

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Гайдай Ольга Олександрівна

УДК 662.758.2:665.7.038

**ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТАНОЛЬНИХ БЕНЗИНІВ З
НАНОРОЗМІРНИМИ СФЕРОЇДАЛЬНИМИ КАРБОНОВИМИ
КЛАСТЕРАМИ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України

Науковий керівник

кандидат хімічних наук,
Полункін Євген Васильович,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря
НАН України,
завідувач відділу гомогенного каталізу та присадок
до нафтопродуктів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Захарчук Віктор Іванович,
Луцький національний технічний університет,
професор кафедри автомобілів і транспортних технологій

кандидат технічних наук
Шевченко Олена Борисівна,
Український державний хіміко-технологічний університет,
доцент кафедри хімічної технології палива

Захист відбудеться «19» березня 2019 р. о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті за адресою: 03058, м. Київ, просп. Космонавта Комарова, 1, корп. 12, ауд. 211.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: 03058, м. Київ, просп. Космонавта Комарова, 1, корп. 8.

Автореферат розіслано «18» лютого 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.062.09,
кандидат технічних наук



Л.М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 замітники 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 угруповань (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 макروفізичні властивості та знайдено взаємозв'язок між фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями етанольних палив, що містять нанокарбонові кластери.

4. Встановлено, що утворення супрамолекулярних сольватних угруповань, 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 наночастинок. 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 співставляювана 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» (м. Київ, 2008 р.); II, III, IV, V, VI Міжнародні науково-технічні конференції «Проблеми хімотології» (м. Київ, 2008 р., 2010 р., 2012 р., 2014 р., 2017 р.); XI Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України (м. Одеса, 2008 р.); XXVII, XXVIII наукові конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії ІБОНХ НАН України (м. Київ, 2012 р., 2013 р.), II, III Всеукраїнські з'їзди екологів з міжнародною участю (м. Вінниця, 2009 р., 2011 р.), III науково-практична конференція «Современные тенденции и технологии добычи, производства, переработки и использования угольных и углеводородных топлив в промышленности и энергетике» (м. Алушта, 2013 р.), Міжнародна науково-технічна конференція «Полимерные композиты и трибология» «Поликомтриб-2015» (м. Гомель, Республіка Білорусь, 2015 р.).

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність роботи. Наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій, а також відзначено особистий внесок автора. Викладені основні положення дисертації, що виносяться на захист.

У **першому розділі** подано критичний огляд літератури з проблеми використання бензино-етанольних паливних композицій. Охарактеризовано переваги та недоліки етилового спирту як компонента сумішевих палив.

Показано актуальність та ефективність застосування у складі паливно-мастильних матеріалів карбонових наноматеріалів, які дозволяють знизити силу тертя, зменшити зношування та підвищити протизадирну стійкість фрикційних вузлів апаратури.

У **другому розділі** наведено характеристики реагентів, що використовувалися під час дослідження композиційних моторних палив. Для проведення експериментальних випробувань у роботі були використані бензини нафтового походження (бензини А-80, А-95, газовий стабільний), компонент

моторного палива альтернативний (КМПА) із вмістом етанолу до 99,98 %, мас., присадки, які належать до класів вуглеводнів, етерів, альдегідів, кетонів, амінів, а також нанокарбонові матеріали сфероїдального типу.

Описано синтез сфероїдальних карбонових наночастинок методом електродугового розряду в середовищі пропан-бутану за атмосферного тиску при імпульсній напрузі на виході генератора 6–10 кВ та частоті імпульсів вихідної напруги від 1 до 100 кГц.

Викладено методики очищення та хімічної модифікації поверхні сфероїдальних карбонових наночастинок бромом.

Хімічний склад синтезованих матеріалів визначено елементним аналізом. Ступінь упорядкованості та однорідності структури нанокарбонових матеріалів оцінювали методами ІЧ-, КР-спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Топографію поверхні та особливості асоціації окремих наночастинок в агрегати різних розмірів досліджено методами РЕМ, ТЕМ та АСМ.

Для експериментального оцінювання розміру доменів, сформованих молекулами дисперсійного середовища навколо карбонових наночастинок, використовували метод динамічного когерентного розсіювання лазерного світла. Вплив домішок нанорозмірних кластерів на показники заломлення палив та складових компонентів за температури 20 °С досліджено рефрактометрично.

Експлуатаційні характеристики моторних палив визначено відповідно до ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови». Дослідження впливу нанокарбонових сполук на динамічну міцність малов'язких полярних та неполярних рідин проводили за методикою ASTM D2783 на чотирикульковій машині тертя за показником критичного навантаження.

Стендові випробування ресурсу паливних насосів автомобілів під час роботи їх з різними паливами виконували в спеціально створеному термостатованому стенді протягом 80 год, що еквівалентно пробігу автомобіля 8000 км зі швидкістю 100 км/год.

Стан зношеності поверхонь тертя паливних насосів після роботи в різних за складом автомобільних бензинах контролювали за аналізом профілограм та мікропрофілограм робочих сталевих валів та бронзових втулок насосів. Профілограми було знято за допомогою лазерного скануючого диференціально-фазового профілографа-профілометра.

Третій розділ присвячено синтезу, структурним дослідженням та модифікації сферичних карбонових нанокластерів.

Результати елементного аналізу синтезованих зразків свідчать про переважно карбоновий склад отриманого матеріалу (табл. 1).

Таблиця 1

Результати елементного аналізу синтезованих карбонових матеріалів

Карбонові матеріали	С, % атом.	О, % атом.	Вг, % атом.
Вихідний (отриманий із пропан-бутанової суміші методом електродугового розряду)	98,49	1,51	–
Бромований	95,73	2,11	2,16

Під час дослідження структури нанокарбованих порошків методами ТЕМ, РЕМ (рис.1) виявлено, що вуглецеві наночастинки мають сферичну форму.

Розмір окремих наночастинок становить 6 – 100 нм, на знімках також присутні агломерати більших розмірів.

За результатами АСМ (рис. 2), розмір окремих частинок для очищеного вихідного матеріалу відповідає діапазону 12,5... 45,6 нм (а,б), а бромованого – 6...9 нм. Ураховуючи стеричний чинник, можна припустити, що після бромовання полішаруваті нановуглецеві частинки менш схильні до утворення об'ємних угруповань і їх можна віднести до нанокластерів.

