



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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Антоніна КУСТОВСЬКА

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022

### **ЗАВДАННЯ**

#### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Сіфорова Андрія Олександровича

1. Тема роботи: «Вплив поверхнево-активних речовин на тиск насиченої пари спиртовмісного вуглеводню», затверджена наказом ректора від 22.08.2022 р. № 1103/ст.

2. Термін виконання роботи: з 26.09. 2022 р. по 30.11.2022 р.

3. Вихідні дані до роботи:

- Пентан;
- Гептан;
- Ізопропіловий спирт;
- Неонол АФ 9-10.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Випаровування та тиск насиченої пари. Основні властивості поверхнево-активних речовин. Розділ 2.

Об'єкти та методи дослідження. Розділ 3. Визначення впливу ПАР на зміну тиску насичених парів спиртовмісних вуглеводнів. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список використаних джерел.

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

- Графік зміни приросту тиску насичених парів спиртовмісних вуглеводнів при збільшенні концентрації ПАР;
- Графік зміни приросту тиску насичених парів спиртовмісного та чистого пентану при збільшенні концентрації ПАР;
- Графік зміни приросту тиску насичених парів спиртовмісного та чистого гептану при збільшенні концентрації ПАР.

6. Календарний план-графік.

| № з/п | Завдання   | Термін виконання        | Відмітка про виконання |
|-------|--|-------------------------|------------------------|
| 1.    | Одержання теми. Пошук та аналіз необхідної літератури.   | 26.09.2022 – 30.09.2022 |                        |
| 2.    | Оформлення літературного огляду.   | 01.10.2022 – 05.10.2022 |                        |
| 3.    | Проведення експериментальних досліджень зміни ТНП спиртовмісних вуглеводнів при збільшенні концентрації ПАР. | 06.10.2022 – 20.10.2022 |                        |
| 4.    | Обробка і тлумачення результатів експерименту. Оформлення експериментальної частини і висновків.             | 21.10.2022 – 26.10.2022 |                        |
| 5.    | Проведення аналізу методів охорони навколишнього середовища та охорони праці.                                | 27.10.2022 – 10.11.2022 |                        |
| 6.    | Оформлення дипломної роботи, підготовка презентації та доповіді.   | 11.11.2022 – 12.11.2022 |                        |
| 7.    | Захист дипломної роботи  | 24.11.2022              |                        |

7. Консультанти з окремих розділів.

| Розділ                           | Консультант<br>(посада, П.І.Б)      | Дата, підпис   |                  |
|----------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------|
|                                  |                                     | Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона навколишнього середовища | к.б.н., доцент Падун А.О.           |                |                  |
| Охорона праці                    | к.м.н., професор<br>Халмурадов Б.Д. |                |                  |

Дата видачі завдання: 26 вересня 2022 р.

Керівник дипломної роботи Ледовських В.М. д.х.н., проф. \_\_\_\_\_  
прізвище, ініціали підпис

Завдання прийняв до виконання Сіфоров А.О. \_\_\_\_\_.  
прізвище, ініціали підпис

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Вплив поверхнево-активних речовин на тиск насиченої пари спиртовмісного вуглеводню»: 105 с., 17 рис., 10 таблиць, 98 бібліографічних посилання.

**Об'єкт дослідження** – вплив поверхнево-активних речовин на деякі показники якості спиртовмісного вуглеводню.

**Предмет дослідження** – аналіз впливу поверхнево-активних речовин на фізико-хімічні характеристики спиртовмісного вуглеводню та механізм їх дії.

**Метою дипломної роботи** є визначення впливу поверхнево-активних речовин на тиск насиченої пари, поверхневий натяг та досліджуваної речовини з часом.

Завдання роботи:

- аналіз причин втрати паливами їх кондиційності;
- дослідження причин та процесу випаровування вуглеводневих рідин;
- аналіз існуючих методів і засобів вимірювання тиску насиченої пари вуглеводнів;
- експериментальне визначення впливу неіоногенної поверхнево-активної речовини неополу на тиск насичених парів спиртовмісних вуглеводнів;
- обговорення результатів експерименту.

В дипломній роботі досліджено вплив поверхнево-активних речовин та їх концентрації на тиск насичених парів спиртовмісних вуглеводнів.

Досліджено зв'язок між складом моделі палива та рівнем зміни тиску її насиченої пари, що спостерігається зі збільшенням концентрації добавки.

**Ключові слова:**

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, ВИПАРОВУВАНІСТЬ, ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ, ВІДНОВЛЕННЯ ЯКОСТІ ПАЛИВ, СПИРТОВМІСНІ ВУГЛЕВОДНІ, ЗБЕРІГАННЯ ПАЛИВ, ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПАЛИВ, МІЖМОЛЕКУЛЯРНІ СИЛИ.

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....  | 9  |
| ВСТУП.....  | 10 |
| РОЗДІЛ 1. ВИПАРОВУВАННЯ ТА ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ. ОСНОВНІ<br>ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН..... | 13 |
| 1.1. Переваги та недоліки використання спиртовмісних палив.....   | 13 |
| 1.2. Зміна властивостей нафтопродуктів під час зберігання.....  | 14 |
| 1.3. Теоретичні аспекти випаровування вуглеводневих рідин.....  | 16 |
| 1.4. Тиск насиченої пари нафтопродуктів.....  | 22 |
| 1.5. Поверхневий натяг.....   | 27 |
| 1.6. Методи зміни поверхневого натягу.....  | 30 |
| 1.7. Поверхнево-активні речовини.....   | 32 |
| 1.7.1. Мікробні поверхнево-активні речовини.....  | 34 |
| 1.7.2. Аніонні поверхнево-активні речовини.....   | 35 |
| 1.7.3. Катіонні поверхнево-активні речовини.....  | 36 |
| 1.7.4. Неіоногенні поверхнево-активні речовини.....   | 36 |
| 1.7.5. Амфотерні поверхнево-активні речовини.....   | 37 |
| 1.8. Міцелоутворення у розчинах ПАР.....  | 37 |
| 1.9. Висновки до розділу.....   | 42 |
| РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....  | 43 |
| 2.1. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних речовин.....   | 43 |
| 2.1.1. Фізико-хімічні характеристики пентану.....   | 43 |
| 2.1.2. Фізико-хімічні характеристики гептану.....   | 44 |
| 2.1.3. Фізико-хімічні характеристики ізопропілового спирту.....   | 45 |
| 2.2. Вибір поверхнево-активних речовин.....   | 47 |
| 2.2.1. Вимоги до ПАР.....   | 47 |
| 2.2.2. Неол АФ 9-10 та його фізико-хімічні характеристики .....   | 50 |
| 2.3. Тиск насиченої пари над вуглеводнями з нелеткою домішкою.....                                      | 52 |
| 2.4. Взаємодія в системі «вуглеводень-спирт-ПАР».....   | 53 |

|   |    |
|---|----|
| 2.5. Метод вимірювання зміни тиску насиченої пари.....  | 54 |
| 2.6. Метод вимірювання поверхневого натягу.....   | 56 |
| 2.7. Визначення складу парової фази.....  | 58 |
| 2.8. Висновки до розділу.....   | 61 |
| РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ПАР НА ЗМІНУ ТИСКУ НАСИЧЕНИХ ПАРІВ СПИРТОВМІСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ.....       | 62 |
| 3.1. Методика проведення експерименту.....  | 62 |
| 3.2. Результати проведення експерименту.....  | 63 |
| 3.3. Обговорення результатів експерименту.....  | 66 |
| 3.3.1. Порівняльний аналіз результатів експериментів зі спиртовмісними вуглеводнями.....            | 66 |
| 3.3.2. Порівняльний аналіз результатів експериментів зі спиртовмісними та чистими вуглеводнями..... | 68 |
| 3.4. Висновки до розділу.....   | 70 |
| РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....   | 71 |
| 4.1. Вплив неону, пентану, гептану та ізопропанолу на навколишнє середовище.....                    | 71 |
| 4.2. Методи зниження впливу досліджуваних речовин на навколишнє середовище.....                     | 75 |
| 4.3. Висновки по розділу.....   | 77 |
| РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....  | 78 |
| 5.1. Вступ.....   | 78 |
| 5.2. Аналіз умов праці.....   | 78 |
| 5.2.1. Організація робочого місця.....  | 78 |
| 5.2.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників, що діють на робочому місці.....         | 79 |
| 5.2.2.1. Природне та штучне освітлення.....   | 79 |
| 5.2.2.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.....  | 80 |
| 5.2.2.3. Виробничий шум.....  | 81 |
| 5.2.2.4. Небезпека ураження електричним струмом.....  | 82 |

|   |    |
|---|----|
| 5.3. Заходи з охорони праці.....  | 82 |
| 5.4. Засоби індивідуального захисту.....                                | 83 |
| 5.5. План дій у випадку розливів реактивів та надзвичайні ситуації..... | 85 |
| 5.6. Пожежна безпека.....   | 85 |
| 5.7. Розрахункова частина.....  | 88 |
| 5.8. Висновки по розділу.....   | 92 |
| ВИСНОВКИ.....   | 94 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....                                     | 96 |



