання бензину А-95, то зростання на 35,5% і 31,5% витрат палива Е85* у порівнянні з А-95 на відповідних режимах, цілком зрозуміле.

Після адаптації двигуну на режимах максимального крутного моменту і номінальної потужності показники токсичності відпрацьованих газів залишаються майже такими ж, як і на бензині А-95. Для Е85* і А-95 коефіцієнти надлишку повітря становили, відповідно, 1,09 і 1,1, температура відпрацьованих газів знизилася, відповідно, на 30 ˚С і 60 ˚С за рахунок встановлення найбільш вигідного кута випередження запалювання (θ) і поліпшення показника питомого ефективного використання теплоти в порівнянні з роботою на А-95. Розрахункова нижча теплота згоряння сумішевого палива Е-85 нижче на 32% в порівнянні з бензином А-95, а, отже, зростання годинних витрат палива Е-85* на потужних режимах, відповідно, тільки на 14,2% і 19,8% в порівнянні з А-95 можна пояснити зростанням ефективного ККД при роботі двигуна на сумішевому паливі Е-85*. Про кращу ефективність роботи двигуна на сумішевому паливі Е-85* відносно бензину А-95, також свідчить і зменшення показника питомого ефективного використання теплоти (qe) на 16,5%. Показники токсичності відпрацьованих газів (CnHm, NOx) двигуна без нейтралізатора при роботі на етанольному паливі на економічному режимі поліпшуються, але не так, як в попередніх дослідженнях, коли адаптація ЕБК не проводилась.

4.4.2. Ходові випробування

В поданій роботі було досліджено вплив низьких концентрацій (0,01 %мас.) синтезованих полішаруватих нанокарбованих кластерів CNOs-Br_n в

оксигенатному паливі Е-85* на повноту згоряння та дальність пробігу автомобіля. Випробування здійснювались на полігоні Запорізького автомобільного заводу «АвтоЗАЗ» з виміром відстані, що подолав автомобіль ЗАЗ Forza на 1 літрі досліджуваного палива. Для порівняння за рівних умов здійснювалось визначення повноти згоряння палив та дальності пробігу автомобіля на сумішевому паливі Е-85 базової рецептури та товарному автомобільному бензині А-92 (базове паливо «АвтоЗАЗ»). Результати порівняльних ходових випробувань наведено в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Результати порівняльних ходових випробувань палив

№ п/п	Зразок палива	Крутний момент, $M_к$, Н·м (3000 об/хв.)	Пробіг на 1л палива, км	Витрати палива, л/100 км	Надлишкові витрати етанольного палива	
					л	%
1	Е-85*	95	16	6,2	0,3	5,1
2	Е-85	93	14	7,1	1,2	20,3
3	А-92 («АвтоЗАЗ»)	92	17	5,9	-	-

З наведених даних видно, що витрати палива запропонованої рецептури Е-85* нижчі за паливо базової рецептури Е-85 в 4 рази і відрізняються від відповідних результатів, отриманих на автомобільному бензині А-92, лише на 5,1%. Дальність пробігу автомобіля на 1 л палива Е-85* на 2 км вища за відповідні характеристики для палива Е-85 та лише на 1 км нижча, ніж для палива А-92.

Додавання до етанольного палива Е-85 нанокарбонових кластерів $CNOs\text{-}Br_n$, як було показано в розділі 4.1, сприяє зменшенню парціального тиску етанолу і, відповідно, зростанню парціального тиску легких вуглеводнів у газовій фазі, через що повнота згоряння сумішевого етанольного палива зростає.

4.5. Вплив палива на гумові вироби

Швидкість проникнення рідини в гуму залежить від температури, типу гуми і типу рідини, виключається застосування лише одного періоду занурення. Для отримання точних результатів нами були проведені повторні вимірювання за методикою, описаною в розділі 2.4.2, і записи після кожного з послідовних періодів занурення, щоб зафіксувати зміну властивостей з часом.

Заміри зміни маси і розмірів випробовуваних зразків гуми проводилися щодня протягом 6 днів. Нижче наведені дані щодо зміни розмірів і маси зразків гуми в різних випробовуваних середовищах через 6 днів випробувань.

Таблиця 4.12

Зміна маси і розмірів зразків гуми

$\omega(C_2H_5OH)$, % об	Зміна діаметру зразків гуми, %		Зміна товщини гуми, %	Зміна маси гуми, %
	внутрішнього	зовнішнього		
0	0	1,48	3,20	10,11
3	2,60	5,15	4,70	10,46
5	0	4,05	3,03	10,66
7	1,32	2,55	6,07	10,94
10	2,74	4,83	3,04	11,37
15	0	2,88	3,15	11,26
20	1,37	1,47	2,95	11,21
30	0	2,18	8,83	10,78
40	0	4,03	3,70	9,91
50	8,1	5,82	6,10	9,32
60	1,3	3,75	4,80	7,86
70	0	2,24	9,09	6,84
80	4,0	4,55	7,65	5,91
85	4,11	0,75	3,23	4,83
90	2,67	2,69	13,79	2,61
100	4,05	1,12	3,04	2,02

На рис. 4.12 наведено графічне відображення впливу концентрації етанолу у паливній суміші на зміну маси гумових зразків

Як видно з рис. 4.12, найбільшої втрати маси зазнає зразок гуми, занурений у паливну суміш з вмістом етанолу 10%, а зі збільшенням масової частки спирту у складі паливної композиції, його вплив на гуму зменшується.

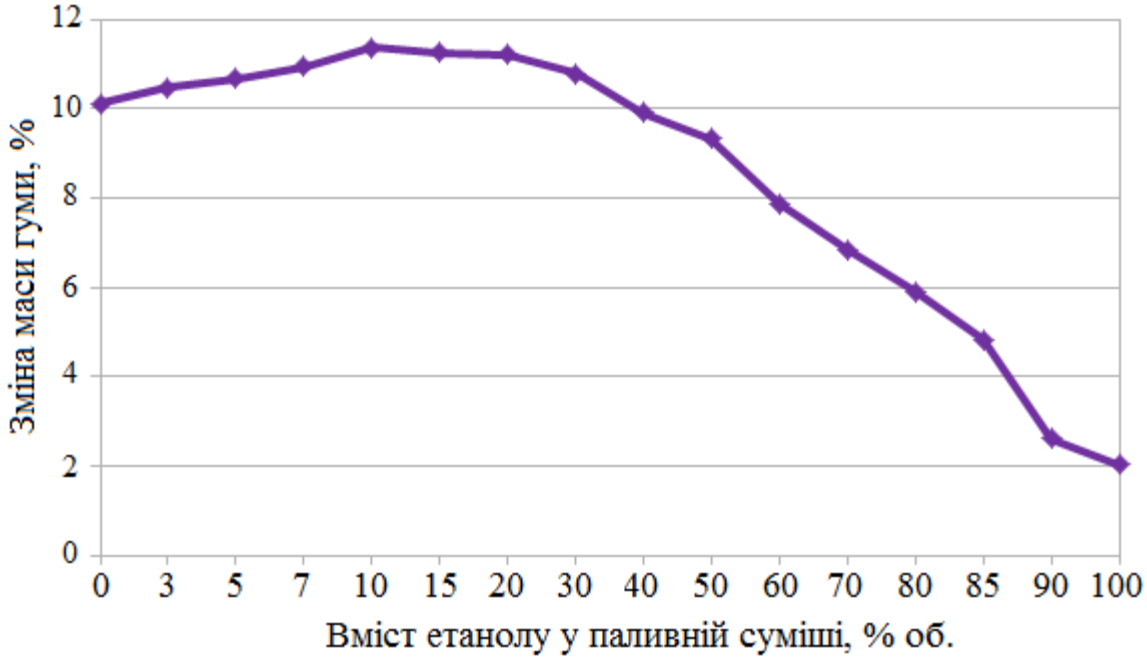


Рис. 4.12. Вплив сумішевого етанольного палива на гумові вироби

Відповідно до Переліку додаткових методів кваліфікаційної оцінки бензинів з кисневмісними синтетичними компонентами при визначенні сумісності палива з гумою допускається набухання гуми в розмірі не більше 30% [60]. Як видно з табл. 4.12, максимальна ступінь зміни маси гуми характерна для бензино-спиртової суміші з вмістом етанолу $\omega(C_2H_5OH)$ = 10% об., але навіть дане значення становить лише 13,89 %, що більш ніж вдвічі краще, ніж допускається вищевказаними Методами оцінки бензинів.

4.6. Вплив води на стабільність етанольного палива

Основним недоліком бензино-етанольних палив є їх фазова нестабільність, зумовлена наявністю в спирті невеликих кількостей води.

Схильність бензино-етанольних сумішей до розшаровування залежить від складу бензину, вмісту спирту та вмісту води в паливній композиції.

Відомо, що для того, щоб досягти достатньої фазової стабільності сумішевих етанольних палив необхідно знижувати вміст води в таких паливах. Нами були проведені експериментальні дослідження сумішевих палив, які містять етанол різних концентрацій. Так, наприклад, були приготовлені бензино-спиртові суміші на основі товарного автомобільного бензину А-95 та головної фракції етилового спирту.

ρ(А-95) = 0,7105 г/см^3;

$\rho(C_2H_5OH)$ = 0,8078 г/см^3;

$\omega(C_2H_5OH)$ = 95,87 % об. = 93,66 % мас.

Таблиця 4.13

Вміст етанолу,% об.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Температура помутніння, °С	+2	-2	-20	-24	-32	-50	<-82	<-82	<-82
Температура дестабілізації, °С	-8	-15	-24	-37	-44	-82	<-82	<-82	<-82

У світовій практиці в якості октанопідвищуючої добавки найбільш поширений абсолютований етанол, який містить не менше 99,5% основної речовини. Однак в дійсності не завжди є необхідність зневоднювати етанол до такої глибини. Часто можна обмежитися набагато меншими ступенями очистки.

Тому виявилося важливим визначити оптимальний залишковий вміст вологи в сумішевому паливі Е-85, при якому не порушиться фазова стабільність композиції, що відповідає вимогам [146].

Для проведення дослідження було приготовлено сумішеве етанольне паливо Е-85* за рецептурою, поданою в розділі 4 (табл. 4.1). Для дослідження водопоглинаючої здатності сумішевого палива Е-85* до зразка палива додавалась відповідно розрахована кількість води і визначалась

температура розшарування етанольного палива. Значення температур дестабілізації сумішевого палива Е-85* наведена в табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Залежність температури дестабілізації сумішевого палива Е-85* від вмісту в ньому води

Вміст води у паливі	Температура дестабілізації, °С
Е-85	<-83
Е-85 + 1% H_2O	<-83
Е-85 + 2% H_2O	<-83
Е-85 + 3% H_2O	<-83
Е-85 + 4% H_2O	<-83
Е-85 + 5% H_2O	<-83
Е-85 + 6% H_2O	<-83
Е-85 + 7% H_2O	-64
Е-85 + 8% H_2O	-41
Е-85 + 9% H_2O	-17

Було виявлено, що при додаванні до сумішевого етанольного палива Е-85* води в кількості 8% мас. температура дестабілізації палива дозволяє застосовувати його навіть за досить жорстких кліматичних умов. Таким чином було показано, що при застосуванні сумішевого палива з високим вмістом етанолу можливе використання етанолу-ректифікату.

Таким чином, результати експериментальних досліджень, наведені у розділі 4, виявили, що за наявності у сумішевому паливі Е-85 нановуглецевих кластерів CNOs-Br_n спостерігається:

- незвичайний факт підвищення тиску насичених парів (ТНП). Встановлено екстремально залежність ТНП від часу витримки палива з вказаною присадкою;

- суттєве сповільнення корозійних процесів на міжфазній границі «сумішеве паливо – металеві частинки паливної апаратури», застосування кластерів CNOs-Br не потребує введення у паливо додаткових інгібіторів корозії;

- підвищення протизносних властивостей сумішевого палива, значення яких перевищують відповідні дані для звичайних нафтових палив.

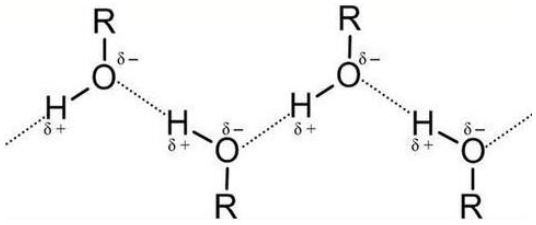
Проведені ґрунтовні дослідження експлуатаційних показників сумішевих палив Е-85 з добавкою CNOs-Br у порівнянні з вихідним сумішевим паливом Е-85 та нафтовим бензином А-95 показали суттєві переваги альтернативних палив за основними експлуатаційними параметрами: збільшення значення максимального крутного моменту, ефективного коефіцієнта корисної дії, зменшення питомої ефективної витрати палива та токсичних викидів.

РОЗДІЛ 5
КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ СТРУКТУРУВАННЯМ ЕТАНОЛЬНОГО РОЗЧИНУ КАРБОНОВИМИ СФЕРИЧНИМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЕТАНОЛВМІСНИХ БЕНЗИНІВ

Дослідження механізму дії наночастинок є складною задачею у зв'язку з різноманітною дією наночастинок на розчини (поліпшення одночасно протизношувальних, пускових та корозійних властивості палив та паливних сумішей). Вплив таких присадок на протизношувальні властивості паливно-мастильних матеріалів здебільшого пояснюється зміною механічних властивостей твердих металевих поверхонь контакту через хімічну взаємодію їх з молекулами присадки та створенням так званої проміжної (третьої) фази [4, 53, 150].

Сучасні уявлення про структуру речовин у рідкому стані виходять з твердження про існування у рідині різних ієрархічних структур, не характерних для газоподібного та твердого станів речовин. Багатоґранність властивостей рідин при близькій хімічній структурі їх молекул обумовлена здібністю молекул цих речовин до кооперативності, тобто когерентності взаємодії зі створенням асоціатів різних рівней. Подібні угрупування молекул у полярних рідинах (зокрема – воді, спиртах) виникають самотужки, а у неполярних – вимушено – під дією різних домішок (присадок). До таких просторово упорядкованих об'єктів у рідинах належать суцільний або локалізований у деяких об'ємах каркас водневих зв'язків, стабільні асоціати молекул та короткочасно існуючі угрупування молекул [151-153].