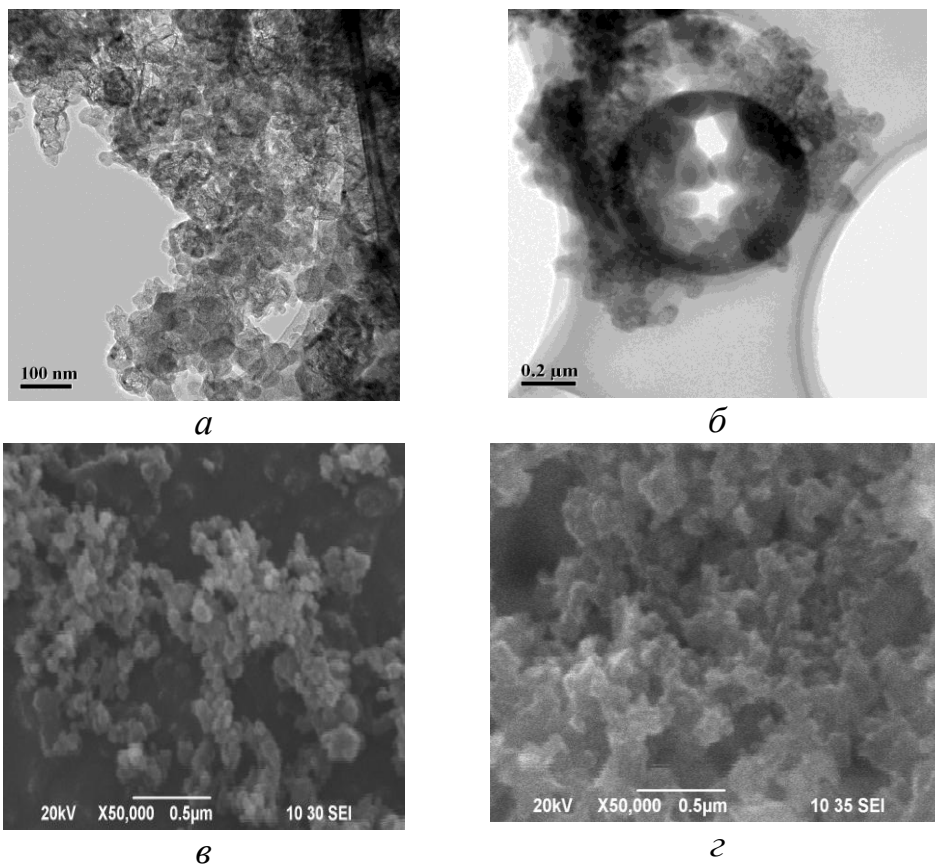


Рис. 1. ТЕМ (а, б) і РЕМ (в, г) - зображення очищеного вихідного (а, б, в) і бромованого (г) нанокарбонового порошку

Здійснені методами ТЕМ, РЕМ та АСМ дослідження показали, що синтезований із пропан-бутанової суміші продукт дійсно належить до наноматеріалу.

Результати ІЧ-спектроскопії показали, що невелика кількість (1,5 – 2%, ат.) кисню, що міститься як у вихідному, так і у бромованому матеріалі, належить до складу карбонільних груп поверхні (рис.3). Коливанням зв'язку С = О карбонільної групи відповідає смуга в області $1714 - 1726 \text{ см}^{-1}$, що спостерігається на ІЧ-спектрах як вихідного, так і бромованого зразків.

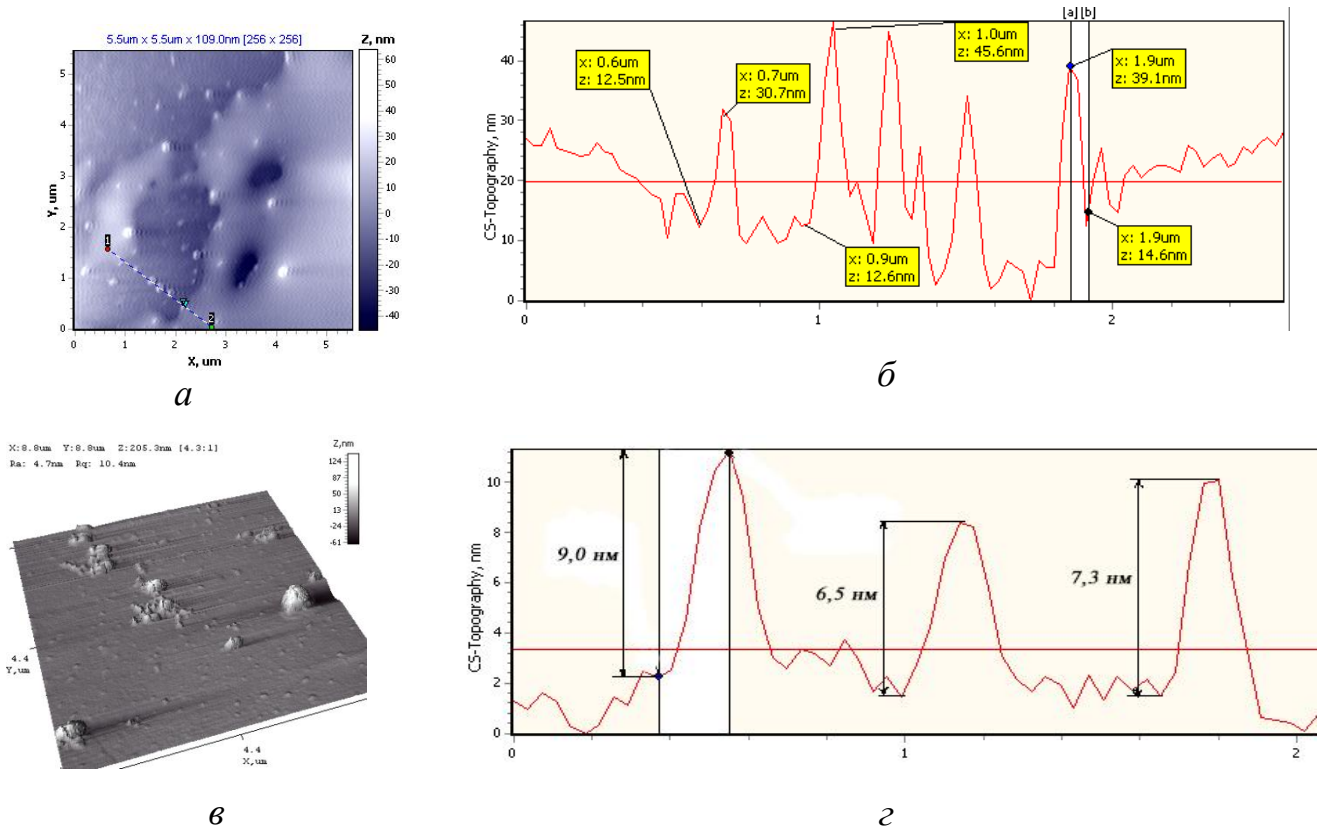


Рис. 2. АСМ-зображення вихідного очищеного (а, б) та бромованого (в,г) карбонового порошоків, нанесених на скло з розчину в бензиловому спирті (концентрація розчину 0,043 %): топографія поверхні (а, в) та профіль топографії поверхні нанокарбонових частинок вздовж лінії 1–2 (б, г)

Смуга поглинання в діапазоні $1586...1591 \text{ cm}^{-1}$ відноситься до деформаційних коливань зв'язку $\text{C} = \text{C}$ в вуглецевому скелеті наносфер, а смуга 1500 cm^{-1} характеризує наявність бензольного кільця в структурі обох зразків. Про утворення зв'язків $\text{C}-\text{Br}$ свідчить наявність смуги $515-680 \text{ cm}^{-1}$ для бромованого зразка. На обох спектрах присутні слабкі смуги 2848 і 2918 cm^{-1} (коливання зв'язку $\text{sp}^3 \text{ C}-\text{H}$), що відповідає його звичайному положенню. На спектрах бромованого зразка також присутні смуги в області $1015-1326 \text{ cm}^{-1}$, які можна віднести до зв'язків $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

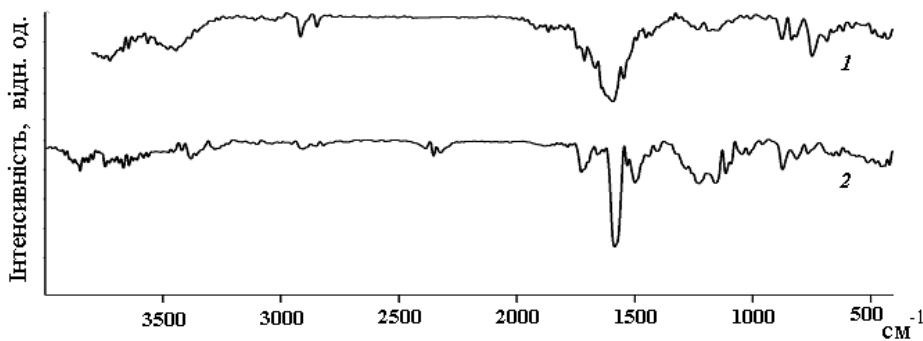


Рис. 3. ІЧ-спектри отриманих зразків вихідного (1) і бромованого (2) нанокарбонового матеріалу

Належність синтезованих вихідного та бромованого продуктів до фулереноподібних матеріалів, ступінь упорядкованості та однорідності їх структури оцінювали методами Раманівської спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) та рентгенофазового аналізу (РФА).