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ПАР – поверхнево-активна речовина.
- ТНП – тиск насиченої пари.
- ККД – коефіцієнт корисної дії.
- ПІР – поверхнево-інактивні речовини.
- ПНР – поверхнево-неактивні речовини.
- ККМ – критична концентрація міцелоутворення.
- СПАР – синтетичні поверхнево-активні речовини.
- ЕПАР – ендогенні поверхнево-активні речовини.
- МПАР – мікробні поверхнево-активні речовини.
- АПАР – аніонні поверхнево-активні речовини.
- КПАР – катіонні поверхнево-активні речовини.
- НПАР – неіоногенні поверхнево-активні речовини.
- ГЛБ – гідрофільно-ліпофільний баланс.
- ГХ – газова хроматографія.
- ПФХ – парофазна хроматографія.
- ГРРХ – газорідинна розподільна хроматографія.
- ГДК – гранично допустима концентрація.

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

Україна, будучи однією з енергозалежних країн Європи, в загальному балансі споживає більше 60–70 % імпортних енергоресурсів. Цьому сприяє не тільки відсутність виробництва власних енергоресурсів, а й їх неефективне використання, що створює загрозу національним інтересам та національній безпеці держави. Тому вирішення проблеми енергозбереження та енергоефективності є одним з пріоритетних в умовах енергетичної кризи в країні.

Втрати від випаровування нафтопродуктів при їх зберіганні становлять основну частку всіх втрат. Статистичні дані свідчать, що втрати нафти і нафтопродуктів від випаровування в світі коливаються у межах 0,5-1,7% від загального обсягу перероблюваної сировини, в той час як в Україні вони значно більші і становлять приблизно 3-7% [1].

Згадане нами явище випаровування нафтопродуктів приводить до іншої проблеми – проблеми запобігання втрат палив від випаровування, до якої увага дослідників і практиків прикута ще з моменту початку використання людством вуглеводневої сировини та продуктів її переробки в якості джерела енергії. Проте вирішення цієї проблеми залишається актуальним і нині [2,3].

Зміна хімічного складу нафтопродуктів спричиняє зміну їх властивостей. Палива за своїми фізико-хімічними показниками мають відповідати встановленим в законодавстві вимогам і нормам. Палива які за одним чи декількома показниками перестають відповідати цим вимогам називають некондиційними [4].

Некондиційні палива, як правило, відновлюються методом складання сумішей із палив однієї марки, що мають запас якості за показниками, які підлягають виправленню, або шляхом додавання компонента, якого не вистачає. До таких компонентів відносять речовини, отримані при ректифікації некондиційних палив. Однак цей процес має ряд недоліків. Перед

розділенням в ректифікаційній колоні, некондиційне паливо підлягає нагріванню до 350°C, але при настільки високій температурі не уникнути процесу термічного розкладу вуглеводнів.

Ми припускаємо, що застосування поверхнево-активних речовин може полегшити процес виділення корисних компонентів з некондиційних палив та усунути недоліки процесу ректифікації палив.

**Мета роботи** – визначення впливу поверхнево-активних речовин на тиск насиченої пари, поверхневий натяг та досліджуваної речовини з часом.

**Завдання роботи:**

- встановити речовини, що будуть задовольняти всі вимоги для використання в експерименті;
- встановити поверхнево-активну речовину, що здатна до міжмолекулярної асоціації з усіма складовими досліджуваних речовин;
- розробити метод визначення зміни тиску насиченої пари спиртовмісних вуглеводнів;
- дослідити залежність зміни тиску насиченої пари досліджуваних речовин від концентрації поверхнево-активної речовини;
- дослідити залежність отриманих даних від складу випробуваних речовин та індивідуальних властивостей їх складових.

**Об'єкт дослідження** – вплив поверхнево-активних речовин на деякі показники якості спиртовмісного вуглеводню.

**Предмет дослідження** – аналіз впливу поверхнево-активних речовин на фізико-хімічні характеристики спиртовмісного вуглеводню та механізм їх дії.

**Методи дослідження.**

В процесі виконання роботи автором було використано наступні методи:  
1) лабораторні – визначення зміни тиску насичених парів досліджуваних речовин при додаванні та збільшенні концентрації ПАР; 2) методи математично-статистичної обробки результатів експерименту з використанням програми для роботи з електронними таблицями Microsoft Excel.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше запропоновано застосування неіоногенних поверхнево-активних речовин як добавок до спиртовмісних палив, при використанні останніх як сировини для процесу отримання світлих фракцій нафтопродуктів.

2. Доведено, що зростання тиску насиченої пари спиртовмісних вуглеводнів при збільшенні концентрації неіоногенних ПАР відбувається за рахунок утворення тимчасових зв'язків між молекулами ПАР зі спиртами та вуглеводнями.

3. Виявлено як сила утворених міжмолекулярних зв'язків впливає на зміну парціального тиску компонентів речовин на поверхні розчину.

### **Практична значущість.**

Практичне значення магістерської роботи полягає в тому, що одержані результати можуть бути використані в процесах відновлення якості некондиційних палив. Дані результати дають можливість збільшити вихід світлих нафтопродуктів при перегонці некондиційних палив та усунути недоліки цього процесу.

### **Особистий внесок.**

Робота є власною науковою працею автора. Мету та завдання дослідження визначено при прямій участі автора. Автором безпосередньо зібрано, впорядковано і проведено аналіз літературних джерел за темою роботи, виконано експериментальні дослідження. Автор особисто брав участь в організації і проведенні лабораторних досліджень, обробці та узагальненні результатів експериментальних досліджень. Планування експериментів, обговорення та тлумачення одержаних результатів проводилася автором спільно з науковим керівником, докт. тех. наук Ледовських В.М.

# РОЗДІЛ 1

## ВИПАРОВУВАННЯ ТА ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

### 1.1. Переваги та недоліки використання спиртовмісних палив.

Як відомо [5], введення до складу автомобільних бензинів оксигенатів підвищує їх детонаційну стійкість, оскільки збільшення вмісту кисню в паливі сприяє збільшенню повноти згорянню вуглеводнів, знижує теплоту згоряння паливо-повітряної суміші, пришвидшує відведення тепла з камери згорання, і в результаті знижується максимальна температура горіння. До переваг використання оксигенатів відносяться підвищення октанового числа бензину без збільшення вмісту в ньому аренів та зменшення рівня токсичності відпрацьованих газів.

EN 228:2000 установлює максимально допустимий вміст оксигенатів в паливі, %: метанол — 3, етанол — 5, ізопропанол та ізобутанол — 10, третбутанол — 7, ефіри  $C_{5+}$  — 15, інші моноспирти та ефіри з температурою кінця кипіння не вище  $210^{\circ}C$  — 10.

Спирти досить давно почали застосовуватися в двигунах внутрішнього згорання. Нині вони використовуються в складі палива, оскільки збільшують потужність двигуна, одночасно знижуючи температуру в камері згорання. Завдяки зниженій температурі відпрацьованих газів, інтенсивному відведенню теплоти із циліндрів, ККД роботи двигуна, який працює на спиртах є вище, аніж при роботі на нафтовому паливі [6].

При додаванні спиртів знижується виділення продуктів неповного згорання палив, зменшується здатність до утворення сажі. Однак, водночас з цим зростають викиди у навколишнє середовище альдегідів (як наслідок неповного окиснення спиртів), також можливе збільшення викидів оксидів азоту. Крім того, спирти є гігроскопічними, мають низькі змащувальні

властивості, є корозійно агресивними та негативно впливають на стан конструкційних матеріалів.

Важливим недоліком спиртовмісних бензинів є їх фазова нестабільність, обумовлена наявністю їх складі навіть невеликих кількостей води і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю складових палива. Додаванням до спиртових палив відповідних модифікаторів і стабілізаторів виникаючі труднощі вдається подолати.