Особливістю етанольного палива як середовища, що містить до 85 % етанолу, є наявність міжмолекулярних водневих зв'язків між молекулами етанолу з утворенням асоціатів:



(R – вуглеводневий радикал, для етанолу – C_2H_5). В поданій структурі водень несе частково позитивний заряд (δ+), а оксиген – частково негативний (δ-). Наявність водневих зв’язків впливає на хімічні (кислотно-лужні) та фізичні (температура кипіння та плавлення, леткість, в’язкість, розчинність, спектральні характеристики) властивості речовин. Хімічний зв'язок між атомом гідрогену і більш електровід’ємним атомом оксигену в молекулі спирту є досить полярним. Внесення у таку систему розчинної добавки (у нашому випадку – наночасток $CNOs–Br_n$ – змінює структуру середовища через наявність міжмолекулярної взаємодії останніх з розчинником.

Для пояснення змін фізико-хімічних властивостей та хіммотологічних характеристик оксигенатного палива, що мають місце при внесенні до його складу полішаруватих нанокарбованих бромованих кластерів $CNOs–Br_n$, розглянемо відповідну поведінку етанолу як модельної речовини.

Розчинення наночасток $CNOs–Br_n$ в етанольному середовищі супроводжується сольватацією доданих молекул молекулами спирту за участю різних за природою сил міжмолекулярної взаємодії. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять кулоновські сили взаємодії між електронами та ядрами молекул розчинника і розчиненої речовини. Для опису міжмолекулярної взаємодії між компонентами розбавлених розчинів припустиме загальне рівняння Ван-дер-Ваальса [154]:

$$E = - 1/r^6 \{2/3 \cdot \mu_1^2 \mu_2^2/kT + (\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1) + 3\alpha_1\alpha_2 \cdot I_1 I_2 / (I_1 + I_2)\} \quad (5.1),$$

де E – енергія міжмолекулярної взаємодії розчинник (1) – розчинена речовина (2);

r – відстань між центрами молекул, що взаємодіють;

μ_1 та μ_2 – дипольні моменти,

α_1та α_2 – поляризованості,

I_1 та I_2 –потенціали іонізації молекул розчинника і розчиненої речовини, відповідно.

Рівняння (5.1) включає електростатичні (орієнтаційні – перший член), поляризаційні (індукційні – другий член) та дисперсійні (третій член) сили міжмолекулярної взаємодії.

Сили електростатичної взаємодії відіграють основну роль в утворенні первинної сольватної оболонки, яка складається з молекул розчинника, міцно пов’язаних з молекулою розчиненої речовини [155, 156]. Аналогічний підхід правомочний у випадку розчинення наночасток. Уявлення про електростатичну взаємодію етанолу з бромованими полішаруватими вуглецевими нанокластерами дає схема рис. 5.1.

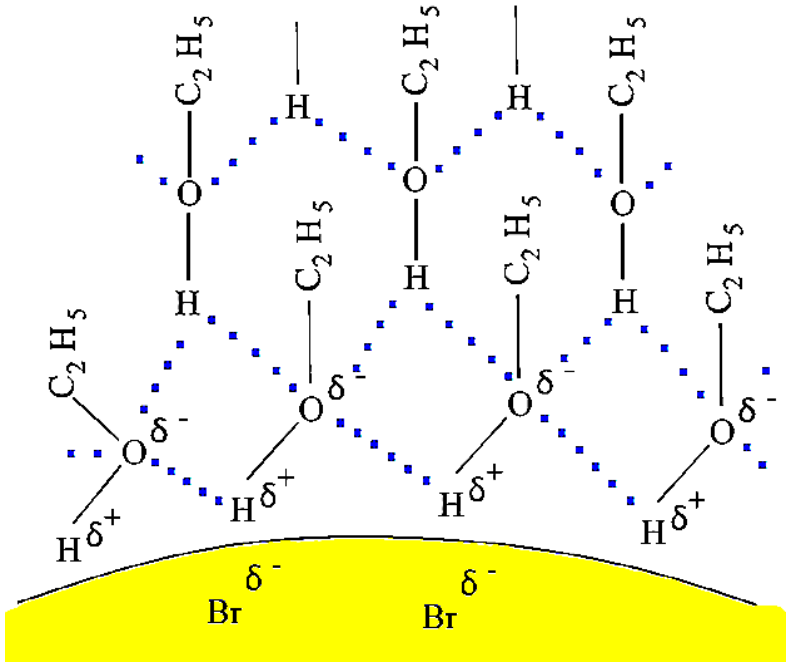


Рис.5.1. Орієнтаційне упорядкування молекул етанолу під дією бромованих сфероїдальних карбонових кластерів.

Утворення аналогічних структур спостерігалось при дослідженні властивостей гідратованих фулеренів C_{60} [157].

Під дією розчинника зв'язок C-Br наночасток поляризується з утворенням диполів, які, в свою чергу, поляризують молекули субстрата.

Вторинна сольватна оболонка утворюється за рахунок електростатичної взаємодії первинно сольватованої наночастки з молекулами розчинника з утворенням об’ємного супрамолекулярного кластеру – домену. Сольватація розчинених наночасток супроводжується зміною електронної будови обох речовин, що вступили в контакт. Наприклад, в роботі [158] зазначається, що властивості шару прикордонної води, що формується біля гідрофільних поверхонь, який має товщину в десятки і сотні мікрон, настільки відмінні від об'ємної води, що його можна вважати особливою агрегатною фазою води, незвичайні властивості якої пояснюються рухливим станом електронів у цій фазі. Відповідні зміни властивостей етанолу мають місце у вторинній сольватній оболонці, що формується навколо нанокластеру $CNOs–Br_n$. Схему утвореного в етанолі супрамолекулярного домену можна представити як:

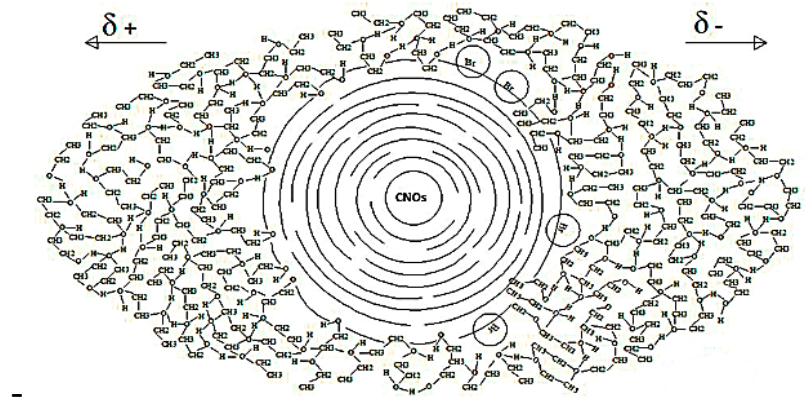


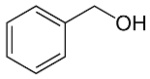
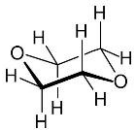
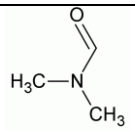
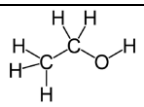
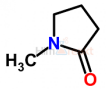
Рис.5.2. Схема утворення домену (сольватованого супрамолекулярного кластеру) при розчиненні наночасток $CNOs–Br_n$ в етанолі.

Розмір сольватованого бромованого нанокарбонового кластеру (домену) в етанолі, а також в деяких інших розчинниках, які відрізняються за хімічною структурою, значенням дипольних моментів та діелектричної проникності, було оцінено нами методом динамічного когерентного розсіювання лазерного світла (табл. 5.1). Експериментально було визначено область когерентного розсіювання, яка відповідає розміру структурних угрупувань у відповідному розчиннику. Як свідчать наведені в табл. 5.1 дані, розмір доменів, що утворюються при сольватації наночасток $CNOs–Br_n$, в досліджуваних

розчинниках різний і змінюється від 21 до 1000 нм. Для етанолу цей розмір становить ~ 400 нм, що значно перевищує розмір індивідуальних часток добавки (5 – 40 нм) [148].

Таблиця 5.1

Розміри домену з сольватованих нанокарбонових кластерів $CNOs–Br_n$ в різних середовищах і фізико-хімічні властивості відповідних розчинників

N з/п	Розчинник	Хімічна формула розчинника	Структурна формула розчинника	Розмір домену, нм (експеримент)	Дипольний момент, μ, D	Діелектрична проникність, ε, відн. од.	Акцепторне число[156], відн.од.
1	Бензиловий спирт	$C_6H_5CH_2$-OH		21	1,71[156]	13,5[159]	
2	Діоксан	O-C_4H_8-O		28	0[159] (0,4[156])	2,2[159]	10,8
3	N,N-диметилформамід	$(CH_3)_2$-NCOH		220	3,8[156]	36,7[156]	16
4	Етанол	C_2H_5OH		400	1,68[159] 1,7[156]	25,2[159] 24,3[156]	37,9
5	N-метил-2-пірролідон	C_5H_9NO		950	4,06[160]	34,9[160]	

Як відомо [161], зі зниженням діелектричної сталої ε середовища зростає асоціація молекул розчиненої речовини. Серед наведених в таблиці розчинників найменше ε мають діоксан та бензиловий спирт. Ймовірно, саме асоціацією наночасток в цих середовищах, а, крім того, особливостями конфігурації молекул цих розчинників, які ускладнюють міжмолекулярну взаємодію з нанокластерами, пояснюються низькі значення розміру доменів,

отримані в їх середовищі. Чіткої залежності між розміром домену, що утворюється при розчиненні наночасток $CNOs–Br_n$, діелектричною проникністю та дипольним моментом як основними фізичними характеристиками розчинника не спостерігається. Втім, за даними, наведеними в табл. 5.1, в ряду: діоксан – диметилформамід – етанол з об'ємом домену добре корелює акцепторне число розчинника: його значення зростає в тому ж напрямку, в якому зростає і розмір домену $CNOs–Br_n$ – розчинник. Ця залежність наводить на думку, що в утворенні доменів не виключена також участь донорно-акцепторних сил взаємодії, де наночастка виконує функції донора електронів, а молекули розчинника – акцептора. В цьому випадку показово, що молекули розчинників з підвищеною електронною щільністю (бензиловий спирт, діоксан) які є добрими донорами електронів, блокують утворення стійких зв'язків з наночасткою $CNOs–Br_n$.

Розмір утворюваних в розчині доменів залежить не лише від хімічної природи розчинника, але і від структури і властивостей замісника в нанокарбоновому кластері. Зокрема, дослідження етанольних розчинів модифікованих нанокарбонових кластерів методом електронної та атомно-силової мікроскопії показало, що найменші за розміром домени утворюються в етанольних розчинах окиснених нанокарбонових кластерів (~ 75 нм), більші – в розчинах хлорованих (~ 90 нм) і найбільші – в розчинах бромованих наночасток (~ 400 нм), (табл. 5.2). Отримані результати корелюють зі значеннями дипольного моменту зв'язку Ar-X (Ar – ароматичне кільце, X – замісник), радіусу замісника та його електронної поляризованості (здатності зовнішньої електронної хмари іона або атома піддаватися деформації) (табл. 5.2):

Таблиця 5.2

Вплив замісника в структурі нанокарбонового кластеру на розмір домену, що утворюється в етанольному середовищі (концентрація добавки: 0, 01 %, мас.)

Замісник	Розмір домену, нм, в етанолі	Значення дипольного моменту C_6H_5 – X, μ D [115]	Значення електронної поляризованості іона, A [115]	Радіус іона, A [115]
OH^-	~ 75	1,40	2,04	1,36 (для O^{-2})
Cl^-	~ 90	1,69	2,96	1,81
Br^-	~ 400	1,77	4,16	1,96

Зі зростанням дипольного моменту і радіусу замісника збільшується здатність електронної системи молекул модифікованих наночасток до деформації, тобто збільшується поляризованість відповідних структур. Зі зростанням поляризованості молекул, у відповідності з рівнянням 5.1, зростає здатність до утворення структурних доменів наночастка – етанол, об'єм яких зростає зі зміною замісника в ряду: $OH^{-1}(O^{2-})$ – Cl^- - Br^-. Наявність кореляції отриманих експериментальних результатів з фізико-хімічними параметрами, наведеними в табл.5.2, свідчить на користь превалюючої ролі сил Ван-дер-Ваальса – орієнтаційних, індукційних, дисперсійних – в утворенні супрамолекулярних наноструктур – доменів – в етанолі.

Упорядкована структура доменів з орієнтацією вуглеводневих фрагментів молекул розчинника назовні, а протонів молекули етанолу – до центроутворюючих нанокарбонових часток – істотно змінює фізико-хімічні і трибологічні характеристики субстрату.

Зокрема, структурування середовища в присутності наночасток CNOs–Br_n впливає на значення його діелектричної проникності ε (рис. 5.3). Зміну діелектричної проникності розчину можна експериментально непрямо оцінити, вимірюючи значення електроємності плоского конденсатора C, між обкладинками якого розміщено досліджуваний розчин. За рівнянням[162]:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 S / d \qquad (5.2),$$

де ε – діелектрична проникність середовища між обкладками конденсатора;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

S – величина площі поверхні пластини конденсатора (меншої, якщо протилежні пластини нерівні);

d – відстань між пластинами.

Отримані нами експериментальні дані показали наявність немонотонної залежності C від масової концентрації наночасток в етанолі в діапазоні 0,001- 0,011 % (рис. 5.3).

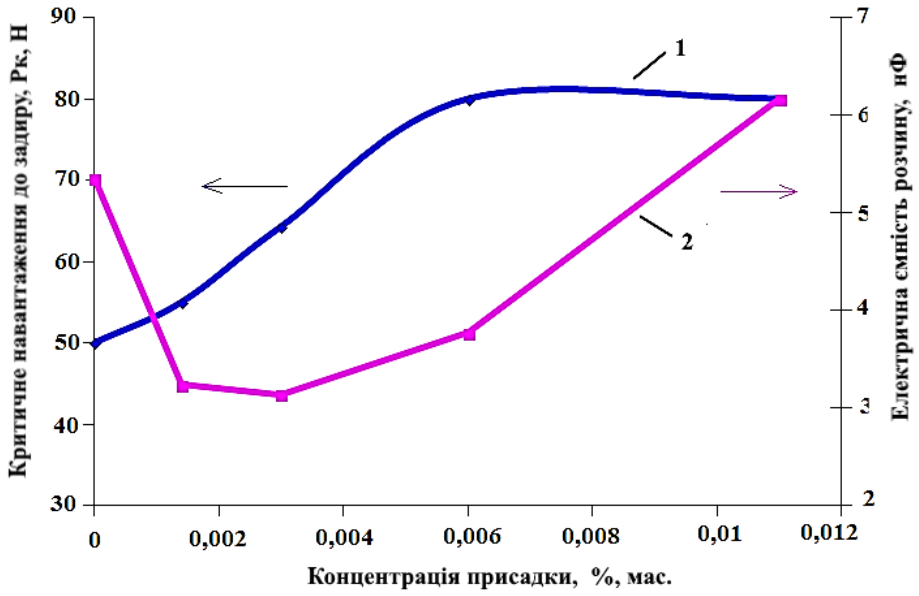


Рис. 5.3. Концентраційна зміна критичного навантаження розчину до задиру (*крива 1*) і електричної ємності конденсатора з етанольним розчином карбонових наночасток між обкладинками (*крива 2*).