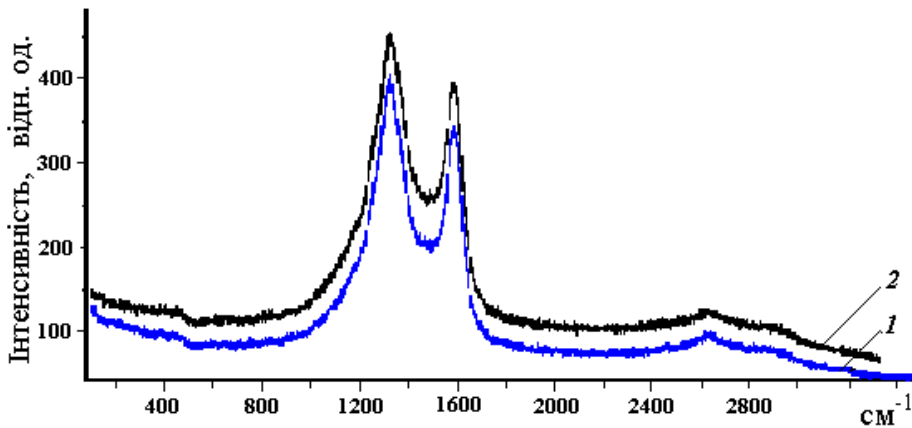


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання очищеного вихідного (1) і бромованого (2) нанокарбонового матеріалу

У КР-спектрах обох досліджуваних зразків присутні дві інтенсивні лінії, характерні для фулереноподібних матеріалів: 1326 см^{-1} і 1590 см^{-1} для вихідного нанокарбонового матеріалу та 1327 см^{-1} і 1580 см^{-1} для бромованого. Для бромованих зразків, як і для вихідних, це співвідношення становить 1,2, що вказує на те, що бромовання суттєво не впливає на кристалічну структуру нанокарбонового матеріалу (рис. 4). Наявна в обох спектрах комбінаційного розсіювання смуга близько 2630 см^{-1} характерна для «ідеальних» вкладених одна в одну карбонових сферичних оболонок. Згідно з отриманими результатами рентгенофазового аналізу, міжплощинна відстань d між такими карбоновими пластами становить $3,5727 \pm 0,015\text{ \AA}$, що, за літературними даними, відповідає карбону цибулеподібної структури (*onion-like structures*, у російській літературі – УЛС), яку в міжнародній науковій літературі позначають як CNO_s (бромовані – як $\text{CNO}_s\text{-Br}_n$).

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

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження експлуатаційних характеристик сумішевих етанольних палив з додаванням присадок на основі нанорозмірних карбонових матеріалів. Рецептури досліджуваних палив подано в табл. 2.

Відомо, що під час роботи на сумішевому паливі з високим вмістом етанолу існує *проблема холодного запуску* двигуна. Встановлено, що пропускання пропан-бутанової суміші крізь сумішеве паливо сприяє насиченню його легкими компонентами і дозволяє значною мірою підвищити тиск насичених парів (ТНП). Проте така маніпуляція спричиняє труднощі в приготуванні паливних сумішей.

Рецептури досліджуваних сумішевих палив

Номер з/п	Компонент	Вміст компонента (% , об.)	
		Сумішеве паливо E-85	Сумішеве паливо E-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 -Br _n	0	0,0001 – 0,1*

* – вміст наведено в %, мас.

Водночас було встановлено, що суттєве (майже вдвічі) зростання значення ТНП палива спостерігається під час додавання до складу сумішевого етанольного палива E-85 бромованих нанокарбованих присадок у концентрації 0,01 %, мас., причому ця характеристика залишається стабільною впродовж шести місяців (рис.5, крива 1).

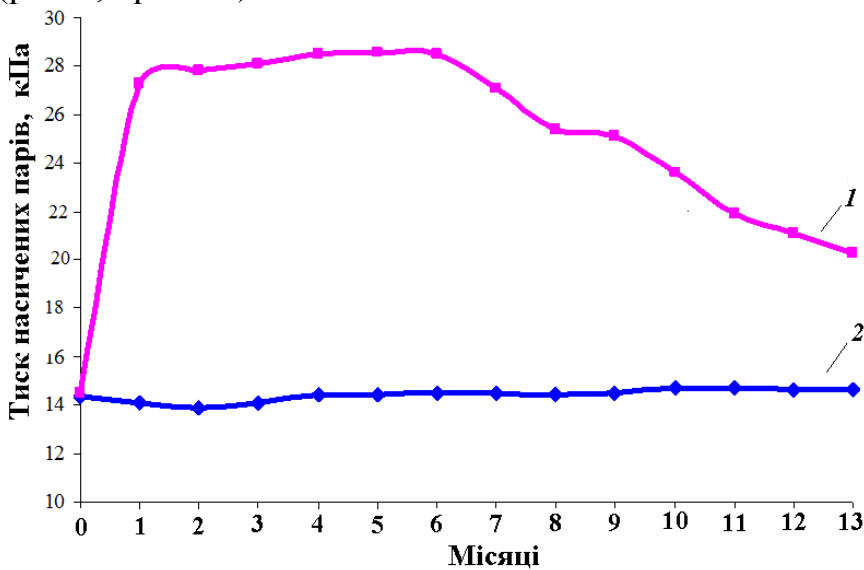
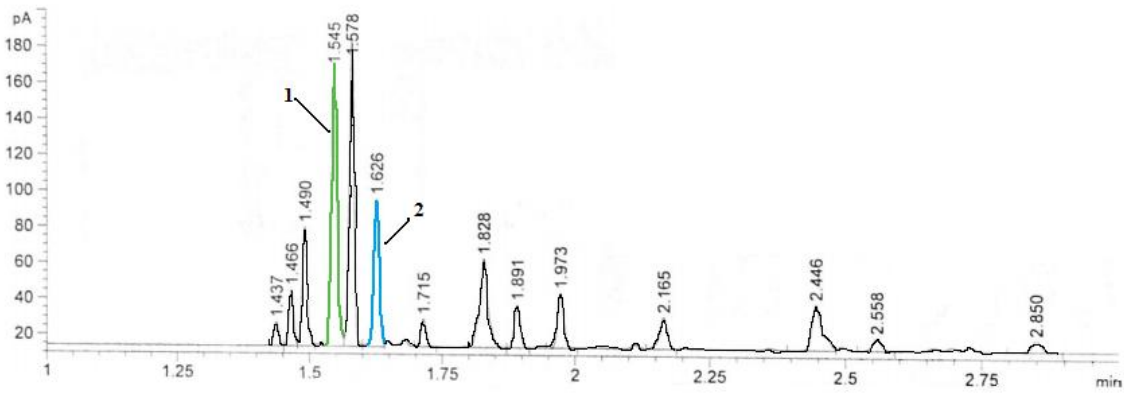
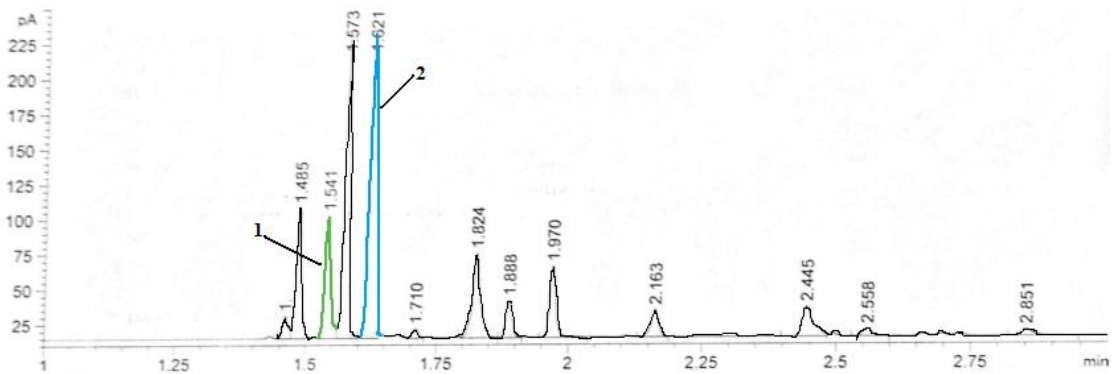