Для забезпечення кращого рівня стабільності спиртовмісних бензинів при виробництві, зберіганні і використанні необхідно: запобігати потраплянню до їх складу води; застосовувати стабілізуючі добавки або співрозчинники, для гомогенізації системи бензин–вода–спирт. Рекомендується додавати спирт до палива безпосередньо перед заправкою автомобіля [5].

Як стабілізатори для спиртовмісних бензинів пропонується використовувати: аліфатичні спирти  $C_3-C_{12}$  нормальної і розгалуженої будови, алкілацетати, феноли, прості та складні ефіри і їх металоорганічні похідні, кетони, аміни, ПАР, гліколи та їх ефіри, а також альдегіди, кетали, ацетали, алкілкарбонати, карбонові кислоти та суміші всіх зазначених вище сполук.

На сьогодні для роботи двигунів застосовуються альтернативні палива на основі таких спиртів: бутилового (бутили), метилового (метанол) та етилового (етанол). Вони можуть використовуватися як основні палива або як добавки до палив нафтового походження.

## **1.2. Зміна властивостей нафтопродуктів під час зберігання.**

Під час зберігання палива відбувається ряд фізико-хімічних процесів, що в результаті призводять до зміни показників його якості. Найбільший вплив на зміну характеристик палива мають випаровуваність та хімічні перетворення його вуглеводневих компонентів.

З усіх рідких нафтових палив найбільших фізико-хімічних змін під час зберігання, а особливо в літній період, зазнають бензини, оскільки вони містять фракції, які легко випаровуються за нормальних умов. Схильність бензинів до втрат від випаровування напряду залежить від їх фракційного та компонентного складу і тиску насичених парів. Причому жоден із наведених показників не можна назвати визначальним, оскільки не можна розглядати вплив одного з чинників, не враховуючи дію решти [7].

Як наслідок процесу випаровування легкі фракції пального втрачаються, що призводить до погіршення пускових властивостей двигунів, зниження здатності палива до сумішоутворення з повітрям, повноти згоряння палива тощо [8].

У процесі зберігання бензинів велику роль відіграє їх хімічна стабільність як один з найважливіших показників якості палива. Це пов'язано з тим, що, по-перше, бензини досить часто зберігаються протягом тривалих термінів, а по-друге, для приготування бензинів застосовують компоненти вторинного походження, які істотно розрізняються за своєю хімічною стабільністю, і компоненти, що містять певну кількість ненасичених вуглеводнів, які легко вступають в реакцію з киснем у повітрі та вільними радикалами інших вуглеводнів. Внаслідок проходження процесів окислення в бензині накопичуються кислі продукти (органічні кислоти), а далі відбувається ущільнення, полімеризація та конденсація продуктів окислення, накопичуються смоли та осади. Процес окислення залежить від вуглеводневого та групового складу і технології виробництва палива, а також від його температури. Як відомо, при підвищенні температури всі вказані фізико-хімічні перетворення прискорюються [9].

Одним із основних показників, що впливають на випаровуваність палива є фракційний склад, але він не дає можливості об'єктивно оцінити випаровуваність палив. Так, температура початку кипіння речовин нормується вимогами стандартів як "не нижче" певного значення, чим створює широкий простір для тлумачення цього показника. Як приклад: бензин з температурою

початку кипіння 50°C буде вважатись як такий, що відповідає вимогам стандарту, проте випаровуваність цього бензину може бути недостатньою для запуску двигуна, особливо за низьких температур навколишнього середовища.

Інші точки википання нормуються як “не вище” певного значення. Це дає змогу краще оцінити здатність палив до випаровування, але не дає змоги оцінити температуру википання окремих фракцій бензину, особливо в інтервалах 10-50% та 50-90% википання всього об’єму [10].

### **1.3. Теоретичні аспекти випаровування вуглеводневих рідин.**

Доведення процесу тривалого зберігання вуглеводневих рідин до досконалості – це одне з нелегких завдань, що потребує комплексного підходу для вирішення [11]. Випаровування – це одна з найважливіших і, одночасно з тим, найбільш суперечливих властивостей рідких палив, що супроводжується втратою цінних легких фракцій, в основному насичених вуглеводнів, і призводить до незворотного погіршення їх фізико-хімічних властивостей [12]. Зокрема, змінюється фракційний склад палив, погіршуються їх пускові властивості, зменшується повнота згоряння, межі стійкого горіння, збільшується рівень шкідливих речовин у відпрацьованих газах та схильність палив до нагароутворення. Зниження октанового числа призводить до погіршення експлуатаційних характеристик транспортних засобів, зниження рівня надійності та довговічності їх експлуатації [12, 13]. Підвищення випаровування палив може викликати утворення парових пробок, що призводить до порушення надходження палива в камеру згоряння, спричиняє обмерзання карбюратора, а також є причиною потрапляння палив до навколишнього середовища, що значно погіршує екологічну ситуацію.

Сучасна теорія випаровування нафти та нафтопродуктів базується на наукових дослідженнях Бударова, Лейбензона, Константинова, Чернікіна, Колесніка та їх послідовників [14, 15].



Згідно до сучасної теорії випаровування палив, парова фаза, що утворюється на поверхні палива, досягає у вузькому шарі стану насичення і лише потім вона дифундує в навколишнє середовище [16]. Дослідженню проблеми втрат палив від випаровування резервуарного парку присвячена велика кількість робіт Ірисова, Абузової, Бронштейна, Яковлева. За дослідженнями цих авторів, втрати в резервуарних парках від природного випаровування при “малих” та “великих диханнях” досягають близько 80% від загального об’єму втрат [12, 17].

Випаровування рідких вуглеводнів при зберіганні нормується ДСТУ 12.1.007-76 ССБТ і є ендотермічним процесом статичного характеру. Якщо до вуглеводневої рідини не підводиться тепло з навколишнього середовища, то в результаті вона охолоджується, а інтенсивність процесу випаровування зменшується. При випаровуванні в нерухоме навколишнє середовище над поверхнею палива утворюються конвективні потоки парів, викликані дифузією пари, які прискорюють процеси випаровування [18]. Залежно від молекулярної маси компонентів пари, конвективні потоки можуть спрямовуватися вгору або вниз. При порівнянні характеристик кінетики випаровування палив, застосовують універсальну формулу визначення швидкості випаровування [19]. Фізична стабільність палив, тобто їх здатність зберігати свої властивості при тривалому зберіганні, транспортуванні та експлуатації також залежить від їх здатності до випаровування [20].

Дослідження процесів випаровування рідин беруть свій початок ще з минулих століть. Дж. Дальтон (1803 р.) встановив, що при сталій температурі швидкість випаровування  $w_{\text{вип}}$  є прямо пропорційна площі випаровування  $S$ , тиску насиченої пари за даної температури  $P_s$  та тиску  $P$ , встановленим у даний момент часу, і обернено пропорційна до тиску в системі  $P_{\text{атм}}$  [21]:

$$w_{\text{вип}} = A * S \left( \frac{P_s * P}{P_{\text{атм}}} \right), \quad (1.1)$$

де  $A$  – коефіцієнт пропорційності, що є залежним від коефіцієнту дифузії. Якщо випаровування відбувається у відкритому резервуарі, то пара

безперервно надходить від поверхні рідини до атмосфери ( $P=0$ ), тому випаровування буде відбуватися з постійною і максимальною швидкістю:

$$w_{\text{вип}} = A * S \left( \frac{P_S}{P_{\text{вип}}} \right). \quad (1.2)$$

В закритому ж резервуарі, з такою швидкістю рідина буде випаровується лише в початковий момент, а потім швидкість буде зменшуватися, наближаючись до нуля за  $P = P_S$ . Зі зростанням температури рідини, зростає і число молекул, що мають достатній рівень кінетичної енергії для подолання сил міжмолекулярної взаємодії. При підвищенні тиску пари на поверхні рідини і досягнення умови рівності  $P_S = P_{\text{атм.}}$ , відбувається процес, відомий як кипіння рідини [22]. Отже, тиск насиченої пари вуглеводневої рідини це основний показник, що визначає її випаровування. Цей показник є похідною від складу рідини і залежить від температури середовища та співвідношення фаз “пара-рідина” [23]. Тиск насиченої пари в лабораторних умовах визначають за допомогою методу Рейда (ДСТУ 1756-52), суть якого полягає в реєстрації, за допомогою показників манометру, тиску насиченої пари бензину, розміщеного в об’ємі спеціальної бомби та нагрітого на водяній бані до  $38^{\circ}\text{C}$ . Співвідношення між об’ємами рідкої та парової фаз в бомбі Рейда складає 1:4. Другий метод – метод Валявського-Бударова (ДСТУ 6668-53), що ґрунтується на визначенні зміни об’єму пароповітряної суміші при нагріванні бензину до  $38^{\circ}\text{C}$  в скляному приладі при співвідношенні об’ємів рідкої та парової фаз 1:1 [24].