Додавання до етанолу наночасток супроводжується зменшенням електричної ємності конденсатора з етанольним розчином між обкладинками

в інтервалі концентрацій наноприсадки CNOs–Br_n 0,001 – 0,006%, що свідчить про існування оптимального розміру домена при даній концентрації присадки.

Під впливом низьких концентрацій карбонових нанокластерів спостерігається зростання значення критичного навантаження етанольного розчину до задиру, яке досягає сталої величини за концентрації CNOs–Br_n 0,006 % і з подальшим зростанням останньої до 0,011 % ці значення не змінюються (рис. 5.3).

Концентраційна залежність показника заломлення (***n***) етанольних розчинів в тому ж діапазоні концентрацій нанокарбонових кластерів CNOs–Br_n має екстремальний характер (рис. 5.4). З поступовим зростанням зон локального упорядкування молекул рідини навколо наночасток зі зміною концентрації CNOs–Br_n від 0 до 0,0001% значення показника заломлення зростають. Плато на графіку (0,001 – 0,01 % добавки) - зона граничної розчинності окремих наночасток в рідкій фазі, коли весь об’єм рідини заповнюється упорядкованими доменними структурами. При концентрації добавки понад 0,01 %, мас. окремі наночастки починають об’єднуватись в асоціати, які суттєво не впливають на характеристики рідкого середовища та здатні висаджуватись з розчину.

Рис.5.4. Залежність показника заломлення розчину CNOs – Br_n в етанолі від концентрації карбонових нанокластерів

Наведені вище закономірності стосуються етанольних розчинів нанокарбонових часток. Оскільки етанол, як згадувалось вище, є основним компонентом досліджуваного палива Е-85* (85 % етанолу, 15 % бензину А-95, нанодобавка), отримані закономірності можна віднести і до самого оксигенатного палива.

Зважаючи на дані, наведені на рис.5.3, 5.4, можна зробити висновок, що при внесенні нанокластерів у етанольне паливо слід працювати в області робочих концентрацій 0,001- 0,01 мас.%) CNOs – Br_n, де ще не відбувається утворення асоціатів.

Внаслідок локального орієнтаційного упорядкування молекул етанолу навколо карбонових наночастинок зі спрямуванням вуглеводневих замісників назовні (рис. 5.2) полегшується гомогенізація сумішевого палива, ступінь випаровування легколетких вуглеводневих компонентів і зростає теплота випаровування найменш леткого компоненту оксигенатного палива – етанолу – внаслідок того, що його молекули приймають участь в доменоутворенні. Підвищення тиску насичених парів забезпечує поліпшення пускових властивостей та кращу повноту згоряння сумішевого етанольного палива.

Гідрофобізація сумішевого палива, про що свідчить зменшення діелектричної проникності за низьких концентрацій добавки (рис. 5.3), покращує його протизношувальні (критичне навантаження структурованого розчину до задиру зменшується) та антикорозійні властивості (розділ 4, рис. 4.3).

Таким чином, на основі аналізу поданих в розд. 5 результатів досліджень можна констатувати, що поліпшення фізико-хімічних, та хіммотологічних властивостей етанольного палива Е-85 при додаванні до нього 0,001 – 0,01 %, мас. полішаруватих нанокарбонових кластерів CNOs – Br_n пояснюється орієнтаційним впорядкування молекул середовища навколо наночастинок за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса) розчинник – розчинена речовина з утворенням супрамолекулярних комплексів – доменів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне науково-приладне завдання, що характеризується науковою новизною та має практичне значення і полягає у розробленні нового альтернативного високоефективного моторного палива – сумішевого бензину на основі етанолу, який за рахунок введення низьких концентрацій (10^{-3} – 10^{-2} %, мас.) сфероїдальних карбонових нанокластерів має покращені експлуатаційні та екологічні властивості.

1. Показано, що в етанольному паливі, що містить сфероїдальні карбонові наночастинки, утворюються домени внаслідок орієнтаційного упорядкування молекул середовища навколо поляризованих наночастинок присадки. Експериментально встановлено розмір таких доменів (100 – 1000 нм) і доведено, що структурування рідини сприяє зміні фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик етанольних палив.

2. Інструментальними фізико-хімічними дослідженнями вивчено будову та розміри синтезованих карбонових матеріалів. Установлено, що вони являють собою наночастинки розмірами 6 – 100 нм, які містять цибулеподібні (*carbon onion*) кластери CNO_s–Br_n сферичної форми.

3. Уперше виявлено, що додавання до сумішевого етанольного палива нанокарбонових кластерів CNO_s–Br_n суттєво підвищує тиск насичених парів, що покращує пускові характеристики палива. Знайдене явище пояснюється зниженням парціального тиску полярних структуроутворювальних компонентів палива (етанол) з відповідним зростанням парціального тиску неполярних компонентів (н-пентан), що не беруть участі у формуванні доменів.

4. Встановлено зниження корозійної активності металів за наявності у складі етанольного палива присадок бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок. Застосування запропонованих присадок у складі палива гальмує корозію металів, тому такі палива можна використовувати без додаткових інгібіторів корозії.

5. Досліджено вплив нанокарбонових присадок на трибологічні властивості етанольних моторних палив. Виявлено, що присутність присадки в паливі сприяє підвищенню його несучої здатності у півтора рази порівняно з базовим паливом з відповідним зменшенням пошкодження металевої поверхні пар тертя. Це пояснюється структуруванням рідкого середовища під дією наночастинок.

6. У результаті порівняльних ходових випробувань встановлено, що надлишкові витрати структурованого сумішевого палива Е-85* з додаванням нанокарбонових матеріалів CNO_s–Br_n на 20% менші, ніж базового етанольного палива Е–85 під час роботи двигуна в однакових умовах.

7. Стендовими випробуваннями на автомобільному двигуні МеМЗ–307.1 досліджено експлуатаційні та екологічні показники сумішевого палива Е–85 із бромованими сфероїдальними карбоновими нанокластерами порівняно з бензином А–95. Встановлено, що для розроблених композицій значення максимального крутного моменту двигуна збільшується на 4 %, значення ефективного коефіцієнта корисної дії – на 20 %, а показник питомої ефективної витрати теплоти зменшується на 17 %. Під час роботи двигуна на розробленому паливі зменшуються: кількість викидів монооксиду вуглецю у п’ять разів, викидів незгорілих вуглеводнів – удвічі, викидів оксидів азоту – в 10 разів порівняно з роботою на товарному автомобільному бензині А–95.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Thangavelu S.K. Review on bioethanol as alternative fuel forspark ignition engines / S. K. Thangavelu, A. S. Ahmed, F. N. Ani. // Renew Sustain Energy Rev. – 2016. – №56. – С. 820–835.

2. Larsen U. Ethanol as a fuel for road transportation / U. Larsen, T. Johansen, J. Schramm., 2009. – 115 с. – (Main report).

3. Гайдай О.О. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів / О.О. Гайдай, В.С. Пилявський, Є.В. Полункін. // Наукоємні технології. – 2016. – №1. – С.3-8.

4. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник. / А.М. Данилов., 2010. – 368 с. – (3-е изд., доп.).

5. Алифатические спирты - антидетонационные добавки к бензинам / В.П. Баранник, В.В. Макаров, А.А. Петрыкин, А.В. Шамонина. // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №6. – С. 22–23.

6. Application of nanoparticles in biofuels: An overview. / [P.T. Sekoai, C.N. Moro Ouma, S.P. du Preez та ін.]. // Fuel. – 2019. – №237. – С. 380–397; https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.030

7. Elliott D.C. Biomass, Chemicals from / D.C. Elliott // The Encyclopedia of Energy. – 2004. – №1. – С. 163–174.

8. OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2018-2027. Chapter 9. Biofuels / OECD/FAO 2018. – P. 191-206; http://www.agri-outlook.org/commodities/Agricultural-Outlook-2018-Biofuels.pdf

9. BP Energy outlook: 2018 edition. – 2018. – 125 p.

10. Капустин В.М. Проблемы повышения качества российских бензинов / В.М. Капустин. // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №2. – С. 13–15.

11. Спирты как добавки к бензинам / [В.В. Макаров, А.А. Петрыкин, В.Е. Емельянов та ін.]. // Автомоб. пром-сть. – 2005. – №8. – С. 22–23.

12. Гайдай О.О. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів / О.О. Гайдай, В.С. Пилявський,, Є.В. Полункін. // Наукоємні технології. – 2016. – №1. – С. 3–8.

13. Бойко П. Спиртова галузь: є перспективи розвитку / П. Бойко. // Харчова і переробна промисловість. – 2001. – №6. – С. 22–24.

14. Agarwal A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines / A. K. Agarwal. // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. – №33. – С. 233–271.

15. Gasoline/alcohol blends: exhaust emission, performance and Burn-rate in multi-valve production engine / [A.B. Taylor, D.P. Mocan, A.J. Bell та ін.]. // SAE paper no. 961988. – 1996.

16. Антидетонационная эффективность многокомпонентных кислородсодержащих композиций / [С.А. Карпов, Л.Х. Кунашев, В.М. Капустин та ін.]. // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №6. – С. 25–28.

17. Knock resistance and fine particle emissions for several biomass-derived oxygenates in a direct-injection spark-ignition engine / [M.A. Ratcliff, J. Burton, P. Sindler та ін.]. // SAE Int. J. Fuels Lubr. – 2016. – №9; https://doi.org/10.4271/2016-01-0705 (2016-01–0705)

18. Kapusuz M. Research of performance on a spark ignition engine fueled by alcohol–gasoline blends using artificial neural networks / M. Kapusuz, H. Ozcan, J. Yamin. // Appl Thermal Eng. – 2015. – №91. – С. 252–534.

19. Карпов С.А. Качество автомобильных бензинов в свете современных эксплуатационных требований / С.А. Карпов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – №8. – С. 16–19.

20. Qnodfried H. New Energy Conservative Technology Process. / H. Qnodfried, J. Bandel. – Berlin, 1981. – 134 с.

21. Leveraging the benefits of ethanol in advanced engine-fuel systems / [K. Morganti, M. Almansour, A. Khan та ін.]. // Energy Conversion and

Management. – 2018. – №157. – С. 480–497. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.086

22. Barakat Y. Fuel consumption of gasoline ethanol blends at different engine rotational speeds / Y. Barakat, E. N. Awad, V. Ibrahim. // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – №25. – С. 309–315. doi:10.1016/j.ejpe.2015.07.019

23. Elfasakhany A. Alcohols as Fuels in Spark Ignition Engines:Second Blended Generation / A. Elfasakhany. – Bahnhofstrabe, Deutschland, Germany: Lambert Academic Publishing. – 2017. ISBN: 978-3-659-97691-9.;

24. Гутаревич Ю.Ф. Теоретичне дослідження екологічних показників та паливної економічності автомобільних двигунів при використанні сумішевого бензину / Ю.Ф. Гутаревич, В.С. Устименко. // Вісник НТУ. – 2002. – №7. – С. 64–68.

25. Емельянов В.Е. Этанолсодержащее топливо / В.Е. Емельянов, В.В. Макаров. // Мир нефтепродуктов. – 2006. – №1. – С. 40.

26. Ferris A.M. Methodology for the experimental measurement of vapor-liquid equilibrium distillation curves using a modified ASTM D86 setup / A.M. Ferris, D.A. Rothamer. // Fuel. – 2016. – №182. – С. 467–479. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.099

27. Гутаревич Ю.Ф. Етиловий спирт як моторне паливо / Ю.Ф. Гутаревич, А.Г. Говорун, А.О. Корпач, О.А. Сябро // Автошляховик України. – 1999. – №1. – С. 7–10.

28. Energy factors for flexible fuel engines and vehicles operating with gasoline-ethanol blends / [T. Noce, R.R. Silva, R. Morais та ін.]. // Transportation Research Part D. – 2018. – №65. – P. 368–374. https://doi.org/10.1016/j.trd.2018.09.002

29. Elfasakhany A. Exhaust emissions and performance of ternary iso-butanol–bio-methanol–gasoline and n-butanol–bio-ethanol–gasoline fuel blends in spark-ignition engines: assessment and comparison / Ashraf Elfasakhany. // Energy. – 2018. doi: 10.1016/j.energy.2018.05.120

30. From actual ethanol contents in gasoline to mid-blends and E-85 in conventional technology vehicles. Emission control issues and consequences. / [I. Schifter, U. González, L. Díaz та ін.]. // Fuel. – 2018. – №219. – P. 239–247. doi:10.1016/j.fuel.2018.01.118

31. Заиграев Л.С. Влияние элементарного состава топлива на образование оксидов азота при сгорании [Електронний ресурс] / Л.С. Заиграев // Электронный архив ВНУ им. В.Даля – Режим доступу до ресурсу: http://www.readera.org/article/vlyejanyee-ehlementarnoho-sostava-toplyeva-na-obrazovanyee-oksyedov-azota-prye-10151803.html.

32. Емельянов В.Е. Улицам – воздух без свинца / В.Е. Емельянов. – Москва: «Нефть России», 1996. – 95 с.

33. Ghadikolaei M.A. Effect of alcohol blend and fumigation on regulated and unregulated emissions of IC engines—A review / M.A. Ghadikolaei. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – №57. – P. 1440–1495. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.128

34. Горелик Д.О. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения / Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько. – Москва: Издательство стандартов, 1992. – 112 с.

35. Мітков Б.В. Альтернативні палива для транспортних засобів / Б.В. Мітков, В.Б. Мітков, О.В. Шульга // Науковий вісник ТДАТУ. – 2011. – №1. – С. 144–152.

36. Experimental investigation of performance improving and emissions reducing in a two stroke SI engine by using ethanol additives / M. Ghazikhani, M. Hatami, B. Safari, D. Ganji // Propulsion and Power Research. – 2013. – 2. – P. 276–283.

37. Pavlovic J. CO_2 emissions and energy demands of vehicles tested under the NEDC and the new WLTP type approval test procedures / J. Pavlovic, A. Marotta, B. Ciuffo // Appl. Energy. – 2016. – 177. – P. 661–670.