Рис. 5. Зміна значення тиску насичених парів сумішевого етанольного палива залежно від часу: 1 – E-85* (E-85 + 0,01 %, мас. CNO_s-Br_n); 2 – E-85

Такі зміни можна пояснити участю молекул етанолу в утворенні супрамолекулярних сольватних угруповань, центром яких є нанорозмірні карбонові частинки. Нанорозмірні сфероїдальні частинки мають структуру графіту. Саме присутність спряжених подвійних зв'язків сприяє тому, що наночастинки активно адсорбують спирти, що призводить до ефекту зміни ТНП. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять кулонівські сили взаємодії між електронами та ядрами молекул етанолу та наноприсадки. 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. Це підтверджено результатами газохроматографічного аналізу парової фази (рис. 6).



а



б

Рис. 6. Хроматограма аналізу парової фази етанольного палива Е-85* (Е-85 + 0,01 %, мас. CNO_s-Br_n): а – свіжоприготовленого, б – через рік після приготування; 1 – етанол, 2 – пентан

Другою проблемою використання етанольних палив, що ставить його у невідгідні умови порівняно з вуглеводневим паливом, є корозійна активність. Відомо, що розчинність кисню в етанолі в сім разів вища, ніж у воді. Використання абсолютного етанолу у складі сумішевого палива Е-85 забезпечує високу гідрофільність системи, що спричиняє її обводнення. Підвищення концентрації деполаризатора (кисню) збільшує електропровідність рідкої фази, спричиняючи більшу швидкість корозії. В табл. 3 і на рис. 7 подано експериментальні результати дослідження корозійної активності моторних палив Е-85, Е-85* порівняно з ізооктаном як моделлю вуглеводневого палива та з типовою антикорозійною присадкою ТЕТА (триетилентетрамін).

Таблиця 3

Корозійні властивості паливних композицій

Номер з/п	Склад паливної композиції	Ступінь корозії у часі, діб			
		0,125	1	2	3
1	Ізооктан	0	0	0	0
2	Е-85	2а	2	2	3
3	Е-85* (Е-85 + 0,01 %, мас. CNO_s-Br_n)	1а	1а	1а	1а
4	Е-85* + 0,01 %, мас.,ТЕТА	1а			
5	Е-85 + 0,01 %, мас.,ТЕТА	1а			

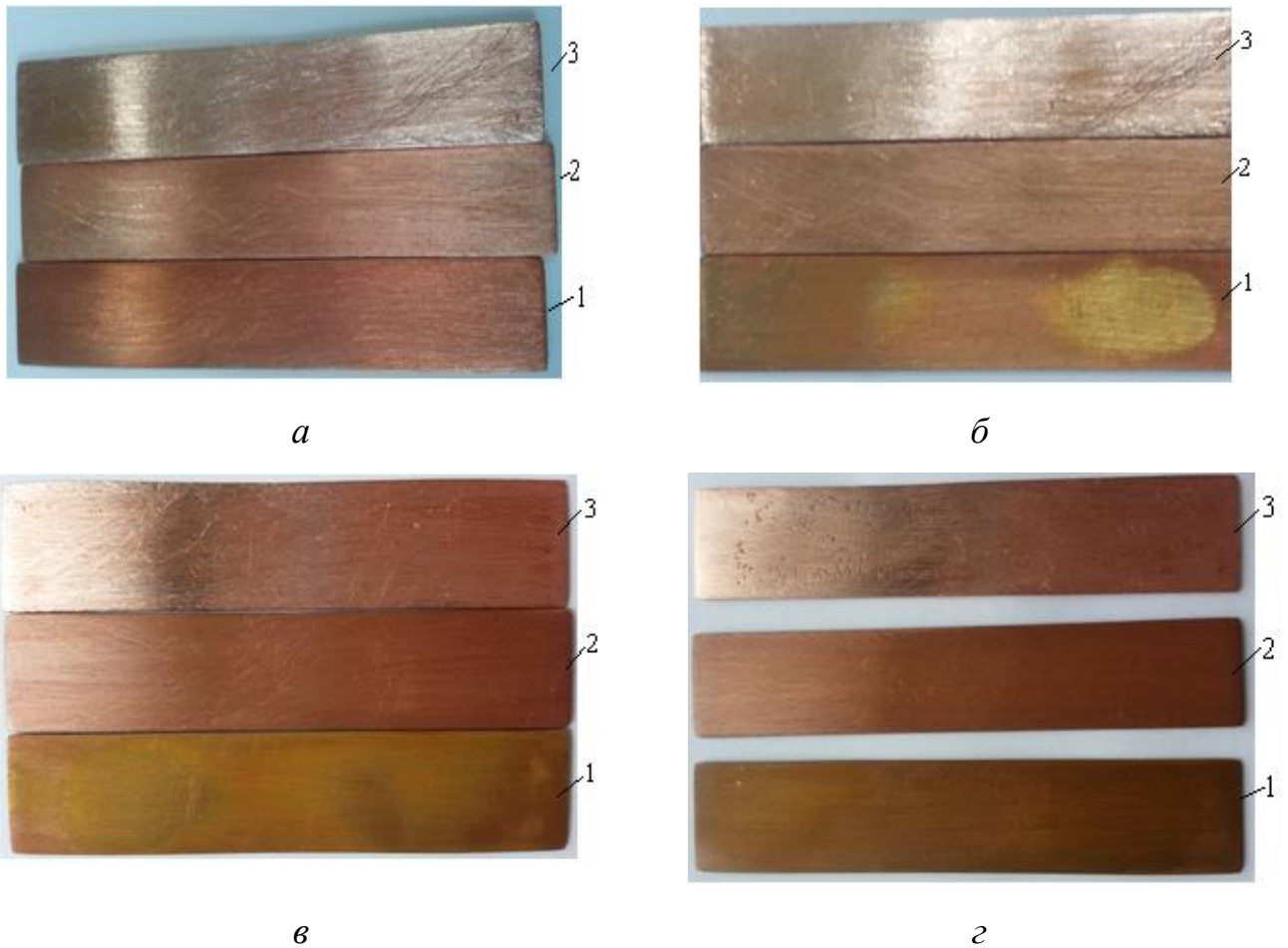


Рис. 7. Стан поверхні мідної пластинки після витримки в різних паливах: *а* – через 3 год; *б* – через 1 добу; *в* – через 2 доби; *г* – через 3 доби: 1 – базове сумішеве етанольне паливо Е–85; 2 – паливо Е–85* (містить 0,01 %, мас. бромованих карбонових нанокластерів); 3 – модельне паливо ізооктан

З наведених даних видно, що додавання до складу базового сумішевого палива Е–85 сфероїдальних карбонових наночастинок CNO_s-Br_n знижує його корозійну агресивність на одиницю. За ефективністю антикорозійної дії запропонована присадка зіставляювана з таким типовим інгібітором корозії, як ТЕТА (табл. 3) і не потребує додаткового введення інгібіторів у паливо.