Температура навколишнього середовища, тиску пари речовини та її температури кипіння визначають швидкість процесу випаровування. Математично цей зв’язок описується рівнянням Клаузіуса-Клапейрона [25].

Найбільш точною (з похибкою 2–3%) серед емпіричних формул визначення теплоти випаровування рідин є формула Кистяківського, яка пов’язана з температурою кипіння речовини  $T_{\text{кип}}$ . Оскільки палива є багатокомпонентними сумішами вуглеводнів, кожен з яких має власну

температуру кипіння, то процес випаровування таких рідин буде проходити набагато складніше [26].

Швидкість випаровування рідини не залежить від її маси, а визначається природою речовини, її температурою кипіння та площею вільної поверхні, а в природних умовах ще і швидкістю руху повітряних мас над вільною поверхнею рідини. Відомо, що над поверхнею рідини в процесі випаровування утворюються дифузійні потоки [18, 27]. При випаровуванні речовин, молекулярна маса яких є значно меншою, в порівнянні з молекулярною масою повітря (наприклад,  $H_2O$ ), конвективні потоки будуть направлятися вгору. А для рідких вуглеводневих палив, молекулярна маса яких є більшою за молекулярну масу повітря – вниз. Ці потоки полегшують відрив молекул з поверхні рідини, чим вони і прискорюють процес випаровування. Сумарна швидкість випаровування може визначатися швидкістю процесів дифузії пари газової фази або ж інтенсивністю випаровування молекул з поверхні шару рідини [27, 28].

У техніці дифузію прийнято розділяти на два види: молекулярну і конвективну. Механізм молекулярної дифузії є подібним до перенесення тепла через теплопровідність, а переміщення речовини відбувається у вигляді молекулярного потоку. При конвективній дифузії рідина переноситься у вигляді окремих часточок, або об'єму пари, значно більшого за розмірами, ніж окремі молекули.

Кінетика випаровування вуглеводневих палив враховує також такі важливі фактори як час, концентрація компонентів суміші, співвідношення об'ємів рідкої та парової фаз, газодинамічні умови середовища. Процес молекулярної дифузії описується законом Фіка. Цей закон визначає умови статичного випаровування, яке відбувається при зберіганні палив у резервуарах. Вуглеводневі рідини при випаровуванні у нерухомій фазі створюють конвективні потоки, що утворюються внаслідок різниці молекулярної маси пари вуглеводнів і повітря та температурного градієнта в шарі, що межує з поверхнею випаровування. До основних факторів, що

визначають швидкість статичного випаровування рідких вуглеводневих палив відносять такі їх властивості: тиск насиченої пари, теплота випаровування, коефіцієнти дифузії та теплопровідності, теплоємність, а також умови, за яких відбувається випаровування – тиск навколишнього середовища, температура палива, розміри, форма та матеріал резервуара [23, 29].

Випаровування є основним фактором стабільності палив при його зберіганні, транспортуванні та експлуатації. Його визначають як якісно (тиск насиченої пари, фракційний склад, густина, в'язкість, теплоємність, коефіцієнт дифузії), так і кількісно – за методом Бударова (продувка бензину десятикратним обсягом повітря при 20°C) [30].

Процес випаровування є фазовим переходом першого роду, оскільки для цього переходу є властивою рівність ізобарно-ізотермічних потенціалів двох співіснуючих у рівновазі фаз, і стрибкоподібна зміна ентропії (S) та об'єму (V) при переході речовини з однієї фази в іншу [31].

Вплив випаровування на зміну фізико-хімічних властивостей вуглеводневих палив зумовлений як зміною тиску насиченої пари і фракційного складу палив, так і умовами зберігання. Швидке випаровування, і пов'язане з ним зниження якості, відбувається при зберіганні палив в негерметичних резервуарах. За здатністю вуглеводнів до випаровування, а також за ступенем зміни їх якості внаслідок цього процесу, нафтопродукти можна розмістити в такий послідовний ряд: бензини > реактивні палива > дизельні палива > газотурбінні палива > котельні палива > оливи для реактивних двигунів > оливи моторні.

Випаровування легких фракцій вуглеводневих рідин спричиняє зниження октанового числа, тиску насиченої пари, і, відповідно, підвищення температури початку кипіння ( $t_{пк}$ ), оскільки випаровуються насамперед найлегші фракції з найменшою  $t_{пк}$ , а в окремих випадках може підвищитися температура кінця кипіння, та збільшитися густина через обважнення фракційного складу [17, 32]. Ці зміни зумовлюють негативні наслідки при експлуатації транспортно-технічних засобів. Наприклад, якщо при зберіганні

авіаційного бензину, загальні втрати становлять 1,2% від загальної маси палива, то його якість зміниться таким чином: відносна густина бензину збільшиться на 0,002, температура початку кипіння зросте на 3°C, температура википання 10%-вої фракції – на 2°C, 50%-вої фракції – на 1°C, пружність пари знизиться на 20%, а октанове число – на 0,5 одиниць [33].

Втрати від “великих дихань” з’являються внаслідок потрапляння в атмосферу пароповітряної суміші при заповненні резервуара нафтопродуктами. Об’єм газового простору при цьому зменшується. При викачуванні нафтопродукту з резервуару відбувається зворотне явище – надходження повітря в резервуар. Втрати від “великих дихань” зростають разом зі збільшенням оборотності (кількості циклів приймання-відвантаження) резервуарів і залежать від кліматичної зони, в якій знаходиться резервуар.

Втрати від “малих дихань” виникають як наслідок зміни температури і тиску в газовому просторі резервуару протягом доби. З підвищенням температури навколишнього середовища вдень, резервуар нагрівається, що спричиняє підвищення тиску та температури пароповітряної суміші, а отже і збільшення випаровування вуглеводневих рідин, особливо легких фракцій. Зростання тиску в парогазовому просторі призводить до автоматичного відкривання “дихального” клапану і виходу пароповітряної суміші в атмосферу. Важливе значення при цьому має показник заповнення резервуару нафтопродуктом, адже він пов’язаний з об’ємом газового простору, зменшення якого веде до зменшення втрат легких фракцій від випаровування. Вночі нафтопродукт охолоджується, відповідно тиск пароповітряної суміші знижується, в газовому просторі створюється частковий вакуум і відбувається протилежне явище – повітря потрапляє до резервуару через впускний клапан. При довготривалому зберіганні вуглеводневих палив здебільшого мають місце втрати від “малих дихань” [34].

#### 1.4. Тиск насиченої пари нафтопродуктів.

Тиск насиченої пари — це тиск пари, яка перебуває в стані рівноваги з рідиною або твердим тілом за даної температури.

Якщо насичену пару стискати без зміни температури, то рівновага порушується. Густина пари зростає, а отже зростає й швидкість конденсації, що приведе до зниження густини пари. Це процес відбуватиметься доти, доки густина пари не повернеться до початкового значення. Можна зробити висновок, що концентрація молекул насиченої пари за сталої температури не залежить від об'єму.

Тиск є пропорційним концентрації  $p=nkT$  (рівняння стану ідеального газу), де  $p$  – тиск газу,  $n$  – концентрація молекул,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура. Оскільки концентрація молекул речовини в насиченій парі  $n$  не залежить від об'єму, то й тиск насиченої пари  $p$  також не залежить від об'єму, а лише від температури середовища. Ця залежність, на відміну від залежності для ідеального газу за сталого об'єму, не є прямо пропорційною.