38. Levander T. The relative contributions to the greenhouse effect from the use of different fuels / T. Levander // Atmos Environ. – 1990. – 24. – P. 2707-2714.

39. Elfasakhany A. The effects of ethanol–gasoline blends on performance and exhaust emission characteristics of spark ignition engines / A. Elfasakhany // Int J of Automotive Eng. – 2014. – 4. – P. 608–620.

40. Elfasakhany A. Investigations on performance and pollutant emissions of spark-ignition engines fueled with n-butanol–, iso-butanol–, ethanol–, methanol–, and acetone–gasoline blends: a comparative study / A. Elfasakhany. // Renewable & Sustainable Energy Reviews. – 2017. – №71. – С. 404–413.

41. Kim S. Life cycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: bio-ethanol and biodiesel / S. Kim, B.E. Dale. // Biomass Bioenergy. – 2005. – №29. – С. 426–439.

42. Бош Р. Системы управления бензиновыми двигателями / Р. Бош. – М.: За рулем. – 2005. – 432 с.

43. Данилов А.М. Введение в химмотологию / А.М. Данилов. – М.: Техника. – 2003. – 464 с.

44. Meng L. Ethanol in Automotive Applications / L. Meng. // Ethanol. – 2019. – С. 289–303. doi:10.1016/b978-0-12-811458-2.00011-0

45. ДСТУ 4063-2001 «Бензини автомобільні. Технічні умови»

46. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови»

47. Measured and predicted vapor liquid equilibrium of ethanol-gasoline fuels: the influence of azeoptrope interactions on aromatic species enrichment and particulate matter formation in spark ignition engines / [S. Burke, M. Ratcliff, R. McCormick та ін.]. // SAE Tech. Pap. Ser. – 2018. https://doi.org/10.4271/2018-01-0361

48. Vapor pressures of alcohol–gasoline blends / V.F. Andersen, J.E. Andersen, T.J. Wallington, O.J. Nielsen. // Energy & Fuels. – 2010. – №24. – С. 3647–3654.

49. Школьников В.М. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Справочник / В.М. Школьникова. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.

50. Оценка эффективности ингибиторов коррозии в автомобильных бензинах / И.В. Клокова, Т.А. Климова, В.Е. Емельянов, И.Ф. Крылов // ХТТМ. – 2005. – №4. – С. 49–50.

51. Hardenberg H.O. Ignition quality determination problems with alternative fuels for compression ignition engines / H.O. Hardenberg, E.R. Ehnert // SAE paper no. 811212. – 1981.

52. Шевченко Е. Б. Спиртово-углеводородные топлива и снижение их коррозионной агрессивности / Е. Б. Шевченко // Вопросы химии и химический технологии. – 2009. – №2. – С. 83–85.

53. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е изд. / А.М. Кулиев. – Л.: Химия. – 1985. – 312 с.

54. EN590:2004 Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods. European committee for standardization. – 2009. – 12.

55. Карпенко Г.В. Влияние поверхностно-акт ивной среды на процессы деформации металлов / Г.В. Карпенко, В.И. Лихтман, П.А. Ребиндер. – М.: Изд-во Академии Наук СССР. – 1954. – 206 с.

56. Пилявский В.С. Повышение ресурса автомобильных двигателей / В.С. Пилявский, Г.А. Ковтун – К.: ИБОНХ НАН Украины. – 2007. – 121с.

57. Повышение несущей способности этанола как компонента альтернативного моторного топлива: эксперимент и молекулярное моделирование / [Е. А Божко, С. А Есилевский, Е. К Чернявский,] // Доповіді НАН України. - Видавничий дім" Академперіодика" НАН України. – 2016. – с.79-86; https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.02.079

58. Гуреев А.А. Автомобильные бензины. Свойства и применение / А.А. Гуреев, В.С. Азев. – Москва: Нефть и газ. – 1996. – 444 с.

59. Смазочные свойства масляных СОТС, содержащих в своем составе трибологически активные присадки / Г.Н. Кузьмина, А.Г. Наумов,

О.П. Паренаго, А.В. Паутов // Трение и износ. – 2015. – Т. 36. - № 4. – С. 409–414.

60. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин. Свойства, ассортимент, применение / В.Е. Емельянов. – М.: ООО «Издательство Астрель»; ООО «Издательство АСТ». – 2003. – 79 с.

61. Онойченко С.Н. Пути стабилизации бензино-этанольных топлив / С.Н. Онойченко, В.Е. Емельянов, И.А. Антипов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – №2. – С. 13–15.

62. Near-azeotropic volatility behavior of hydrous and anhydrous ethanol gasoline mixtures and impact on droplet evaporation dynamics / [B. Abdollahipoor, S.A. Shirazi, K.F. Reardon, et al.] // Fuel Processing Technology. – 2018. – 181. – 166–174, https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.019

63. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение // А.А. Абрамзон. – Л.: Химия. – 1975. – 248с.

64. Капустин В.М. Оксигенаты в автомобильных бензинах / В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царев. – М.: КолосС. – 2011. – 336 с.

65. Impact of changing combustion chamber geometry on emissions, and combustion characteristics of a single cylinder SI (spark ignition) engine fueled with ethanol/gasoline blends / [Ahmad O. Hasan, Hani Al-Rawashdeh, Ala'a H. Al-Muhtase, et al.] // Fuel. – 2018. – 231. – P. 197–203 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.045

66. Мараховський В.П. Показники роботи автомобільного двигуна на бензоетанолі різного складу / В.П. Мараховський, А.М. Авраменко // Авт. тр-т; сб.н. тр. ХНАДУ. – 2013. – Вып. 32. – С. 29-35.

67. Mykhailiv O. Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications / O. Mykhailiv, H. Zubyk, M.E. Plonska-Brzezinska. // Inorganica Chimica Acta. – 2017. – 468. – P. 49–66. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.021

68. Авдєєва Л.Ю. Оптимізація тепломасообмінних процесів одержання наноструктур / Л.Ю. Авдєєва // Наука та інновації. – 2010. – Т.6. - №4. – С. 13-17.

69. Eliassi F. Production of Single-Walled Carbon Nanotubes / F. Eliassi, M.H. Eikani, G.A. Mansoori // In: Proceed. 1st Conf. Nanotechnology. – The Next Industrial Revolution. – 2002. – V.2. – P. 160.

70. Modelling and Mechanics of Carbon-based Nanostructured Materials. 1st Edition / Duangkamon Baowan, Barry Cox, Tamsyn Hilder, James Hill, Ngamta Thamwattana // William Andrew. – 2017. – 386. – P. 386.

71. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation / D. Ugarte // Nature. – 1992. – V. 359. – P. 707–709.

72. Controllable electromagnetic response of onion-like carbon based materials / [Kuznetsov V., Moseenkov S., Ischenko A. at al.] // Phys. Stat. Sol. – 2008. – V. 245. – P. 2051–2055.

73. McDonough J.K. Carbon onions: synthesis and electrochemical applications / J.K. McDonough, Yu. Gogotsi // Interface. – 2013. – V. 2, N 3 – P. 61–67.

74. Bartelmess J. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications / J. Bartelmess, S. Giordani // Beilstein J. Nanotechnol. – 2014. – 5. – P. 1980-1998. doi:10.3762/bjnano.5.207

75. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces / [Wepasnick K.A., Smith B.A., Bitter J.L. at al.] // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – V. 396. – P. 1003–1014.

76. Danilenko V.V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis / V.V. Danilenko // Phys Solid State. – 2004. – V. 46, N 4. – P. 595–599.

77. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / [V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko at al.] // Chem. Phys Lett. – 1994. – V. 222, N 4. – P. 343–347.

78. Hirata A. Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles / A. Hirata, M. Igarashi, T. Kaito // Tribol. Int. – 2004. – V. 37, N 11–12. – P. 899–905.

79. Synthesis of hollow carbon nano-onions and their use for electrochemical hydrogen storage / [Ch. Zhang, J. Li, E. Liu at al.] // Carbon. – 2012. – V. 50, N 10. – P. 3513–3521.

80. Зимина Т. Оксидные бакиболы / Т. Зимина // Наука и жизнь. – 2004. – № 9. – С. 34–36.

81. Delgado J.L. The nano-forms of carbon / J.L. Delgado, M.A. Herranz, N. Marti // J. Mater. Chem. – 2008. – N 18. – P. 1417–1426

82. Guiotoku M. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials / M. Guiotoku, C.R. Rambo, F.A. Hansel // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 2707–2709.

83. Evaluation of the Tribological behavior of Nano-Onions in Krytox 143AB / Street K.W., Marchetti M., Vander Wal R.L. Tomasek A. // J. Tribol. Lett. – 2004. – 16. – P. 143–149. doi:10.1023/B:TRIL.0000009724.01711.f4

84. Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: Ultradisperse diamond and onion carbon / [V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, E.M. Moroz] // Carbon. – 1994. – 32. – P. 873. http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90044-2

85. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design / [H. Li, X. He, Z.Kang, et.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V 49. – P. 4430-4434.

86. New Strategy for Synthesis and Functionalization of Carbon Nanoparticles / H. Jiang, F. Chen, M.G. Lagally, F.S. Denes. // Langmuir. – 2010. – 26 (3). – P. 1991–1995.

87. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence / Y-P. Sun, B. Zhou , Y. Lin , W. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – 128 (24). – P. 7756–7757.

88. One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots in Noncoordinating Solvents / [F. Wang, S. Pang, L. Wang, et.] // Chem. Mater. – 2010. – 22 (16). – P. 4528–4530.

89. Данилов А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006-2010 гг. / А.М. Данилов // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – №6. – С. 41-51.

90. Пат. 23255 U, МПК C10N 10/00. Фуллерен C_{60} – антиокислительная присадка для смазочных масел [Текст]. Ковтун Г.А., Плужников В.А., Жила Р.С., и др. – заяв. U200700968, опубл. 10.05.2007, Бюл. №6, 5с.

91. Гинзбург Б.М. Влияние фуллеренсодержащих добавок к фторопластам на их несущую способность при трении / Б.М. Гинзбург, Д.Г. Точильников // Журн. технич. физики. 2001. – Т.71. – Вып. 2. – С. 120-124

92. Заславский Ю.С. Механизм действия противоизносных присадок к маслам / Ю.С. Заславский, Р.Н. Заславский. М.: Химия. – 1978. – 224 с.

93. Мансури Г. Али. Принципы нанотехнологии. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне / Г. Али Мансури. Пер. с англ. А.С. Пак. М.: Научный мир. – 2008. – 320 С.

94. Елецкий А.В. Фуллерены / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физ. наук. 1993, 163 (2), 33 – 60; DOI: 10.3367/UFNr.0163.199302b.0033

95. Gupta B.K. Fullerene particles as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear / B.K. Gupta, B. Bhushan // Lubr. Eng. – 1994. – Vol. 50. – P. 524–528.

96. Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов / [Е.В. Полункин, Т.М. Каменева, В.С. Пилявский, и др.] // Катализ и нефтехимия, 2012. - №20. – с. 70-74

97. Пат. 113323 Україна, МПК (2016.01) B82B 3/00, C01B 31/00, B82B 3/00 (2006.01), H05H 1/38 (2006.01). Богуславський Л.З., Вінниченко

Д.В., Назарова Н.С. *Установка для одержання вуглецевих наноматеріалів.* Опубл. 10.01.17, Бюл. №1. 6с.

98. Кускова Н.И. Электрофизические свойства углеродных наноматериалов / Н.И. Кускова, А.Д. Рудь, С.В. Петриченко, и др.] // Вісник НТУ«ХПІ». Серія: Техніка та електрофізика високих напруг. – Х.: НТУ«ХПІ». – 2016. − №36 (1208). − С. 52-57.

99. Kornienko N.E. Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application / N.E. Kornienko, A.P. Naumenko. – 2015. – P. 103–145.

100. Синтез наноуглерода высокочастотным разрядно-импульсным методом / [Л.З. Богуславский, Н.С. Назарова, Д.В. Винниченко, и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – т. 10(1). – с. 159–167.

101. Управление процессом электроразрядного синтеза наноуглерода из газообразных углеводородов на металлических поверхностях / [Л.З. Богуславский, Д.В. Винниченко, Н.С. Назарова и др.] // Электронная обработка материалов. – 2018. – 54 (3). – 1-6. https://doi.org/10.5281/zenodo.1297927

102. Onion-like carbon films endow macro-scale superlubricity / [Zh. Gong, Ch. Bai, L. Qiang, et al.] // Diamond & Related Materials. – 2018. – 87. – P. 172-176. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.06.004

103. Application of onion-like carbon to micro and nanotribology / N. Matsumoto, L. Joly-Pottuz, H. Kinoshita, N. Ohmae // Diamond and Related Materials. – 2007. – 16(4-7). – P. 1227–1230. doi:10.1016/j.diamond.2007.01.031

104. Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates / [Cabioc'h T., Thune E., Rivière J. P. et al.] // J. Appl. Phys. – 2002. – 91. – P. 1560–1567. https://doi.org/10.1063/1.1421222

105. PCT/US2005/036348. №WO2007001412 A2, James M Howe, Compositions and methods for large-scale production and uses of carbon nano-onions. Priority date 07.10.2004

106. Anti-wear and Friction Reducing Mechanisms of Carbon Nano-onions as Lubricant Additives / [Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N., et al.] // Tribol. Lett. – 2008. – 30. – P. 69–80. https://doi.org/10.1007/s11249-008-9316-3

107. [Yao Y., Wang X., Guo J., et.al.] Tribological property of onion-like fullerenes as lubricant additive / [Yao Y., Wang X., Guo J., et.al.] // Mater. Lett. – 2008. – P. 2524–2527. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.056

108. Diamond-derived carbon onions as lubricant additive / [Joly-Pottuz, L.; Matsumoto, N.; Kinoshita, H., et al.] // Tribology International. – 2008. – 41. – P. 69–78. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.05.001

109. Bucholz E.W. Molecular dynamics investigation of the lubrication mechanism of carbon nano-onions / E.W. Bucholz, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott. // Computational Materials Science. – 2012. – 54. – P. 91-96 https://doi.org/10.1016/j.commatsci/2011.09.036

110. Molecular dynamics investigation of the effect of copper nanoparticle on the solid contact between friction surfaces / [Ch. Hu, M. Bai, Jizu Lv, et al.]// Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 321. – P. 302-309.