Під час використання альтернативних моторних палив на основі етанолу, через низькі мастильні властивості останнього, гостро постає питання зношування паливної апаратури. Оцінку швидкості зносу паливних насосів визначали за зміною робочого тиску на виході паливного насоса залежно від часу випробувань.

Стеновими випробуваннями встановлено, що при роботі з сумішевим етанольним паливом з додаванням присадки сфероїдальних карбонових наночастинок (рис.8, крива 1) зношування паливного насоса менше, ніж зношування його під час роботи з високооктановим нафтовим бензином А-95 (рис.8, крива 2), а також із сумішевим етанольним паливом без додавання присадки (рис.8, крива 3).

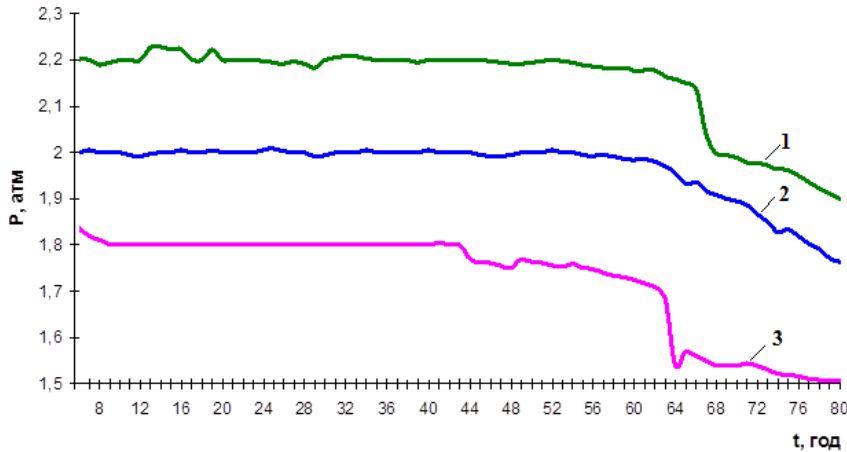


Рис. 8. Динаміка зміни робочого тиску паливного насоса під час роботи на різних паливах: 1 – E-85*; 2 – A-95; 3 – E-85

Вплив бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок на *протизносні властивості* етанольних моторних палив оцінювали за показником несучої здатності мастильного шару в умовах тертя ковзання. На рис. 9 показано залежність інтенсивності зношування зразків у часі при терті ковзання в мастильному середовищі з різних дослідних зразків палив.

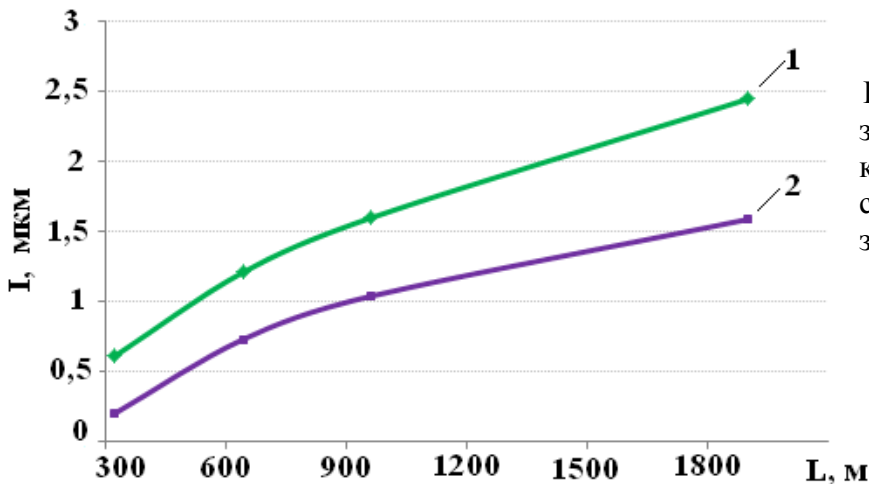


Рис. 9. Залежність інтенсивності зношування зразків у часі при терті ковзання в мастильному середовищі з різних дослідних зразків палив: 1 – E-85, 2 – E-85*

Порівняльні випробування показали, що протизносні властивості палива E-85* кращі за протизносні властивості базового палива E-85.

Результати випробувань властивостей дослідних зразків палив на критичне навантаження до задиру наведено на рис. 10. Виявлено, що додавання 0,01 %, мас. присадки сфероїдальних карбонових наночастинок до етанолу дає змогу збільшити його несучу здатність у півтора рази.

Як видно з рис. 10, ефективність експериментально встановленого значення критичного осьового навантаження до задиру палива зменшується в ряду: E-85* – A-95 – E-85.

Установлений ряд зниження протизносних властивостей за показником зношування у часі та за показником критичного осьового навантаження до задиру підтверджує високі протизносні властивості розроблених етанольних палив із присадкою сфероїдальних карбонових наночастинок порівняно з базовим паливом E-85.

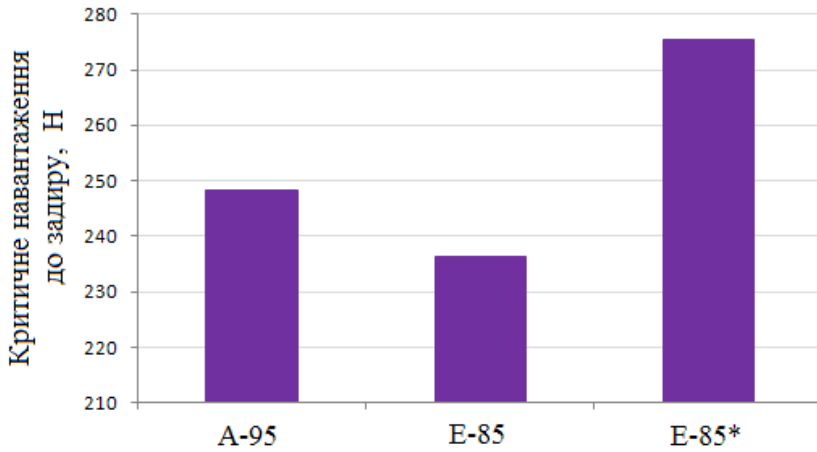
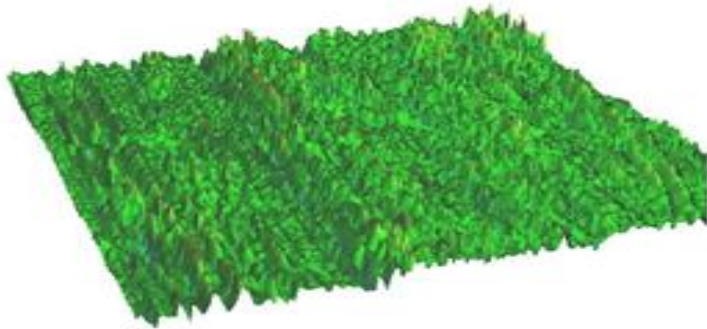


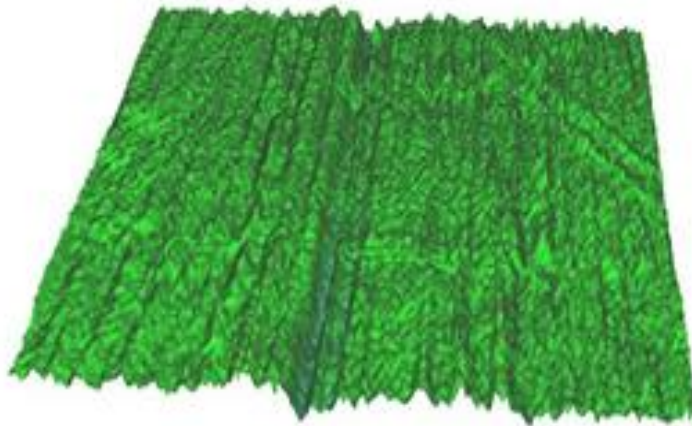
Рис. 10. Значення критичного навантаження до задиру дослідних зразків палив

З рис. 11, який наочно демонструє характер зносу бронзової втулки з використанням трьох зазначених видів палив, видно, що під час роботи на етанольному паливі E-85* поверхня має менше виривів, відсутні порізи.