Закон Рауля – тиск насиченої пари певного компонента розчину, тобто парціальний тиск пари компонента, є рівним тиску насиченої пари цієї речовини у її вільному стані, помноженому на її мольну частку в розчині  $x_i$ :

$$p_i = p_i^0 * x_i \quad (1.3)$$

Для розчинника можна записати:

$$p_1 = p_1^0 * x_1 \quad (1.4)$$

Оскільки у бінарному розчині  $x_1 = 1 - x_2$ , то:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (1.5)$$

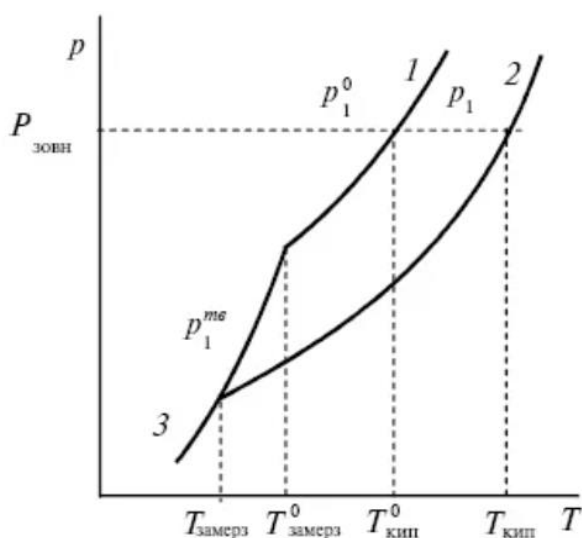
Тобто, відносне зменшення тиску насиченої пари розчинника над розведеним бінарним розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини  $x_2$  і не залежить від її природи.

Якщо другий компонент розчину це нелетка речовина, то  $p_1$  є також і загальним тиском насиченої пари над розчином, і дорівнює  $P_{\text{заг}}$ . Розчини, які підпорядковуються закону Рауля, називаються ідеальними [35].

Із рівняння (1.3) можна зробити висновок, що при будь-якій температурі  $p_1 < p_1^0$  і температурна крива залежності тиску пари розчинника над розчином 2 буде розташовуватися нижче кривої тиску пари чистого розчинника 1 (рис. 1.1). Тобто, при будь-якому зовнішньому тиску  $P_{\text{зовн}}$  температура кипіння розчину  $T_{\text{кип}}$ , який містить розчинені нелеткі речовини, буде вищою за температуру кипіння чистого розчинника  $T_{\text{кип}}^0$ . Для досить розбавлених розчинів можна припустити, що зміна температури кипіння  $\Delta T_{\text{кип}}$  є пропорційною молярній концентрації розчину  $m$ :

$$\Delta T_{\text{кип}} = E * m, \quad (1.6)$$

де  $E$  — це ебуліоскопічна стала розчинника [36].



**Рис. 1.1. Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розбавлених розчинів.**

Якщо при переході розбавленого розчину нелеткої речовини в тверду фазу утворюються кристали розчинника, то за температури початку кристалізації лінія тиску розчину 2 повинна перетинати лінію тиску пари твердого розчинника 3 (див. рис. 1.1). Із рис. 1.1. видно, що температура початку замерзання розбавленого розчину  $T_{\text{замерз}}$  буде нижчою, ніж

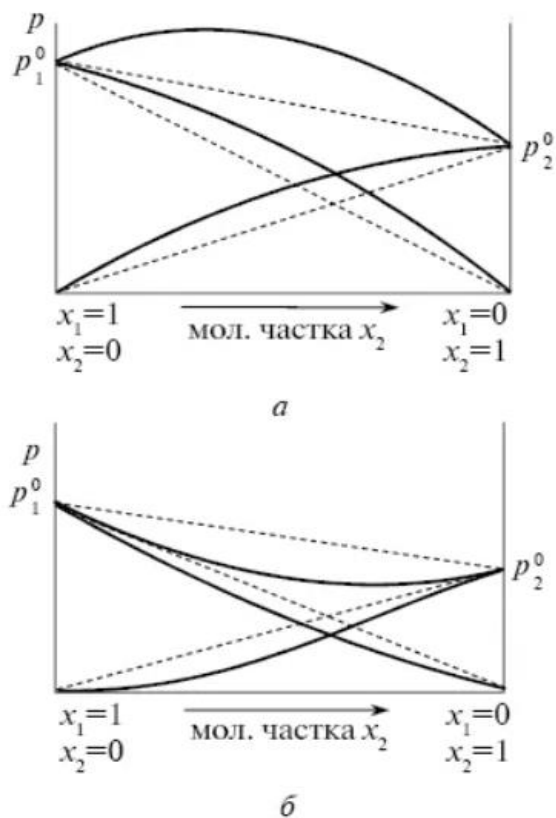
температура замерзання чистого розчинника  $T_{\text{замерз}}^0$ . Для досить розбавлених розчинів можна прийняти, що зменшення температури замерзання  $\Delta T_{\text{замерз}}$  є пропорційним молярній концентрації розчину  $m$

$$\Delta T_{\text{замерз}} = K * m, \quad (1.7)$$

де  $K$  — це криоскопічна стала розчинника [36].

Ебуліоскопічний та криоскопічний методи дослідження, що базуються відповідно на вимірюванні величини підвищення  $T_{\text{кип}}$  і зниження  $T_{\text{замерз}}$  розбавлених розчинів нелетких речовин, знайшли своє застосування у фармацевтичній практиці.

Розчини, які не підпорядковуються закону Рауля, називаються реальними. Якщо парціальні тиски компонентів розчину є вищими за значення, розраховані за законом Рауля, то їх називають позитивними відхиленнями від ідеальності, якщо нижчі — негативним відхиленнями, як, наприклад, для сумішей органічних речовин типу  $C_6H_6-(CH_3)_2CO$ ,  $(C_2H_5)_2O-CHCl_3$  (рис. 1.2).



**Рис. 1.2.** Позитивні (а) й негативні (б) відхилення від ідеальності.



Пунктиром вказані відповідні залежності для ідеальних розчинів.

Для реальних розчинів наведені вище рівняння закону Рауля будуть справедливими тільки при заміні концентрації певною її функцією, яка називається термодинамічною активністю, або ж просто активністю відповідного компонента  $a_i$ . Наприклад, рівняння (1.3) набуває наступного вигляду:

$$p_i = p_i^0 * a_i \quad (1.8)$$

Рівняння (1.8) називається узагальненим рівнянням закону Рауля і може застосовуватися як для ідеальних, так і для реальних розчинів. Величина активності розчину залежить від природи і концентрації всіх компонентів розчину, а також від тиску і температури середовища. Розв'язавши рівняння (1.8) відносно  $a_i$ , маємо наступне рівняння:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (1.9)$$

Із виразу (1.9) випливає, що, по-перше,  $a_i$  — величина безрозмірна і, по-друге, є відносною активністю, тому що виражається вона через відношення тиску пари компонента у складі даного розчині до тиску пари компонента у його чистому стані. Такий стан можна вважати стандартним, по відношенню до нього проводиться визначення активності та де вона дорівнює одиниці. Такий підхід використовується при дослідженні властивостей розчинів неелектролітів [37].

І.В. Красовський та Л.Д. Грицан показали, що активність кожного з компонентів розчину може бути вирахована за допомогою будь-якої інтенсивної властивості розчину за рівнянням:

$$a_i^\psi = \frac{\psi_i^{x_i}}{\psi_i^0} \quad (1.10)$$

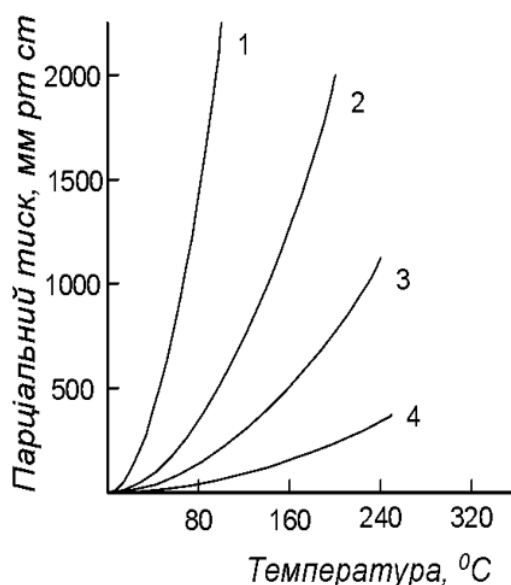
Верхній індекс при  $a_i$  вказує, до якої властивості належить дана активність;  $a_i^\psi = \frac{\psi_i^{x_i}}{\psi_i^0}$  — величина властивості чистої  $i$ -ої речовини;  $a_i^\psi = \frac{\psi_i^{x_i}}{\psi_i^0}$  — диференціальна молярна величина властивості компонента  $i$ , яка

визначається експериментальним шляхом;  $x_i$  — мольна частка досліджуваної речовини у розчині.

Використання методу визначення “активності за властивістю” дозволяє знаходити шукану величину за допомогою властивостей розчину, виміряти які можна достатньо легко і точно (показник заломлення, густина тощо).