111. Tribological properties of carbon nanotubes as lubricant additive in oil and water for a wheel–rail system / [J.A.C. Cornelio, P.A. Cuervo, L.M. Hoyos-Palacio, et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2016. – V.5. – 1. – P. 68-76 https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.10.006

112. Ivanov Nanodiamond-based nanolubricants for motor oils / M. Ivanov, O. Shenderova // Current opinion in solid state and material science. – 2017. – Vol. 21. – Iss. 1. – P. 17-24; https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.07.003

113. Криштал М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральній микроанализ. Серия: Мир физики и техники (ISBN 978-5-94836-200-7) / М. Криштал, И. Ясников, В. Полунин. – Техносфера. – 2008. – 208 С.

114. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / Борен К., Хафмен. – М.:Мир. – 1986. – 664 с.

115. Quantitative sizing of nano-microparticles with a tunable elastomeric pore sensor / [Vogel R., Willmott G., Kozak D. at al.] // Analytical Chemistry. – 2011. – V. 83, N 9. – P. 3499–350687.

116. ГОСТ Р ИСО 1817-2009 Резина. Определение стойкости к воздействию жидкостей – М.: Стандартинформ, 2011. – 20с.

117. ГОСТ 10362-76 Рукава резиновые напорныес нитяным усилением, неармированные. Технические условия. – М: ИПК Издательство стандартов, 2003. -19с.

118. ГОСТ 9490-75 Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине.

119. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

120. Стельмах А.У. Адгезионно-деформационные и динамические процессы в граничных слоях. Сообщение I. Закономерности процесса изнашивания при трении в условиях граничной смазки / А.У. Стельмах // Проблеми трибології. – Хмельницький: ХНУ. – 2012. –№1. – С. 106–112.

121. Стельмах А.У. Способ определения противоизносных и (или) антифрикционных свойств трибосистемы с одним линейным контактом постоянной протяженности и устройство для его осуществления / [Кияшко С.Н., Стельмах А.У., Костюник Р.Е. и др.] // Патент РФ на изобретение № 2279660. – 2006.

122. Способ дифференциально-фазовой профилометрии и/или профилографии и устройство для его реализации / Кияшко С.Н., Смирнов Е.Н., Стельмах А.У. и др.// Патент на изобретение №2001116525. – 2001.

123. Костюнік Р.Є. Оптимізація 3D конфігурації шорсткості робочих поверхонь деталей трибосистеми ковзання / Р.Є. Костюнік // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛНТУ. – 2011. - №34. – С.127 – 136.

124. Погребной С.Н. Таврия, Таврия Нова, Славута: руководство по эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту / С.Н. Погребной, А.А. Владимиров, С.Ю. Петров. – М.: Издательский Дом Третий Рим. – 2008. – 256 с.

125. GM-Daewoo Scan-100 сканер дилерский диагностический [Электронный ресурс] / MADIPRO. – 2009. – Режим доступа: http://www.madipro.ru/gm-daewoo-scan-100.html

126. ГОСТ 14846-81 Двигатели автомобильные. Методы стендовых испытаний

127. ДСТУ 4277:2004 Норми і методи вимірювань місту оксиду вуглею та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі / К, 2004, 6с.

128. ГОСТ 22576-90 Автотранспортные средства. Скоростные свойства. Методы испытаний. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 15с.;

129. ГОСТ 20306-90 Автотранспортные средства. Топливная экономичность. Методы испытаний. - М.: Издательство стандартов, 1991. – 34с.

130. Богуславский Л.З. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології / Л.З. Богуславский, Н.С. Назарова, Д.В. Винниченко. – 2012. – т.10. - №1. – с. 159-167.

131. Zhou J. Adsorption and manipulation of carbon onions on highly oriented pyrolytic graphite studied with atomic force microscopy / J. Zhou, Z. Shen, S. Hou // Appl. Surf. Sci. – 2007. – P. 253.

132. Nguyen Hoa Hong. Nano-sized Multifunctional Materials - 1st Edition. Synthesis, Properties and Applications / Nguyen Hoa Hong // Elsevier. – 2018. – P. 289/ (https://www.elsevier.com/books/nano-sized-multifunctional-materials/hoa-hong/978-0-12-813934-9)

133. Supergiant onion-like carbon fullerene exhibits an anomalous shell-index dependent melting instability as a consequence of the combined effects of size, confinement and surface anomalous thermal stability in supergiant onion-like

carbon fullerene / [H. Zhao, Q. Shi, Z. Han, et al.] // Carbon. – 2018. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.012

134. Пат. 67888 Україна, МПК C 10L 1/02, C 10L 11/14, C 10L 10/02. Моторне біоетанольне паливо [Текст] / О. О. Гайдай, С. О. Зубенко, Є. В. Полункін. - № u201109410; заявл. 27.07.2011; опубл. 12.03.2012, Бюл. № 5. – 6с.

135. Пат. 96251 Україна, МПК C10L 1/02; C10L 1/22; C10L 10/02. Біоетанольне моторне паливо [Текст] / О.О.Гайдай, Є.В. Полункін, С.О. Зубенко, та ін. - № a201102373; заявл. 28.02.2011; опубл. 10.10.2011, Бюл. №19, 6с.

136. Пат. 97762 Україна, МПК C10L 1/02; C10L 1/14; C10L 10/02. Паливна суміш для двигунів внутрішнього згоряння [Текст] / О.О.Гайдай, Є.В. Полункін, С.О. Зубенко, та ін. - №a201102350; заявл. 28.02.2011; опубл. 12.03.2012, Бюл. №5, 7с.

137. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Беллами Л. ИЛ. – М. – 1963.

138. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л.Беллами. изд. “Мир”. – М. – 1971.

139. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич – М. – 2012. – 55 с.

140. Preparation and functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions) / Rettenbacher A.S., Elliott B., Hudson J.S. at al.] // Chemistry. – 2005. – V. 12. – N2. – P. 376–387.

141. Функционализация углеродных наносфер кислородом и галогенами и изучение их свойств методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии / [Н. Е. Корниенко, А. Д. Рудь, К. А. Кирпач та ін.]. // КПІ ім. Ігоря Сікорського: Наноматеріали та нанотехнології. – 2016. – С. 391–394; [Електронний ресурс - http://ela.kpi.ua/handle/123456789/20397]

142. Reactivity differences between carbon nano onions (CNOs) prepared by different methods / [A. Palkar, F. Melin, C.M. Cardona, et al.] // Chem Asian J. – 2007. – P 625–633.

143. Solubilization of carbon nanoparticles, nanotubes, nano-onions, and nanodiamonds through covalent functionalization with sucrose / [Kuznetsov O.V, Pulikkathara M.X, Lobo R.F.M, et al.] // Russ Chem Bull. – 2010. – P. 1495–5.

144. Соколов А.В. Анализ газов. Ленинград, 1950. – 336 с.

145. Ледовських В.М. Хімія р-елементів: навч. Посібник / В. М. Ледовських, П. С. Борсук. – 2-е вид. доп. і перероб. – К.: НАУ, 2017. – 548с.

146. ГСТУ 320.00149943.015-2000 Бензини моторні сумішеві. Технічні умови. К.: Держстандарт України, 2000.

147. Трошин П.А., Трошина О.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф., Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине, Иваново, Иван. гос. ун-т, 2010

148. O. Haidai, V. Pilyavskiy, Ye. Shelud'ko, Ye. Polunkin. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters / EUREKA: Physics and Engineering, 2016. – N.6. – P. 3-10, doi: http://dx.doi.org/10.21303/2461-4262.2016.00213

149. O. Yegurnov, S. Boruk, I. Winkler, A. Stromenko, N. Troyanovska. New Technology for Efficient and Environment Friendly Treatment of Various Secondary Energy Resources // Inzynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society – 2016 – 1(37) – P. 69 – 74.

150. Современная трибология: итоги и перспективы. Под ред. Фролова К.В. - М.: Изд-во ЛКИ, 2008. - 480 с.

151. Цивадзе А.Ю., Абросимов В.К., Киселев М.Г. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. Издательство: ЛКИ, 2008.- 544 с .

152. Franks F. Water: A Matrix of Life, 2nd Edition / F. Franks. – London: Royal Society of Chemistry, 2000. – 238 p.

153. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды / В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, В.В. Маляренко // Химия и технология воды. – 2007. – т. 29. - №1. – С. 3-16.

154. К. Райхардт. Растворители и эффекты среды в органической химии. Москва, Мир, 1991, 763 с.; http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2477.html

155. Бокрис Д. Современные аспекты электрохимии / Д. Бокрис, Б. Конвей. М.: изд-во "Мир", 1967.512 с.;

156. Москва В.В. Растворители в органической химии // Соросовский образовательный журнал, 1999. - № 4. – с.44-50

157. Ширинкин С.В., Шапошников А.А., Волкова Т.О и др. Гидратированный фуллерен как інструмент для понимания роли особых структурних свойств водной среды живого организма для его нормального функционирования // Научные ведомости БелГУ: серия Естественные науки, 2012. - №9 (128). – Вып.19. – с.122-129

158. Surfaces and interfacial water: evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact/ Zheng J.M., Chin W.C., Khijniak E.Jr, Pollack G.H. // Adv. Colloid. Interface. Sci. – 2006. – Vol.127, №1. – P.19-21

159. Никольский Б.П. Справочник химика, том 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. – М.: Химия, 1966. – 1072с.

160. Степанова Т.П., Карпенко Е.Д., Капралова В.М. Дипольные моменты N-метилпирролидона в жидком состоянии и в разбавленном водном растворе // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, 2013. - №4-1 (182). – с. 112-116

161. Диссоциирующая сила - растворитель [Електронний ресурс] // Большая энциклопедия нефти и газа – Режим доступу до ресурсу: http://www.ngpedia.ru/id422305p1.html.

162. Ковалев П.Г., Хлиян М.Д. Физика (молекулярная физика, электродинамика) - Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1975 - 264с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Засоби вимірювальної техніки і основні параметри, що вимірювались

№	Вимірювані параметри	Позначення	Засоби вимірювальної техники	Діапазон вимірювань
1	Крутний момент	$M_к$	Динамометр стенду DS 926-4/V	40–100 Нм
2	Частота обертання	N	Тахометр стенду XP 1506A	800–5500 $хв^{-1}$
3	Густина палива	ρ	Ареометр АОН–1	0,700–0,760 $г/см^3$ 0,760–0,820 $г/см^3$
4	Витрата палива	$G_п$	Витратомір“Electronic scale” ISO 9001:2008	0 – 25 кг/год
5	Температура охолоджуючої рідини	$t_р$	Прибор А-566 ТСМ	75 – 85 °С
6	Температура масла	$t_м$	Газоаналізатор Автотест-02.03.П	80 – 125 °С
7	Температура відпрацьованих газів	$t_{вг}$	Прибор А-565 Термопара ХА	0 – 1300 °С
8	Тиск атмосферний	$B_о$	Барометр-анероїд БАММ – 1	80 – 106 кПа
9	Температура атмосферного повітря	$t_о$	Термометр ТЛ–4 ГОСТ 215–73	0 – 50 °С
10	Концентрація СО	C_{CO}	Газоаналізатор Автотест-02.03.П	0 – 5 %
11	Вміст NO_x	C_{NOx}	Газоаналізатор Автотест-02.03.П	0 – 5000 $млн^{-1}$
12	Вміст C_nH_m	C_{CnHm}	Газоаналізатор Автотест-02.03.П	0 – 2000 $млн^{-1}$
13	Концентрація CO_2	C_{CO_2}	Газоаналізатор Автотест-02.03.П	0 – 16 %
14	Частота обертання ротору витратоміру повітря РГ-250	F	Частотомір Ф5080	121 – 905 Гц

Додаток 2

Назва, заводський чи інвентарний номер	Марка (модель)	Основні технічні характеристики
Модульный аналізатор газу та диму, зав. № А000094309	MGA 1500S	Діапазон вимірювання: CO - (0... 14)%, похибка вимірювання: ± 0,03%. Діапазон вимірювання: CH - (0...9999) ppm, похибка вимірювання: ±10 ppm. Діапазон вимірювання: CO_2 - (0 ... 18)%, похибка вимірювання: ± 0,5%. Діапазон вимірювання: O_2 - (0 ... 25)%, похибка вимірювання: ± 0,1%. Діапазон вимірювання частоти обертання: (0 ... 9999) rpm, похибка вимірювання: ±0,5%. Діапазон вимірювання температури: (-10 ... +150)°C, похибка вимірювання:±5%
Комплект апаратури для пройденого шляху, швидкості, часу, прискорення, зусилля на педалі гальма та витрата палива, зав. № 180096.	«CORRSYS-DATRON»	Діапазон вимірювання шляху - (0 ... 99999,9) м, похибка вимірювання - ± 0,5 % Діапазон вимірювання швидкості - (0,1 ...200) км/год, похибка вимірювання ± 1 % Діапазон вимірювання часу - (0 ... 99999,9) с, похибка вимірювання - ± 0,5 % Діапазон вимірювання прискорення - (0,01 ... 9) м/с^2, похибка вимірювання - ± 3 % Діапазон вимірювання зусилля - (10 ... 1000) Н, похибка вимірювання - ± 3 % Діапазон вимірювання витрати палива - (1 ... 60) л/ч, похибка вимірювання ± 1 %
Термометр, зав. № 10313	ТС-7-М1	Діапазон вимірювання температури: (-35...+50)°C, похибка вимірювання: від -35 до 0 °С - + 1,5°С; понад 0 до 50 °С- ± 1°С.
Барометр, зав. № 2-422	М67	Діапазон вимірювання: (600...800) мм. рт. ст., похибка вимірювання: ± 0,8 мм. рт. ст.

Додаток З

Національна академія наук України

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного
(ІПМаш НАН України)
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10;

ЗАТВЕРДЖУЮ
Заступник директора з наукової роботи ІПМаш НАН України
канд. техн. наук
_____ О. Кравченко
"20" лютого 2013 р.

ТЕХНІЧНА ДОВІДКА

Порівняльні стендові випробування двигуна
МеМЗ-307.1 на бензині А-95 та бензоетанолі Е85

Науковий співробітник
канд. техн. наук А. Авраменко

Мол. наук. співробітник
В. Мараховський

2013

1 ПОРІВНЯЛЬНІ СТЕНДОВІ ВИПРОБУВАННЯ ДВИГУНА МеМЗ-307.1 НА БЕНЗИНІ А-95 ТА БЕНЗОЕТАНОЛІ Е85

За узгодженістю між Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (ІБОНХ НАН України) та Інститутом проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України (ІПМаш НАН України), котрі виконують проекти в рамках нового етапу цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Біомаса як паливна сировина” (“Біопалива”), в ІПМаш НАН України проведено порівняльні моторні випробування дослідного зразку бензоетанолу Е85 в умовах моторного стенду. Дослідний зразок бензоетанолу Е85 було приготовлено молодшим науковим співробітником відділу гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів ІБОНХ НАН України Гайдай О.О.