**Сумішеве
етанольне паливо
E-85**



**Автомобільний
бензин А-95**



**Сумішеве
етанольне паливо
E-85***

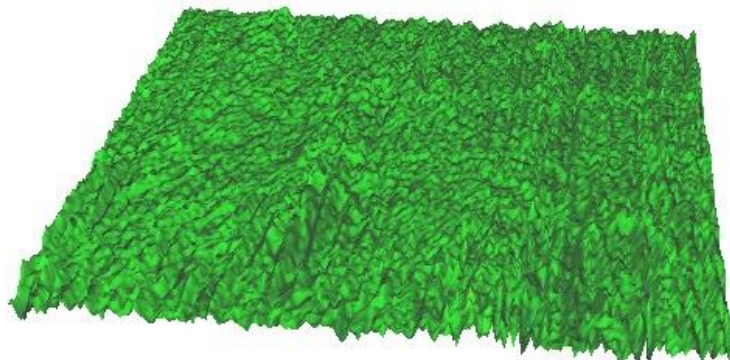


Рис. 11. Порівняльні характеристики металевих поверхонь тертя під час роботи на різних паливах

Це свідчить про протікання процесів з більш м'яким характером зношування, ніж на базовому паливі Е–85 та навіть на нафтовому бензині А–95. Це пояснюється «пластифікуванням» поверхні нанорозмірними структурами відповідно до ефекту Ребіндера.

Для визначення повноти згоряння палив та сумарного впливу наявності присадки сфероїдальних карбонових наночастинок у паливах на дальність пробігу автомобілів було проведено порівняльні ходові випробування товарного автомобільного бензину А–92 (базове паливо «АвтоЗАЗ»), базового сумішевого палива Е–85 та сумішевого палива Е–85* на полігоні Запорізького автомобільного заводу («АвтоЗАЗ») за однакових умов з виміром дальності пробігу автомобіля. Дані порівняльних випробувань наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Результати порівняльних ходових випробувань палив

Номер п/п	Зразок палива	Крутний момент, М _к , Н·м (3000 об/хв)	Пробіг на 1 л 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	–	–

Із наведених даних видно, що дальність пробігу автомобіля вища, а витрати сумішевого етанольного палива нижчі за наявності в ньому присадки сфероїдальних карбонових кластерів і відрізняються від результатів, отриманих на нафтовому автомобільному бензині А–92, лише на 5,1 %. Виявлений ефект пояснюється особливостями взаємодії нанокарбонових частинок з молекулами етанолу з утворенням супрамолекулярних угруповань, що, як показано вище, підвищує парціальний тиск легких вуглеводнів у газовій фазі, забезпечуючи кращу повноту згоряння сумішевого етанольного палива.

Енерго-екологічні показники двигуна під час роботи на паливі Е–85* порівняно з нафтовим автомобільним бензином А–95 було оцінено в стендових випробуваннях, здійснених в Інституті проблем машинобудування НАН України (ІПМаш, м. Харків). Експеримент здійснювали на двигуні МеМЗ–307.1 з розподіленим упорскуванням палива та електронним блоком керування Микас 7.6 з регулюванням кута випередження запалення та тривалості упорскування палива без адаптації та з адаптацією двигуна для роботи на етанольному паливі.

Енерго-екологічні показники двигуна МеМЗ–307.1 під час роботи на різних паливах в економічному режимі ($n = 2800 \text{ хв}^{-1}$) подано на рис. 12 та 13.

У процесі порівняльних випробувань виявлено, що розроблене сумішеве паливо за деякими енерго-екологічними показниками перевершує бензин А–95, а саме: збільшуються значення максимального крутного моменту (на 4 %) та

ефективного коефіцієнта корисної дії (на 20 %); зменшується на 17 % показник питомої ефективної витрати теплоти.

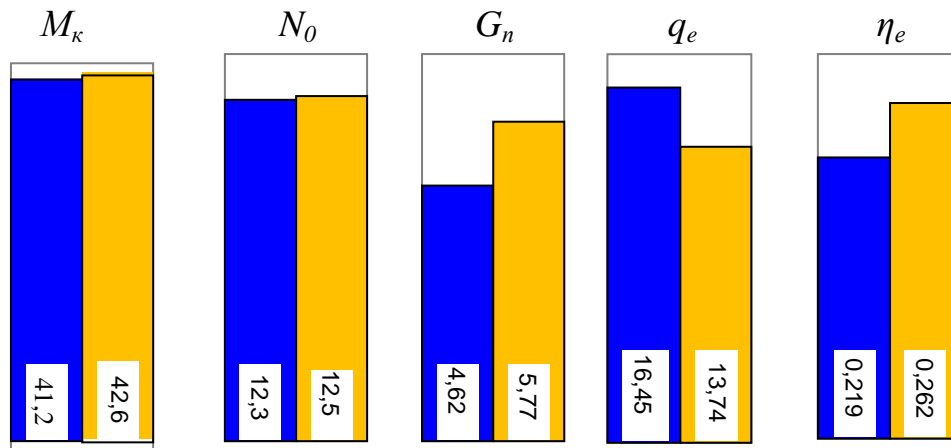


Рис. 12. Енергетичні характеристики двигуна MeM3-307.1 під час роботи на різних паливах: ■ бензин А-95; ■ сумішеве етанольне паливо Е-85* з бромованими нанокарбоновими присадками (0,01 % мас.); M_k – максимальний крутний момент, кН·м; N_0 – ефективна потужність, кВт; G_n – витрата палива, кг/год; q_e – показник питомої витрати теплоти, МДж/(кВт·год); η_e – ефективний ККД

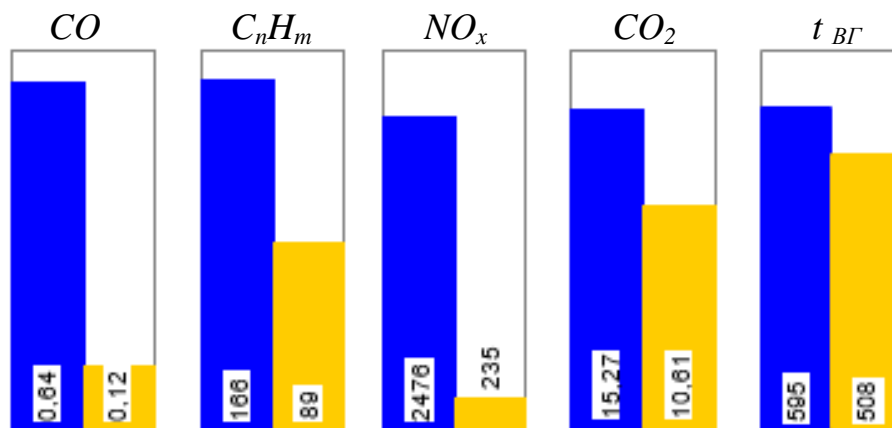


Рис. 13. Екологічні характеристики двигуна MeM3-307.1 при роботі на різних паливах: ■ бензин А-95; ■ - сумішеве етанольне паливо Е-85 з бромованими нанокарбоновими присадками (0,01 % мас.); CO, % мас; C_nH_m , млн⁻¹; NO_x , млн⁻¹; CO_2 , %; t_{BG} (відпрацьованих газів), °C

Стендовими випробуваннями підтверджено, що за наявності в етанольному паливі присадки бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок кількість викидів монооксиду вуглецю зменшується у п'ять разів, викидів вуглеводнів – удвічі, викидів оксидів азоту – в 10 разів порівняно з бензином А-95.