Для нафтопродуктів, що є складними багатокомпонентними рідинами, тиск насиченої пари залежить від співвідношення парової та рідкої фаз, температури і складу речовини. При випаровуванні з палив спочатку випаровуються переважно легкі речовини з високим значенням тиску насиченої пари. Тому тиск насиченої пари нафтопродуктів завжди вище на 10-20%, ніж те, що можна очікувати у відповідності до закону адитивності [38].

Найбільше значення тиску насичених парів мають палива, що характеризуються інтенсивним зростанням тиску при температурах вище 60-800°C (рис. 1.3, крива 1). Реактивним паливам властиве менше значення тиску насиченої пари (крива 2). Ще менший парціальний тиск мають палива з межами температури кипіння в діапазоні 238-3500°C (крива 3) [39].



**Рис. 1.3.** Вплив температури на тиск насиченої пари.

*1 – бензин; 2 – реактивне паливо; 3 – дизельне паливо; 4 – паливо з межами кипіння 238-3500°C.*

Відношення об'ємів рідкої і парової фаз речовини істотно впливає на тиск насиченої пари. Зі зростанням співвідношення рідкої і парової фаз  $V_p/V_n$  тиск насиченої пари зростає [40].

Різниця в складах рідкої і парової фаз речовин зростає, як правило, зі зниженням температури середовища і тиску, при нижчих температурах пари збагачуються рідкими фракціями.

### **1.5. Поверхневий натяг.**

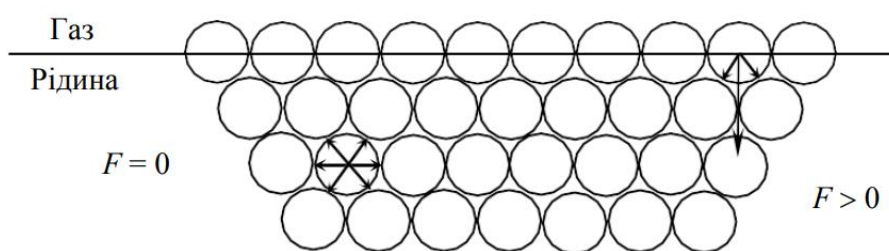
На межі розподілу фаз відбуваються різні процеси та явища, які мають не тільки теоретичний інтерес, але й велике практичне значення у житті, медицині та техніці. До цих процесів відносяться адсорбція, флотація, миюча і мастильна дія та інші, так звані поверхневі явища, які зумовлені силами молекулярної взаємодії. На підставі уявлень про поверхневі явища з'явилась ціла область хімії, яка займається створенням поверхнево-активних речовин, як незамінних компонентів косметично-гігієнічних та миючих засобів.

Поверхневі явища це явища, які пов'язані з особливостями поверхні поділу фаз. Всі поверхневі явища зумовлені силами міжмолекулярної взаємодії. Це пов'язано з тим, що стан і властивості молекул, розташованих поблизу межі поділу фаз, відрізняються від їх властивостей, що проявляються в об'ємі фази [41].

Звісно, сили міжмолекулярної взаємодії є дуже слабкими, проте площа поверхні, на якій вони діють, є дуже значною.

Значення поверхневого натягу є важливою характеристикою, яка визначає властивості поверхні поділу фаз. Поверхня поділу фаз має запас вільної поверхневої енергії внаслідок того, що міжмолекулярні сили зчеплення на межі поділу фаз є різними. Як приклад розглянемо систему «рідина-газ» (Р-Г): молекули, які знаходяться в рідині, оточені такими самими молекулами і їх силові поля повністю компенсовані силовими полями сусідів (рис. 1.4). Внутрішній тиск буде тим вище, чим більш полярною є речовина,

тому що він є наслідком дії міжмолекулярних сил. Наприклад, внутрішній тиск полярної речовини води становить приблизно 14800 атм, а неполярного бензену – 3800 атм. Внаслідок високого внутрішнього тиску рідини є практично неможливо стиснути дією зовнішнього тиску. Молекули, що розташовані на поверхні поділу фаз, зазнають різного за силою притягання з боку молекул, що складають рідке та газоподібне середовища, і мають некомпенсовані силові поля. Молекули рідини на поверхні зазнають дії сил, які силуються втиснути їх всередину рідини, при цьому площа поверхні рідини зменшується.



**Рис. 1.4. Модель геометричної поверхні розділу «рідина-газ».**

Молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, взаємодіє з всіма довколишніми молекулами, що розташовані на відстані  $10^{-7}$  см. Цю відстань називають радіусом сфери дії міжмолекулярних сил взаємодії. Внаслідок симетричного розміщення молекул, сили міжмолекулярної взаємодії в об'ємі фази компенсуються, їх рівнодіюча  $F$  дорівнює нулю (рис. 1.4). Тому для переміщення молекул всередині речовини не потрібно виконувати роботу, спрямовану проти міжмолекулярних сил [42].

Для молекул, що перебувають поблизу межі поділу фаз, рівнодіюча міжмолекулярних сил не дорівнює нулю і вона збільшується, чим ближче вони розташовані до цієї межі (рис. 1.4). Це викликано тим, що частина зони дії молекулярних сил знаходиться в іншій фазі (наприклад, в повітрі або газі). Сила міжмолекулярної взаємодії в газовій фазі істотно менша, ніж в рідині (причиною є більша відстань між молекулами) і рівнодіюча цих сил є спрямованою всередину рідини (рис. 1.4).

Розташовані на поверхні поділу фаз молекули утворюють шар, що називається поверхневим шаром. Він виконує роль еластичної плівки, що

прагне зменшити поверхню рідини до якомога більше. Внаслідок взаємодії молекул, що складають поверхневий шар рідини, з'являється сила, прикладена до контура поверхні, що обмежує поверхню поділу фаз і спрямована до неї по дотичній й зумовлює зменшення площі поверхні. Така сила, що діє на одиницю довжини контура поверхні, називається силою поверхневого натягу ( $\sigma$ ).

Отже, для збільшення площі поверхні рідини необхідно виконати роботу. В оборотному ізотермічному процесі робота, що потрібна для створення одиниці поверхні, дорівнює питомій вільній енергії цієї поверхні. Приймаючи до уваги наслідки другого закону термодинаміки, величина енергії Гіббса розраховується за формулою:

$$\Delta G = \sigma * \Delta S \quad \text{або} \quad \sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} \quad (1.11)$$

де якщо  $\Delta S = 1 \text{ м}^2$ , то  $\sigma = \Delta G$  – питома енергія Гіббса.

Отже, можна стверджувати що поверхневий натяг одиниці поверхні рідини – це максимальна ізотермічна робота утворення цієї поверхні.

Одиниці вимірювання поверхневого натягу в системі СІ:

$$[\sigma] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} = (\text{Н} \cdot \text{м}) \cdot \text{м}^{-2} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Поверхневий натяг для всіх рідин відрізняється і залежить від таких факторів:

- температура;
- полярності молекули;
- здатності утворювати водневі зв'язки та ін.

Чим сильніші утворюються міжмолекулярні зв'язки в даній речовині, тим більше буде її поверхневий натяг на межі поділу з газовою фазою. Таким чином, поверхневий натяг у неполярних рідин менший, оскільки вони мають слабкі міжмолекулярні зв'язки, і більший у полярних рідин. Тобто, значення поверхневого натягу може характеризувати інтенсивності сил взаємодії між молекулами речовини [42].

## 1.6. Методи зміни поверхневого натягу.

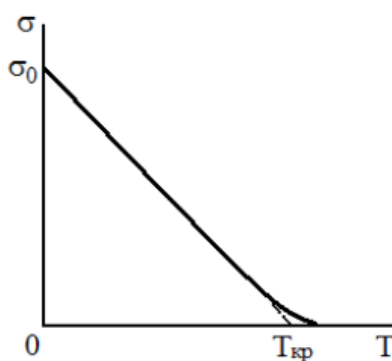
Поверхневий натяг для більшості рідин лінійно зменшується з підвищенням їх температури, оскільки середня відстань між молекулами буде збільшуватися, внаслідок чого сили взаємодії між молекулами послабляються, що в результаті призводить до зменшення поверхневого натягу. Відомо, що за досягнення певної критичної температури, відомої як температура кипіння, величина поверхневого натягу дорівнює нулю.