1.1 Випробувальний стенд з двигуном МеМЗ-307.1

До складу випробувального стенду входять моторний стенд і засоби вимірювальної техніки, що забезпечують вимірювання показників роботи двигуна та умов випробувань. Моторний випробувальний стенд вміщує балансирний динамометр постійного струму типу DS 926-4/V з вбудованим датчиком частоти обертання та ваговим пристроєм для вимірювання обертального моменту, мотор-генератор, тиристорний пристрій збудження, шафу керування, пульт керування. Загальний вигляд моторного стенду і його систем з досліджуваним двигуном показано на рис. 1, 2. Споживана гальмівна потужність до 200 кВт при частоті обертання 5500 $хв^{-1}$. Моторний стенд обладнано системою подачі палива з пристроєм для вимірювання витрати палива, водяною системою охолодження двигуна, системою випуску відпрацьованих газів з обладнанням для визначення їх складу (рис. 3).

Вітчизняний двигун МеМЗ-307.1 (рис. 4) бензиновий, чотиритактний з рядним вертикальним розташуванням циліндрів і рідинним охолодженням. Основні параметри технічної характеристики двигуна наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 –Технічна характеристика двигуна МеМЗ-307.1

Параметр двигуна	Значення параметру
Кількість циліндрів	4
Діаметр поршня, мм	75
Хід поршня, мм	73,5
Робочий об’єм циліндрів, л	1,299
Ступінь стискання	9,8
Номінальна потужність при 5000 – 5500 хв$^{-1}$, кВт (к.с.)	47 (64)
Максимальний крутний момент при 3000 – 3500 хв$^{-1}$, Н·м (кгс·м)	102 (10,4)
Частота обертання холостого ходу, хв$^{-1}$	870±70
Маса двигуна, кг	95
Організація робочого процесу	примусове запалювання суміші від електричної іскри

Двигун оснащено електронним блоком керування з розподільним впорскуванням палива. Схему системи подачі палива наведено на рис. 5 [1].

В системі розподільного впорскування палива функції сумішеутворення та дозування паливо-повітряної суміші у циліндри двигуна розподілені: повітря подається системою повітря-постачання, а необхідна кількість палива впорскується інжекторами у впускний колектор. Такий спосіб управління забезпечує оптимальний склад горючої суміші у кожний поточний момент роботи двигуна, що дозволяє одержати максимальну потужність при мінімальній витраті палива і токсичності відпрацьованих газів.

Керує системою подачі палива, а також системою запалювання електронний блок, який безпосередньо контролює сигнали відповідних

датчиків навантаження двигуна, тепловий стан двигуна, оптимальність процесу у циліндрах двигуна.

Рисунок 1 – Загальний вигляд моторного стенду з двигуном МеМЗ-307.1

Рисунок 2 – Пульт керування випробувальним моторним стендом

Рисунок 3 – Газоаналізатор відпрацьованих газів

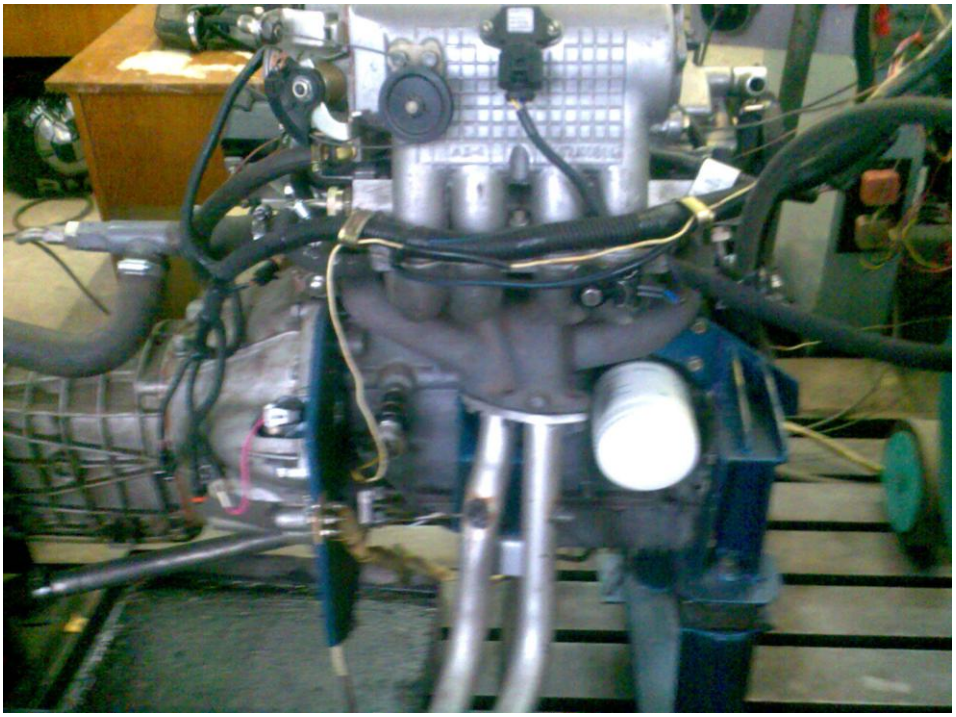


Рисунок 4 – Загальний вигляд двигуна МеМЗ-307.1 з коробкою передач

Основний склад електронного блоку керування двигуном (ЕБК) наведено на рис. 6 [1].

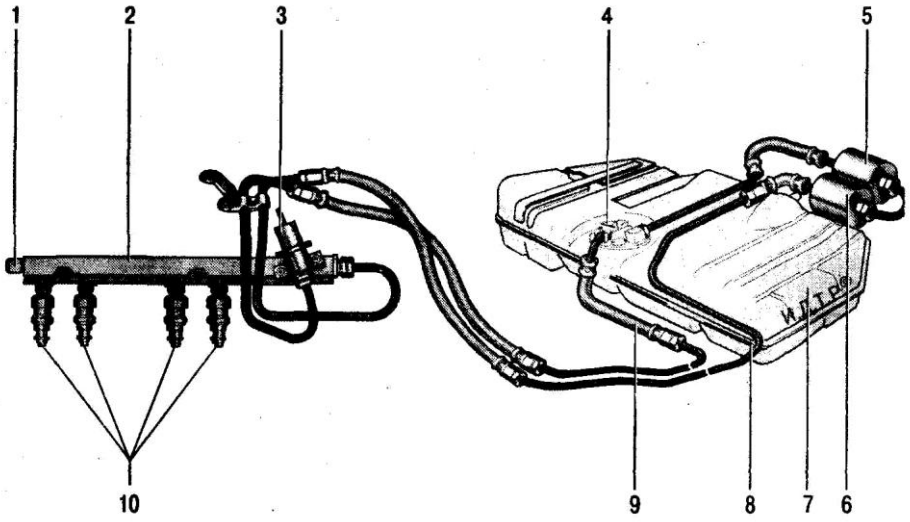
ЕБК під час роботи двигуна оцінює результати розрахунків і команд, запам’ятовує режими роботи і діє у відповідності з ними. "Самонавчання" або адаптація ЕБК є безперервним процесом, але відповідні налаштування зберігаються в оперативній пам’яті електронного блоку.

В ЕБК наявні такі типи пам’яті [1]:

– програмований постійний запам’ятовуючий пристрій;

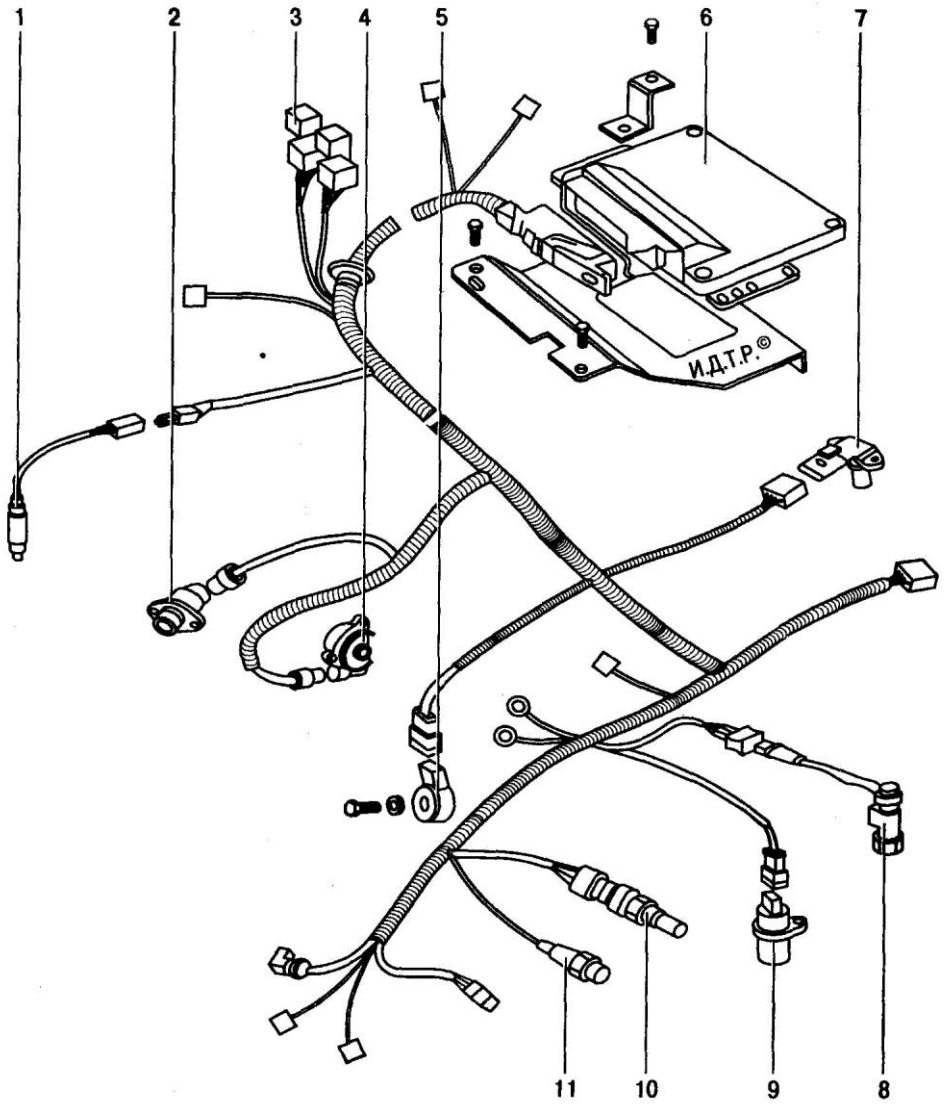
– оперативний запам’ятовуючий пристрій;

– електронний репрограмуючий запам’ятовуючий пристрій.



1 – штуцер для контролю тиску палива;
2 – паливна рампа;
3 – регулятор тиску палива;
4 – паливоприймач;
5 – паливний фільтр;
6 – електробензонасос;
7 – паливний бак;
8 – трубопровід, що подає паливо;
9 – зливальний трубопровід;
10 – паливні форсунки (інжектори)

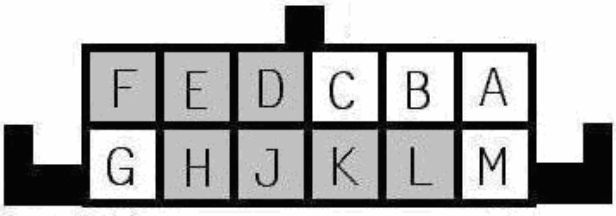
Рисунок 5 – Схема системи подачі палива



1 – датчик концентрації кисню (лямбда-зонд);
2 – регулятор холостого ходу;
3 – блок запобіжників і реле системи керування двигуном;
4 – датчик положення дросельної заслінки;
5 – датчик детонації
6 – електронний блок керування;
7 – комбінований датчик температури впускного повітря та абсолютного тиску;
8 – датчик швидкості;
9 – датчик положення колінчастого валу;
10 – датчик температури охолоджуючої рідини;
11 – датчик тиску масла в системі змащення двигуна

Рисунок 6 – Вузли електроустаткування електронного блоку керування

На стенді з двигуном МеМЗ-307.1 реалізована можливість програмного діагностування параметрів роботи ДВЗ через діагностичний рознімач (рис. 7) та K-line адаптер (рис. 8) у режимі реального часу, який з'єднано з персональним комп'ютером.



G – (+) 12 В;
M – К - лінія;
C – Дозвіл на програмування;
B – L - лінія;
A – (-) 12 В

Рисунок 7 – Діагностичний рознімач

Рисунок 8 – Загальний вигляд K-line адаптера

Діалог між електронним блоком керування двигуна та персональним комп’ютером реалізовано за допомогою протоколу ISO-9141 K-line [2].

Для відображення та редагування параметрів роботи ДВЗ використовується спеціальне програмне забезпечення Daewoo Scan 2.3.8 [3],

яке підтримує можливість проводити зчитування параметрів роботи ДВЗ з ЕБК МеМЗ-307.1, який має версію програмного забезпечення МІКАС-7.6.

Під час роботи ДВЗ є можливість контролювати та змінювати такі параметри роботи ДВЗ, як тривалість впорскування палива, кут випередження запалювання Θ, оберти холостого ходу та інші [3], але в режимі реального часу програмне забезпечення дозволяє змінювати тільки один з зазначених параметрів.

Особливістю прошивки МІКАС-7.6 є відсутність алгоритму програмної оптимізації кута випередження запалювання. Отже при проведенні порівняльних моторних досліджень змінювався тільки кут випередження запалювання у інтерактивному режимі відносно базового. За допомогою серії ітерацій обирався оптимальний кут випередження запалювання для бензоетанолу Е85 та режиму роботи ДВЗ, який забезпечував найбільш ефективну роботу ДВЗ без детонації.

1.2 Бензоетанол та режими випробування ДВЗ

Склад бензоетанолу Е85 при його приготуванні, об'ємні частки компонентів та октанове число за дослідницьким (ОЧД) і моторним (ОЧМ) методами по даним ІБОНХ НАН України, наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Складові бензоетанолу

Марка бензоетанолу	Об'ємна частка спирту Е, %	Об'ємна частка бензину А-80, %	Об'ємна частка бензину (БГС)[1)], л	Об'ємна частка фурфурилового спирту, %	ОЧД	ОЧМ
Е85[2)]	85	6	6	3	94,5	84

[1)] БГС – бензин газовий стабільний.