У п'ятому розділі наведено результати фізико-хімічних досліджень композицій на основі обраної нанокарбонової присадки, які пояснюють її позитивний вплив на експлуатаційні властивості палив.

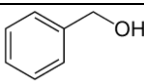
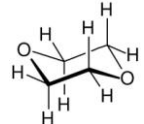
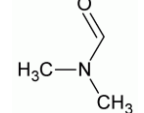
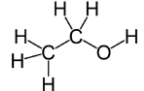

Розчинення бромованих нанокарбонових частинок в органічному субстраті супроводжується утворенням навколо них сольватної оболонки, розмір якої істотно залежить від хімічної природи розчинника. Експериментально було

визначено область когерентного розсіювання, яка відповідає розміру структурних угруповань у різних розчинниках. Як свідчать наведені в табл. 5 дані, розмір доменів, що утворюються при сольватації наночастинок CNO_s-Br_n , у досліджуваних розчинниках змінюється від 21 до 1000 нм. Для етанолу він становить ~ 400 нм, що значно перевищує розмір індивідуальних частинок присадки (6 – 100 нм).

Чіткої залежності між розміром домену, що утворюється при розчиненні наночастинок CNO_s-Br_n , діелектричною проникністю та дипольним моментом як основними фізичними характеристиками розчинника не спостерігається. Втім, за даними, наведеними в табл. 5, у ряду: діоксан – диметилформамід – етанол з об'ємом домену добре корелює акцепторне число розчинника: його значення зростає в тому напрямку, в якому зростає і розмір домену CNO_s-Br_n – розчинник.

Таблиця 5

Розміри доменів, утворених із сольватованих нанокарбонових кластерів CNO_s-Br_n у різних середовищах, оцінені методом динамічного когерентного розсіювання лазерного світла, і фізико-хімічні властивості відповідних розчинників

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

Ця залежність наводить на думку, що в утворенні доменів не виключена 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 густиною (бензиловий спирт, діоксан), які є добрими донорами електронів, блокують утворення стійких зв'язків з наночастиками CNO_s-Br_n .

Утім, в утворенні сольватної оболонки навколо бромованих нанокарбонових структур в етанольному середовищі основну роль відіграють сили електростатичної взаємодії (рис.14).

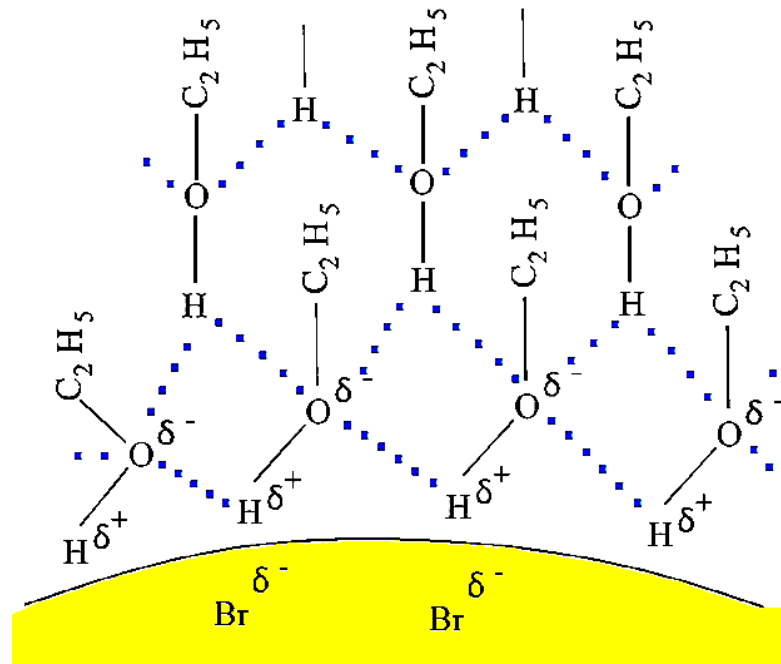


Рис.14. Орієнтаційне упорядкування молекул етанолу під дією бромованих сфероїдальних карбонових кластерів

Упорядкована структура доменів з орієнтацією гідроксильних груп всередину до центротворюювальних нанокарбонових часток, а вуглеводневих фрагментів молекул розчинника – назовні – суттєво змінює фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики середовища. Зокрема, структурування середовища в присутності наночастинок CNO_s-Br_n впливає на значення його діелектричної проникності ϵ , про зміну якої свідчить концентраційна залежність електроємності плоского конденсатора C , між обкладками якого розміщено досліджуваний розчин (рис. 15).

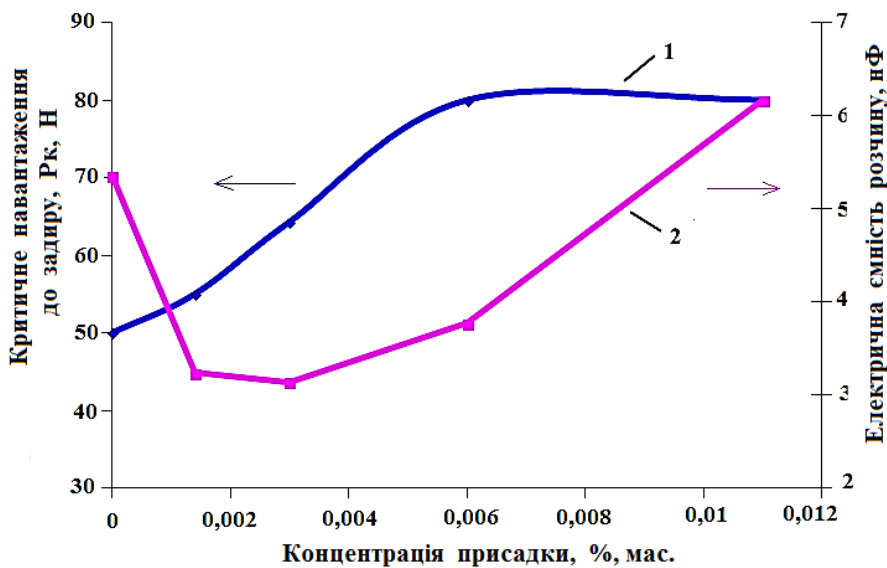


Рис. 15. Концентраційна зміна критичного навантаження розчину до задиру (крива 1) та електричної ємності конденсатора з етанольним розчином бромованих сфероїдальних карбонових наночастинок між обкладками (крива 2)

Наведені на рис.15 дані вказують на те, що позитивна ефективна дія нанорозмірної сфероїдальної карбонової присадки спостерігається в області низьких робочих концентрацій (0,001– 0,01 мас.%) її в етанольному паливі.

Гідрофобізація сумішевого палива (зниження C_i , відповідно, ε) покращує його протизношувальні властивості (критичне навантаження до задиру структурованого розчину зростає, рис. 15). Через участь молекул етанолу в доменуутворенні підвищується його теплота випаровування. Одночасно зростає ступінь випаровування легколетких вуглеводневих компонентів, що забезпечує поліпшення пускових властивостей та кращу повноту згоряння сумішевого етанольного палива, яке містить присадку нанорозмірних сфероїдальних карбонових кластерів.