Рівняння залежності поверхневого натягу рідини від температури має наступний вигляд:

$$\sigma_T = \beta * (T_{кр} - \Delta - T) * \sigma_0 \quad (1.12)$$

де  $\beta$  – це коефіцієнт пропорційності;  $\Delta$  – константа;  $T_{кр}$ ,  $T$  – відповідно температура критична і температура дослідів;  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  – поверхневий натяг рідини за початкової та кінцевої температури [43].

Графічне зображення цієї функції наведено на рис. 1.5. Таким чином, як показано на рис. 1.5, поверхневий натяг рідин лінійно зменшується з підвищенням температури і досягає нульового значення при температурі  $T_{кр}$ .



**Рис. 1.5. Залежність поверхневого натягу від температури.**

Поняття поверхневого натягу чистих речовин значно відрізняються від такого у розчинах. Це пояснюється в першу чергу тим, що склад поверхневого шару від складу внутрішніх шарів розчину відрізняються, і визначається природою розчинника і розчиненої речовини та їх концентрацією.

Всі розчинені речовини, можна розділити за їх впливом на поверхневий натяг розчинника  $\sigma_0$  на поверхнево-активні (ПАР), поверхнево-інактивні (ПІР) та і поверхнево-неактивні (ПНР) речовини.

Для поверхні поділу «водний розчин – повітря» поверхнево-активними називають речовини, що здатні накопичуватися в поверхневому шарі, і затим призводити до зниження поверхневого натягу розчину. Прикладами ПАР є такі органічні сполуки як: жирні кислоти, солі вищих жирних кислот (мила), сульфокислоти та їх солі, спирти, аміни та ін.

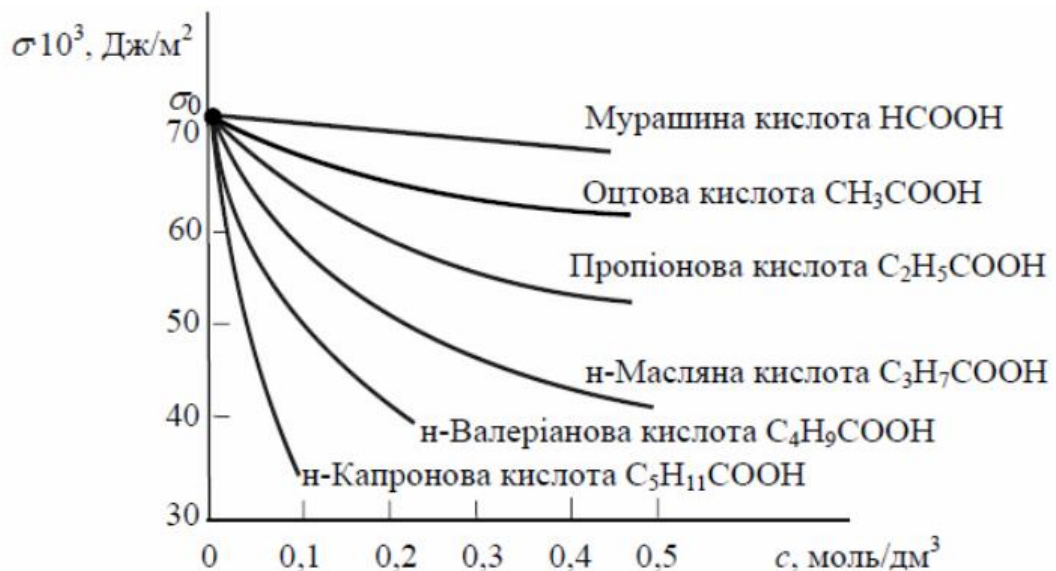
Поверхнево-інактивними (ПІР) називають ті речовини, які при додаванні, на відміну від ПАР, підвищують поверхневий натяг розчинника. Якщо розчинником є вода, то до ПІР можна віднести всі неорганічні електроліти: кислоти, луги, солі.

Особливості ПІР:

- добре розчиняються у воді;
- не є дифільними.

Існують також ПНР – речовини, додавання яких ніяк не впливає на поверхневий натяг води або іншого розчинника. Поверхневий натяг ПНР є близьким до  $\sigma_0$  розчинника, і молекули ПНР рівномірно розподіляються між поверхневим шаром і об'ємом розчину. Прикладом таких речовин можна вважати сахарозу та інші вуглеводи, які майже не змінюють поверхневий натяг води. Але слід пам'ятати, що вуглеводи можуть виявляти поверхневу активність на межі «водний розчин – тверда фаза» або з іншим розчинником.

Варто відзначити що, згідно з правилом Дюкло-Траубе, поверхнева активність жирних кислот, спиртів та інших органічних сполук у водних розчинах рівної концентрації зростає у 3-3,5 рази при збільшенні довжини вуглеводного радикалу на одну групу  $-\text{CH}_2-$ . (рис. 1.6)



**Рис. 1.6.** Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів насичених жирних кислот.

### 1.7. Поверхнево-активні речовини.

Поверхнево-активні речовини – це хімічні сполуки, які при розчиненні або диспергуванні у розчиннику вибірково адсорбуються на поверхні поділу фаз, що в свою чергу визначає їх фізико-хімічні та хімічні властивості, які мають практичне значення.

До визначних фізико-хімічних властивостей ПАР, на яких засновано багато технологічних процесів, в тому числі й ті, що використовуються на збагачувальних фабриках, можна віднести: зниження поверхневого натягу, поверхнева активність, критична концентрація міцелоутворення (ККМ), змочування та гідрофобізація, емульгування, піноутворення, стабілізація та ін.

На властивості ПАР впливає не тільки кількість, але й порядок з'єднання окремих атомів, що входять до складу молекули.

Властивостями, за якими розрізняються ПАР, є:

— зниження поверхневого натягу в сильно розбавлених розчинах як наслідок адсорбції та переорієнтації молекул на поверхні розділу фаз;



— утворення міцел за умови досягнення відповідної концентрації розчину ПАР як наслідок зменшення вільної енергії системи.

Усі синтетичні ПАР є сполуками дифільними. Вони складаються з гідрофобної та гідрофільної частини.

Як гідрофільна частина служать карбоксильна  $\text{COO}^-$ , сульфатна  $\text{OSO}_3^-$  та сульфонатна  $\text{SO}_3^-$  групи, а також поєднання гідрофільних залишків з групами ефірної  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , полігліколевої  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ , або групами, які містять азот.

Гідрофобна частина складається здебільшого з парафінового ланцюга, прямого чи розгалуженого, бензольного або нафталінового кільця з алкільними радикалами.

Поверхнево-активні речовини поділяються наступним чином: колоїдні іоногенні та неіоногенні ПАР (завдяки своїм гідрофобним групам здатні утворювати міцели); біологічні (ендогенні) ПАР (містяться в біологічних тканинах та рідинах, синтезуються в клітинах); мікробні ПАР [44]. Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) є найбільшою за кількістю групою, виробленою із ароматичних вуглеводнів. СПАР це високомолекулярні сполуки органічної природи, що здатні до сорбції на поверхні поділу фаз та до зниження поверхневого натягу розчинників. Неконтрольоване використання СПАР створює суттєве навантаження для довкілля, оскільки вони не розкладаються при потрапленні в навколишнє середовище. Ендогенні поверхнево-активні речовини (ЕПАР) є, зазвичай, неіоногенними за своєю природою сполуками, які синтезуються в клітинах живих істот та виконують низку важливих для організму функцій. До ЕПАР відносять легеневі сурфактанти, ліпіди, фосфоліпіди, які знаходяться у шкірі, слизових оболонках, компонентах жовчі [45]. Мікробні поверхнево-активні речовини (МПАР) – це вторинні метаболіти, до яких відносять гліколіпіди, фосфоліпіди і нейтральні ліпіди, ліпопептиди, ліпопротеїни, жирні кислоти та полімерні ПАР [46]

ПАР використовуються майже в усіх сферах діяльності, саме через їх здатність до змочування та піноутворення, високу поверхневу активність, солюбілізацію, диспергувальну та емульгуючу дію. Деякі ПАР мають весь комплекс цих властивостей, деякі – лише частину.

СПАР застосовують для побутово-господарських цілей (пральні порошки, миючі засоби тощо) з метою солюбілізації забруднень; у косметології (пінки, шампуні, креми, міцелярна вода) – для видалення надлишку серуму. Широкого використання в фармацевтичному виробництві СПАР надбали в якості стабілізаторів і солюбілізаторів. Катіоноактивні СПАР застосовують в складі антисептичних, бактерицидних і дезінфікуючих засобів. Мікробні ПАР є часто використовуються в процесі очищення води та ґрунту від нафти, торфу, а також для видалення важких металів. Область застосування МПАР на сьогодні є достатньо широкою. В аграрному секторі їх використання дає змогу знизити витрати синтетичних регуляторів росту і засобів захисту рослин, знижуючи цим екологічне навантаження на навколишнє середовище [47]. Ще МПАР обмежено застосовуються в фармацевтичній та косметичній галузях як допоміжні складові в лікарських засобах для нашкірного застосування.