[2)] компаундований за допомогою бутанізації

Враховуючи обмежену кількість зразка бензоетанолу, моторні випробування було проведено на трьох режимах: економічному режимі роботи двигуна, який відповідає руху автомобіля з двигуном МеМЗ-307.1 зі швидкістю 90 км/год, на режимі максимального крутного моменту та режимі номінальної потужності. Визначення значення крутного моменту на економічному режимі проведено за наступними рівняннями.

Швидкість автомобіля та частота обертання колінчастого валу взаємопов'язані рівнянням [4]

$$V = 0{,}377 \frac{r_к \cdot n}{u_T} , \qquad (1)$$

де V – швидкість автомобіля, км/год;

n – частота обертання колінчастого валу, хв$^{-1}$;

$r_к$ – радіус кочення колеса, м;

u_T – загальне передаточне число трансмісії автомобіля.

Частота обертання колінчастого валу двигуна при швидкості автомобіля 90 км/год на прямій передачі (визначена за допомогою (1) дорівнює 2800 хв$^{-1}$.

З достатнім ступенем точності ефективна потужність двигуна розраховується за емпіричним рівнянням Лейдермана [4]

$$N_e = N_{e\,max} (a\lambda + b\lambda^2 + c\lambda^3) , \qquad (2)$$

де $\lambda = n_e/n_{eN}$ – відношення поточної частоти обертання n_e до частоти обертання n_{eN} при максимальній потужності;

a, b, c – табличні емпіричні коефіцієнти [4].

Визначена за (2) потужність двигуна на режимі при швидкості автомобіля 90 км/год становить 12,61 кВт (17 к.с.).

Ефективна потужність двигуна розраховується за формулою [5]

$$N_e = \frac{M_к \cdot n}{9550} , \qquad (3)$$

де N_e – ефективна потужність двигуна, кВт;

$M_к$ – крутний момент двигуна, що вимірюється, Н·м.

Отже, значення крутного моменту, що вимірюється, розраховано за допомогою (3), становитиме $M_к$ = 43 Н·м.

Таким чином, ці значення крутного моменту та частоти обертання економічного режиму були закладені в програму та методику стендових випробувань двигуна (додаток А).

1.3 Параметри порівняльних випробувань та їх обробка

Всі параметри, що вимірювались при проведенні порівняльних випробувань двигуна МеМЗ-307.1, приводяться у програмі та методиці стендових випробувань двигуна (додаток А).

Розрахунки параметрів двигуна проводилися у відповідності з ГОСТ 14846-81 [5].

Ефективна потужність двигуна N_e розрахована за формулою (3).

Для приведення до стандартних умов одержані при проведенні випробувань значення потужності та крутного моменту помножувались на поправковий коефіцієнт $К_u$ [5]

$N_0 = К_u \cdot N_e$,

$M_{k0} = К_u \cdot M_k$,

де N_0 , M_{k0} – відповідно приведені потужність та крутний момент.

Для двигунів з іскровим запалюванням суміші

$$К_u = \left(\frac{B_0 + B_{свп}}{B + B_{вп}} \right)^{1,2} \times \left(\frac{T}{T_0} \right)^{0,6} , \qquad (4)$$

де B – атмосферний тиск на час випробувань, кПа;

B_0 = 101 кПа – стандартний атмосферний тиск;

$B_{вп}$ – тиск водяної пари на час випробувань, кПа;

$B_{свп}$ = 1 кПа – стандартне значення тиску водяної пари;

T – температура повітря на вході в двигун на час випробувань, К;

T_0 = 293 К – стандартна температура повітря.

Тиск водяної пари визначався за графіком та таблицею [5].

Питома ефективна витрата палива

$$g = \frac{G_n}{N_0} \cdot 10^3 , \qquad (5)$$

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

При розрахунках питомої ефективної витрати палива двигунів з іскровим запалюванням суміші у формулі (5) використовується приведена потужність [5].

При роботі двигуна на паливах, що значно відрізняються за теплотою згоряння, економічність робочих циклів двигуна краще порівнювати за більш зручним та універсальним показником питомої ефективної витрати теплоти

$$q_e = g \cdot Q_{н.п.} , \qquad (6)$$

де q_e – питома ефективна витрата теплоти, кДж/(кВт·год).

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

$Q_{н.п.}$ – нижча теплота згоряння палива, кДж/кг.

Ефективний ККД

$$\eta_e = \frac{3600 \cdot N_e}{G_n \cdot Q_{н.п.}} , \qquad (7)$$

де $Q_{н.п.}$ – нижча теплота згоряння палива, кДж/кг.

Для бензинів $Q_{н.п.}$ = 43920 кДж/кг.

Для бензоетанолу $Q_{н.E85}$ = 28161,3 кДж/кг.

Нижча теплота згоряння та стехіометричне співвідношення повітря/паливо для бутанізованого бензоетанолу Е85 розраховані за відомими рівняннями у відповідності до масового складу і густини бензоетанолу та його компонентів. Результати розрахунків зведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Показники Е85 та його складових

Паливо	Об'ємна частка в суміші, %	Масова частка в суміші, %	Густина, г/см^3	Нижча теплота сгоряння, кДж/кг	Стехіометричне співвідношення, кг/кг
етанол	85	80,2	0,798	25900	9
бензин А80+БГС	12	10,3	0,73*	43920	14,9
фурфурилловий спирт	3	4	1,13	9210	7,81
пропан		1,1	2,019	45852	16,82
бутан		2,2	2,703	45431	13,74
бутен		2,2	2,064	45160	17,99
Е85		100	0,794	28161,3	9,95

*) прийняте середнє значення густини бензину А-80 (0,7 –0,76 г/см^3)

Коефіцієнт надлишку повітря

$$\alpha = \frac{G_{пов}}{L_o \cdot G_n} \ , \qquad (8)$$

де $G_{пов}$ – витрата повітря двигуном, кг/год;

L_0 – стехіометричне співвідношення повітря/паливо, кг/кг;

G_n – витрата палива, кг/год.

Для бензоетанолу L_{0E85} = 9, 95 кг/кг;

1.4 Результати досліджень

Розрахункова нижча теплота згоряння бутанізованого бензоетанолу Е85 складає 64% від теплоти згоряння бензину А-95.

З цієї причини, як видно з рис.9 , що відображає показники роботи двигуна на економічному режимі при швидкості автомобіля 90 км/год у заміському циклі, у двигуна МеМЗ-307.1 на бензоетанолі Е85 у порівнянні з бензином А-95 годинна витрата палива як і питома ефективна витрата палива, збільшуються на 25%. При цьому зростає ефективний ККД за рахунок збіднення паливо–повітряної суміші (коефіцієнт надлишку повітря з $\alpha = 0{,}943$ на А-95 досягає рівня $\alpha = 1{,}37$ на Е85), підібраного для цього режиму найбільш вигідного кута випередження запалювання 26˚п.к.в до ВМТ замість 16 ˚п.к.в до ВМТ на бензині А-95, повноти згоряння суміші, зменшення втрат теплоти та ін.

Про кращу ефективність роботи двигуна на бензоетанолі Е85, відносно бензину А-95, також свідчать і зменшення показника питомого ефективного використання теплоти (q_e) на 20 % за рахунок зростання ефективного ККД на 5.5%. Температура відпрацьованих газів знижується майже на 90˚С.

Як видно з рис. 9 показники токсичності відпрацьованих газів двигуна МеМЗ-307.1 без нейтралізатора при роботі на бензоетанолі на економічному режимі значно кращі за всіма складовими, за рахунок значного збіднення паливо-повітряної суміші. Концентрація монооксиду вуглецю зменшується в п’ять разів, вміст вуглеводнів, що не згоріли, зменшується вдвічі , вміст оксидів азоту на паливі Е85 зменшується на порядок, а концентрація одного з основних парникових газів, діоксиду вуглецю зменшується в 1,4 рази.

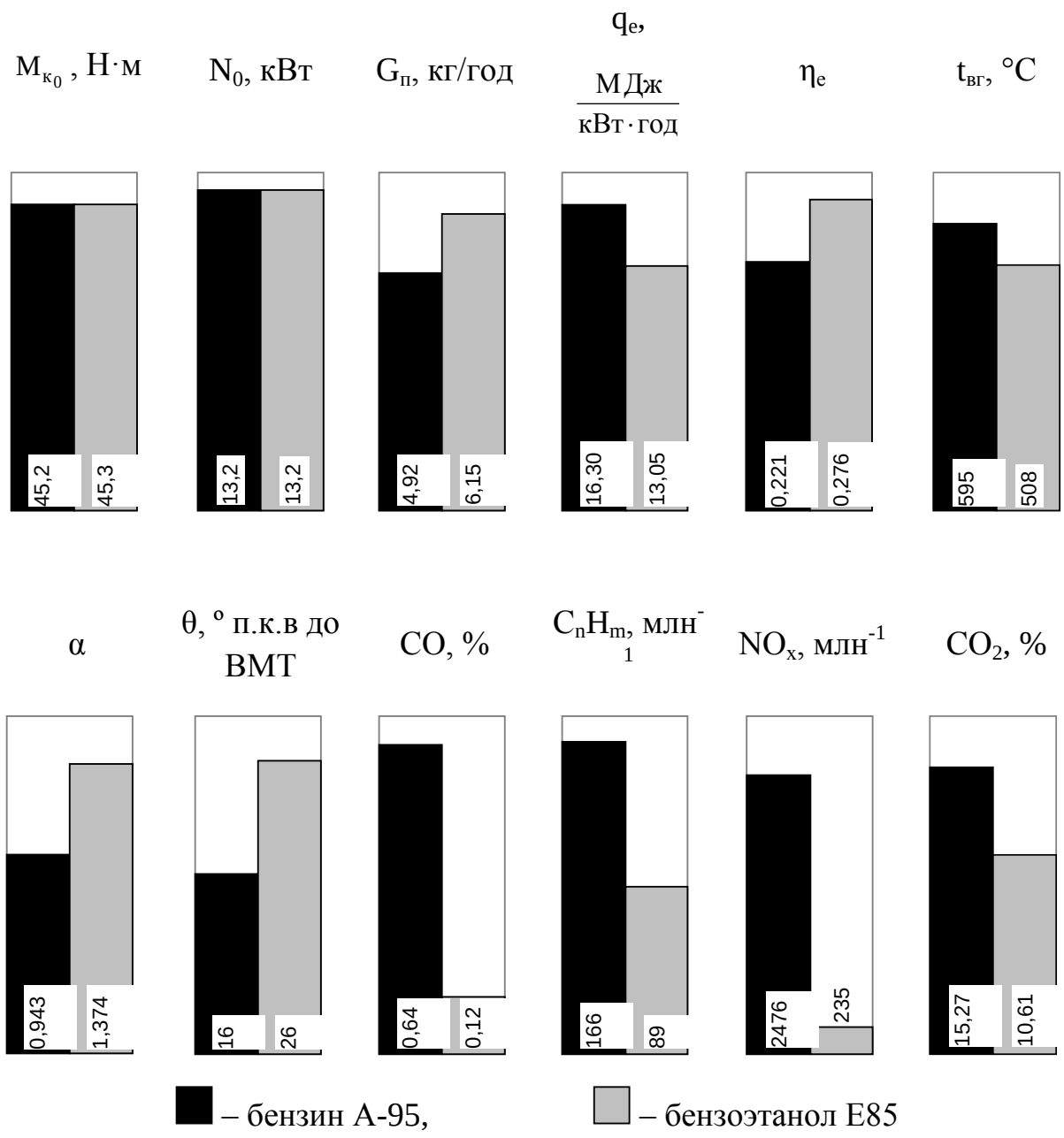


Рисунок 9 – Енергоекологічні показники двигуна МеМЗ – 307.1 на економічному режимі, n = 2800 хв$^{-1}$

При роботі двигуна на бензоетанолі Е85 суміш збіднюється, не дивлячись на збільшення годинної витрати бензоетанолу на 25 % у порівнянні з бензином А-95. Це говорить про те, що ЕБК не може пристосовуватись до бензоетанолу Е85. Щоб забезпечити збереження розрахованого крутного моменту $M_к$ = 43 Н·м. та встановити більшу циклову дозу палива, в процесі досліджень, збільшено кут відкриття дросельної

заслінки з початкового 14,9 % на бензині А-95 до 23 % на Е85, а це збільшує ще й витрату повітря. Разом зі зменшенням стехіометричного співвідношення повітря/паливо на Е85 у порівнянні з А-95 це й призводить до різкого зросту коефіцієнта надлишку повітря (α).

При використанні бензоетанолу Е85, необхідно також програмно збільшувати кут випередження запалювання суміші до його оптимального значення. Нажаль, ЕБК не має програми встановлення найбільш вигідного кута випередження, а датчик детонації, задіяний у ЕБК тільки фіксує порушення в робочому процесі двигуна при наявності детонації.

На режимах максимального крутного моменту (рис. 10) та номінальної потужності (рис. 11), коли дросельна заслінка повністю відкрита і витрата палива максимальна, за рахунок того, що ЕБК двигуна не має можливості збільшити витрату палива Е85, максимальний крутний момент як і потужність зменшуються відповідно до режимів на 25% та 20% у порівнянні з роботою на бензині А-95. Показники ефективності та токсичності двигуна при роботі на бензоетанолі Е85 на цих режимах покращуються, за винятком незначного зростання вмісту оксидів азоту у відпрацьованих газах на режимі номінальної потужності (рис. 11), за рахунок встановлення більш раннього кута випередження запалювання.

Зазвичай, найвища емісія оксидів азоту завжди спостерігається , коли коефіцієнт надлишку повітря досягає рівня $\alpha = 1{,}05$. Поряд зі співвідношенням повітря-паливо (α) на рівень токсичності значно впливає і кут випередження запалювання суміші. При більш ранньому куті запалювання підвищується емісія C_nH_m та NO_x . Рівень CO практично не залежить від кута випередження. Емісія CO_2 визначається витратою палива.

З іншого боку ранній кут запалювання – це підвищений крутний момент та потужність і менша витрата палива.