Таким чином, поліпшення фізико-хімічних властивостей та експлуатаційних характеристик етанольного палива Е-85 при додаванні до нього 0,001 – 0,01 %, мас. присадки CNO_s-Br_n пояснюється орієнтаційним впорядкуванням молекул середовища навколо наночастинок за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса) 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 вискоєфективного 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 наночастинок, 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 наночастинок 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 E-85* з додаванням нанокарбонових матеріалів CNO_s-Br_n на 20% менші, ніж базового етанольного палива E-85 під час роботи двигуна в однакових умовах.

7. Стендовими випробуваннями на автомобільному двигуні MeM3-307.1 досліджено експлуатаційні та екологічні показники сумішевого палива E-85 із бромованими сфероїдальними карбоновими нанокластерами порівняно з бензином A-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 A-95.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 хімотології. 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 I. – С. 35–38.

Здобувачем експериментально показана можливість використання нанорозмірних сфероїдальних кластерів як присадок для покращення експлуатаційних властивостей сумішевих етанольних палив.

2. 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

Здобувачем досліджено вплив нанокарбонових кластерів на трибологічні та корозійні властивості етанольних моторних палив шляхом формування надмолекулярної структури цих палив.

3. Нові підходи до створення альтернативних моторних палив з поновлюваної сировини / О. А.Гайдай, Н. Ю. Хімач, В. С. Пилявский, Е. В. Полункин. // ScienceRise. – 2016. – №6. – С. 13–21. DOI:10.15587/2313-8416.2016.71955

Здобувачем проведено порівняльні дослідження експлуатаційних показників товарного вуглеводневого бензину та сумішевого етанольного палива Е-85 з нанокарбоновими кластерами.

4. 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.

Здобувачем досліджено вплив нанорозмірних карбонових сфероїдальних кластерів на процес структуроутворення з подальшою зміною експлуатаційних характеристик сумішевого етанольного палива.

5. Диметилловый эфир и спирты С1-С4 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.

Здобувачем обґрунтовано ефективність використання високих концентрацій етанолу в суміші з бензином.

6. 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.

Здобувачем виконано дослідження зміни тиску насичених парів палива залежно від його хімічного складу.

7. Спиртовмісні палива / Є. В.Полункін, С. О. Зубенко, О. О. Гайдай, О. В. Кузнецова // Вісник НАУ. – 2010. – №2. – С. 137–141.

Здобувачем розглянуто літературу з питань використання етанолу як основи альтернативних спиртовмісних палив.

8. 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.

Здобувачем здійснено експериментальні дослідження, оброблення експериментальних даних та необхідні розрахунки.

9. 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.

Здобувачем виконано приготування зразків для проведення експериментальних досліджень, аналіз отриманих даних

10. Полункін Є. В. Етанол у бензинах / Є. В. Полункін, О. О. Мальченко, Г. О. Ковтун. // Катализ и нефтехимия. – 2008. – №16. – С. 58–62.

Здобувачем проведені експериментальні дослідження та оброблення даних.

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

Здобувачем проведені експериментальні дослідження, оброблення експериментальних даних, а також написання тексту патенту.

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 хімотології», 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 хімотологічних характеристик етанолвмісних палив / О.О. Гайдай, С.О. Зубенко, Є.В. Полункін // III Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології»: 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 хімотологічних властивостей бензино-етанольних паливних композицій / О.О. Гайдай, С.О. Зубенко, Т.М. Каменєва [та ін.] // IV Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології», 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 хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: V Міжнародна науково-технічна конференція, 5–8 жовтня 2014р.: 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 2015р.: тези доп. – Гомель, 2015. – С.187

АНОТАЦІЯ

Гайдай О. О. Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. Національний авіаційний університет, м. Київ, 2019 р.

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

Методами ТЕМ, СЕМ, АСМ, КР-спектроскопії та рентгенофазового аналізу синтезованих карбонових матеріалів доведено їх приналежність до наноматеріалів сферичної форми з розміром частинок у діапазоні 6...100 нм, які містять цибулеподібні (*carbon onion*) кластери.

За допомогою методу динамічного когерентного розсіювання лазерного світла показано, що введення присадки бромованих нанокарбонових кластерів до органічного середовища супроводжується утворенням навколо них сольватної оболонки, розмір якої змінюється від 21 до 1000 нм залежно від хімічної природи розчинника. Для етанолу розмір утворюваних сольватних угруповань (доменів) становить ~ 400 нм, що значно перевищує розмір індивідуальних частинок присадки. Доведено, що зміна мікрогетерогенної структури палива проявляється у зміні фізико-хімічних, експлуатаційних та екологічних характеристик палива. Зокрема, встановлено, що наявність у складі сумішевого палива нанокарбонових кластерів покращує пускові та корозійні властивості палива. Наведено результати порівняльних досліджень експлуатаційних показників товарного вуглеводневого бензину та сумішевого етанольного палива Е-85 з присадкою бромованих нанокарбонових структур. Показано суттєві переваги альтернативних палив за такими параметрами, як протизадирні та протизносні властивості, екологічні характеристики, а також встановлено можливість зменшення витрат сумішевого етанольного палива під час застосування мікрोकількостей нанокарбонових матеріалів як присадок.

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

ABSTRACT

Haidai O.O. Performance properties of ethanol fuels with spheroidal nanosized carbon clusters. - Manuscript.

The thesis for the degree of candidate of technical sciences, speciality 05.17.07 - Chemical technology of fuel and lubricants. National aviation university, Kyiv, 2019.

The thesis is dedicated to creating of ethanol fuel with improved performance and environmental properties.

One of the ways to create environmentally friendly fuels of non-petroleum origin can be the development of compound ethanol fuel formulations. Considering the unsatisfactory lubricating properties of ethanol fuels, as well as corrosivity, high heat of evaporation, the introduction of polyfunctional additives to the composition of the fuel is proposed. As the latter, the product was used to synthesize nanocarbon material obtained by the method of electric arc discharge in propane-butane medium at atmospheric pressure, a pulse voltage at the generator output of 6–10 kV and a pulse frequency of the original voltage from 1 to 100 kHz. Using TEM, SEM, AFM, Raman spectroscopy, and X-ray phase analysis of synthesized carbon materials, it has been proved that they belong to spherical nanomaterials with a predominant particle size of 6–100 nm, which contain onion-like carbon nanoclusters). Brominated nanoparticles are used as additives.

It has been established that to improve the operational and environmental characteristics of ethanol fuel, it is sufficient to introduce low concentrations (10–3–10⁻² wt.%) into the synthesized brominated nanoparticles. The concept of the formation of solvate formations in the organic medium — domains whose size, determined by the photon correlation laser spectroscopy method, varies from 21 to 1000 nm depending on the chemical nature of the solvent, is proposed and substantiated.

For ethanol, the size of such formations was ~ 400 nm, which significantly exceeds the size of the individual additive particles. It is shown that the change in the microheterogeneous structure of fuels affects the change in its physicochemical, operational and environmental characteristics: the dielectric constant and hydrophobicity of the medium decrease, the pressure of saturated vapors increases, which improves the starting properties of the fuel; hydrophobization of the environment contributes to reducing the corrosion properties of ethanol fuel by 1, as a result of which additional introduction of a corrosion inhibitor is not required; the carrying capacity of the fuel in the presence of brominated nanoparticles increases by 1.5 times compared with the base fuel with a corresponding decrease in damage to the metal surface of friction pairs.

During the comparative bench tests it was revealed that the developed composite fuel exceeds the A-95 gasoline in terms of energy and environmental performance, namely: the values of the maximum torque (by 4%) and the effective efficiency (by 20%) increase; the indicator of specific effective heat consumption decreases by 17%; the amount of emissions is reduced: carbon monoxide - by five times, emissions of unburned hydrocarbons - by two times, emissions of nitrogen oxides - by 10 times in comparison with motor gasoline A-95.

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