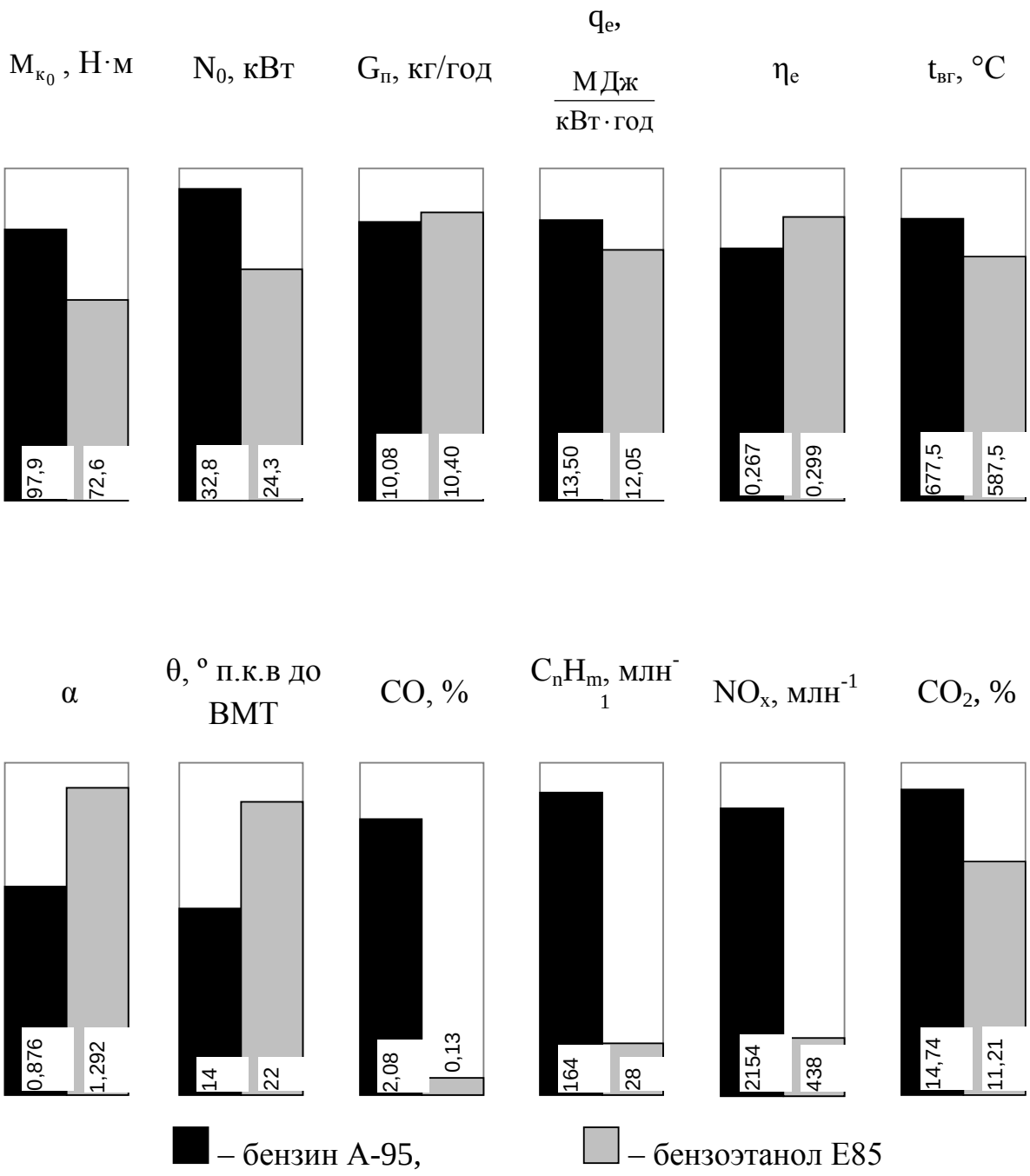


Рисунок 10 – Енергоекологічні показники двигуна МеМЗ – 307.1 на режимі максимального крутного моменту, n = 3200 хв$^{-1}$

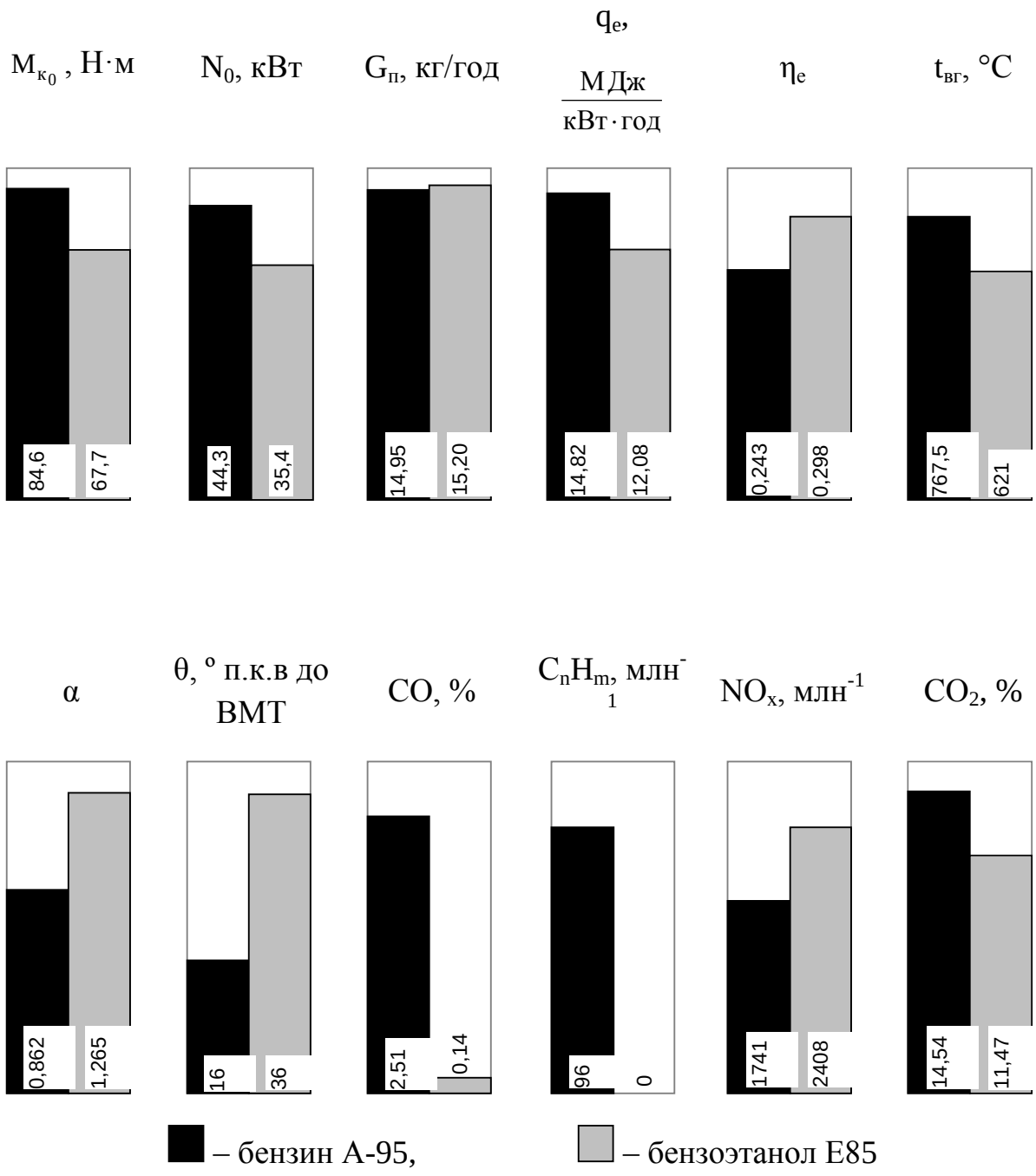


Рисунок 11 – Енергоекологічні показники двигуна МеМЗ – 307.1 на режимі номінальної потужності, n = 5000 хв$^{-1}$

Після аналізу результатів випробувань двигуна МеМЗ-307.1 без його адаптації на бензоетанолі Е85, з метою одержання номінальних параметрів двигуна, було перепрограмовано ЕБК двигуном. Для збільшення циклової дози палива було розраховано та скориговано характеристику тривалості впорскування палива в диапазоні частоти обертання від 2000 хв$^{-1}$ до 5500 хв$^{-1}$,

а в процесі випробувань на кожному режимі вибирався найвигідніший кут випередження запалювання.

Годинна витрата Е85 на режимах максимального крутного моменту та номінальної потужності виросла відповідно на 35,5% та 31,5% у порівнянні з А-95. За рахунок цього одержано максимальний крутний момент, що на 7,4% перевищує момент на бензині А-95 та на 7,6% номінальну потужність і відповідає паспортним значенням (табл. 1).

Треба зазначити, що стандартна версія програмного забезпечення МІКАС-7.6 ЕБК не забезпечує паспортних значень максимального крутного моменту та потужності двигуна на бензині А-95, з причини її налаштування на максимальну економічність та забезпечення необхідних норм токсичності.

На режимах максимального крутного моменту та номінальної потужності ефективний ККД на Е85 вище ніж на бензині А-95 відповідно на 6,6% та 6,7%, а показники токсичності відпрацьованих газів значно кращі у порівнянні з показниками на бензині А-95, за виключенням зростання майже вдвічі вмісту оксидів азоту у відпрацьованих газах на режимі номінальної потужності. Коефіцієнти надлишку повітря (α) становили при цьому відповідно 0,96 та 0,97 , а температура відпрацьованих газів знизилась на 54˚С та 93˚С .

Отже, як було зазначено, якщо розрахункова нижча теплота згоряння бутанізованого бензоетанолу Е85 складає 64% від теплоти згоряння бензину А-95, то зростання на 35.5% та 31,5% витрат бензоетанолу Е85 у порівнянні з А-95 на відповідних режимах, цілком зрозуміло.

Для найбільш вигідного компромісу між потужністю, економічністю та токсичністю при використанні бензоетанолу, необхідне узгоджене регулювання кута випередження запалювання суміші і в залежності від коефіцієнту надлишку повітря. Для одержання даних з метою повного перепрограмування ЕБК для роботи двигуна на бензоетанолі необхідно провести серію стендових випробувань для реалізації та коригування всього діапазону швидкісних характеристик.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Погребной С.Н. Таврия, Таврия Нова, Славута: руководство по эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту / С.Н. Погребной, А.А. Владимиров, С.Ю. Петров. – М.: Издательский Дом Третий Рим, 2008. – 256 с.

2. Что такое K-line [Электронный ресурс] / BuyITX. – 2009. – Режим доступа: http://www.buyitx.net/index.php?whatis_k_line_ru.

3. GM-Daewoo Scan-100 сканер дилерский диагностический [Электронный ресурс] / MADIPRO. – 2009. – Режим доступа: http://www.madipro.ru/gm-daewoo-scan-100.html

4. Бортницкий П.И. Тягово-скоростные качества автомобилей: справочник / П.И. Бортницкий. – Киев.: Вища школа, 1978. – 176 с.

5. ГОСТ 14846-81 Двигатели автомобильные. Методы стендовых испытаний. – М.: Госстандарт СССР, 1981. – 56 с.

Додаток 4

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор ІБОНХ НАН України
_____ А.І. Вовк
«3» березня 2015 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор ВГ «Техінсервіс»
_____ І.В. Щуцький
«4» березня 2015 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що нижче підписалися

представники Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (ІБОНХ НАН України) *учений секретар, канд. хім. наук Попільніченко С.В., завідувач відділу гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів, канд. хім. наук Полункін Є.В., молодший науковий співробітник відділу гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів Гайдай О.О.* та

представники ВГ «Техінсервіс», пров. Макіївський,1, м. Київ, 04114, Україна
(повна назва підприємства, організації, адреса)

в особі *генерального директора Щуцького І.В., начальника відділу технологій Галузинського О.Г.*

склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Гайдай О.О. та науково-дослідної роботи за темою «Виготовлення дослідної партії бензину Е-85 згідно ТУ У 24.6-35523958-001:2010 «Паливо моторне біологічне Е-85» та організація сертифікації», а саме «Біоетанольне моторне паливо Е-85», упроваджені у робочий процес для виробництва дослідних зразків сумішевих етанольних палив з покращеними експлуатаційними властивостями.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний	Економічний (грн. за рік)
«Біоетанольне моторне паливо Е-85»	Біоетанольне моторне паливо Е-85 є перспективним моторним паливом на основі етанолу. Дане паливо містить нанорозмірні структуроутворюючі присадки на основі модифікованих карбонових кластерів, які значно покращують хіммотологічні характеристики палива	Не розраховувався

ІБОНХ НАН України
Голова комісії _____ С.В. Попільніченко
Члени комісії:
_____ Є.В. Полункін
_____ О.О. Гайдай

ВГ «Техінсервіс»
Голова комісії _____ І.В. Щуцький
Члени комісії:
_____ О.Г. Галузинський

Додаток 5

«УЗГОДЖЕНО»
Проректор з навчальної роботи
_____ А. Г. Гудманян
«27» 08 2018 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Ректор НАУ
_____ В. М. Ісаєнко
«27» 08 2018 р.

А К Т

упровадження виконаної науково-дослідної та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес Національного авіаційного університету

Ми, що нижче підписалися, директор Навчально-наукового інституту Екологічної безпеки, доктор техн. наук, професор Бойченко С.В., завідувач кафедри хімії і хімічної технології, доктор хімічних наук, професор Чумак В.Л., канд. техн. наук, доцент кафедри хімії і хімічної технології Єфименко В.В., м.н.с. відділу гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України Гайдай О.О., склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи **Гайдай Ольги Олександрівни** на тему **«Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами»** використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії і хімічної технології Навчально-наукового інституту екологічної безпеки Національного авіаційного університету при викладанні дисциплін «Хімічна технологія твердих природних енергоносіїв» та «Хіммотологія».

Назва розділів дисертаційної роботи, що впроваджуються	Форма впровадження	Результати впровадження
1. Дослідження нанорозмірних карбонових матеріалів	Лекції, курсове та дипломне проектування	Забезпечує приріст нових наукових знань в області використання нанорозмірних карбонових матеріалів в якості присадок до паливно-мастильних матеріалів
2. Визначення впливу палив на ресурс паливних насосів	Лекції, курсове та дипломне проектування	Дозволяє поглибити процес наукового пізнання та сутність процесів і явищ, які впливають на ресурс паливних насосів при використанні традиційних та етанольних бензинів
3. Трибологічні властивості палива	Лекції, практичні заняття, курсове та дипломне проектування	Дає наочне представлення для оцінки протизношувальних характеристик мастильних композицій, виявлення протизадирної ефективності мастильних матеріалів

Директор ННІЕБ, д.т.н., професор _____ С.В. Бойченко

Завідувач кафедри хімії і хімічної технології, д.х.н., професор _____ В.Л. Чумак

К.т.н., доцент кафедри хімії і хімічної технології _____ В.В. Єфименко

М.н.с. відділу гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів ІБОНХ НАНУ _____ О.О. Гайдай