#### 1.7.1. Мікробні поверхнево-активні речовини.

Мікробні поверхнево-активні речовини (ПАР) відносяться до структурно розмаїтих сполук, що синтезуються мікроорганізмами і складаються з гідрофільної (кислоти, пептиди, моно-, ди- та полісахариди) і гідрофобної (насичені й ненасичені вуглеводні та жирні кислоти) частин.

Всі ПАР мікробного походження умовно можна розділити на низькомолекулярні (ліпопептиди, гліколіпіди, протеїни), спроможні знижувати поверхневий і міжфазний натяг, та високомолекулярні (полісахариди, ліпопротеїни), що формують міцели і мікроемульсії. У

зарубіжній літературі низькомолекулярні МПАР зазвичай називають біосурфактантами, а високомолекулярні МПАР — біоемульгаторами [48].

Мікробні поверхнево-активні речовини (ПАР) – це речовини багатофункціонального призначення, що виробляються у вигляді комплексу сполук [49]. Для синтезу МПАР часто застосовують очищені субстрати, які підвищують собівартість остаточного продукту. Одним із методів зниження вартості виробництва мікробних поверхнево-активних речовин є використання як джерела вуглецю відходів промисловості, таких як технічний гліцерин, відпрацьована олія і т.д. [50].

### 1.7.2. Аніонні поверхнево-активні речовини.

Аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) – сполуки, в результаті дисоціації яких у водному розчині утворюються поверхневі (адсорбційні) активні аніони та (адсорбційно) неактивні катіони [51].

До них відносяться:

- алкілсульфати  $C_nH_{2n+1}OSO_3Me$ , де  $n = 8-18$  атомів Карбону в молекулі, Me – атоми металів Na, K;

- алкілсульфонати  $C_nH_{2n+1}SO_3Me$ , де  $n = 12-18$  атомів Карбону в молекулі;

- алкіларилсульфонати, а саме моно- і диалкілбензолсульфонати  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Na$ , де  $n = 12-18$  атомів Карбону в молекулі.

Молекули аніонних ПАР можуть містити різноманітні іоногенні та неіоногенні полярні групи, наприклад співполімери акрилового ряду, ефіри целюлози [52].

Застосовують АПАР в промисловості, як флотореагенти при флотаційному збагаченні корисних копалин; для обробки металів; покращення ефективності процесів диспергування твердих тіл і рідин; як стабілізатори дисперсних систем – емульсій, паст, пін [53].

### 1.7.3. Катіонні поверхнево-активні речовини.

Катіонні ПАР (КПАР) - це дифільні органічні сполуки, які, дисоціюючи у воді, утворюють розвинений поверхнево-активний катіон. Але, отриманий в цьому процесі аніон не є поверхнево-активним.

До КПАР відносяться аліфатичні і ароматичні первинні, вторинні, третинні аміни та їх солі.

КПАР використовуються як інгібітори корозії, флотореагенти, бактерицидні, дезінфікуючі та фунгіцидні засоби. Їх застосування поки обмежено через високу собівартість їх виробництва.

До катіонних поверхнево-активних речовин відносяться алкілдиметилбензиламонійхлориди, які мають широке застосування у виробництві лікарських та косметичних засобів як емульгатори, стабілізатори та солубілізатори [54].

### 1.7.4. Неіоногенні поверхнево-активні речовини.

Неіоногенні поверхнево-активні речовини (НПАР) – це сполуки, які при розчиненні у воді не іонізуються. Розчинність у воді таких речовин зумовлена утворенням водневих зв'язків між атомами гідрогену води та атомами кисню поліоксігрупи.

Неіоногенні ПАР є похідними поліоксіетиленів:  $RO(C_2H_4O)_nH$  – полігліколевий ефір жирних спиртів;  $RCOO(C_2H_4O)_nH$  – полігліколевий ефір жирних кислот;  $RCONH(C_2H_4O)_nH$  – полігліколевий ефір амідів жирних кислот та ін. Поліоксіетиленові ефіри алкілфенолів є найбільш поширеною групою неіоногенних ПАР (ОП-4, ОП-7, ОП-ІО). Переважно вони є рідкими або пастоподібними речовинами. За об'ємами виробництва й споживання неіоногенні поверхнево-активні речовини займають друге місце після аніонних ПАР [55].

Неіоногенні поверхнево-активні речовини не утворюють іонів у водних розчинах і, відповідно, є сумісними з іншими типами поверхнево-активних речовин. Такі властивості НПАР дають можливість утворювати комплекси з лужними металами, зокрема калієм, рубідієм, та іонні асоціати з аніонними барвниками.

#### 1.7.5. Амфотерні поверхнево-активні речовини.

Амфотерні поверхнево-активні речовини — це сполуки, які у водних розчинах іонізуються й поведуться в залежності від умов (головним чином від рН розчину), тобто в кислому розчині амфотерні ПАР проявляють властивості катіонних ПАР, а в лужному розчині — аніонних ПАР, з загальною формулою  $O^+-R-K^-$ , де:  $O^+$  – основна група,  $K^-$  – кислотна група,  $R = C_9-C_{19}$ .

Серед найпоширеніших амфотерних ПАР варто відзначити алкілбетаїни, алкіламінокарбонові кислоти, похідні алкіл імідазолінів, алкіламіноалкансульфонати.

### 1.8. Міцелоутворення у розчинах ПАР.

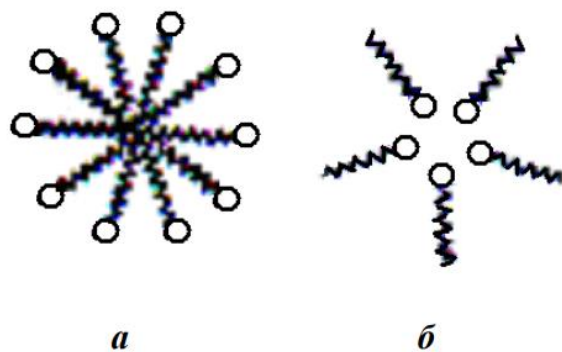
Міцелоутворення – це мимовільний процес асоціації молекул поверхнево-активних речовин у розчині, внаслідок якого в системі «ПАР-розчинник» формуються конгломерати (асоціати) – міцели. Міцели утворюються з десятків дифільних молекул, які складаються з довголанцюгових гідрофобних радикалів та полярних гідрофільних груп [56]. Число молекул ПАР, що беруть участь в утворенні міцел, називаються числом агрегації. Міцели характеризуються міцелярною масою. Число агрегації, як правило, коливається в межах 50-100, а міцелярна маса –  $10^3-10^5$ . Міцелоутворенню різних видів ПАР притаманні загальні закономірності. Кожний клас ПАР має певні власні особливості, пов'язані з довжиною неполярного радикала та природою полярної групи. Міцелоутворення

відбувається у справедливому для кожної ПАР інтервалі температур, характеристикою якого є точка Крафта й точка помутніння. При температурах, нижчих від точки Крафта, розчинність ПАР є недостатньою для утворення міцел. Точка помутніння – температурна межа, вище якої процес міцелоутворення не буде відбуватися. Наприклад, для неіоногенних ПАР, вона дорівнює 323–333 К. При більш високих температурах система «ПАР – розчинник» втрачає свою стабільність і розділяється на два шари. А міцели іоногенних ПАР при високих температурах (388–503 К) діляться на більш дрібні асоціати – димери й тримери [57].

Концентрацію ПАР, при якій спостерігається процес міцелоутворення, називають критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). За цієї концентрації мийна здатність розчинів, зазвичай, найвища. Подальше збільшення концентрації ПАР не обумовлює покращення мийних властивостей розчину. Зниження концентрації вільних молекул ПАР у розчині також знижує мийну здатність. Отже, за ККМ можна визначити максимальну концентрацію ПАР, необхідну для забезпечення найбільш ефективної мийної дії розчинів.

ККМ неіоногенних ПАР нижча, ніж аніоногенних. ККМ катіоногенних та будь-яких інших ПАР, зменшується зі збільшенням довжини алкільного ланцюга та при додаванні до розчину електролітів.

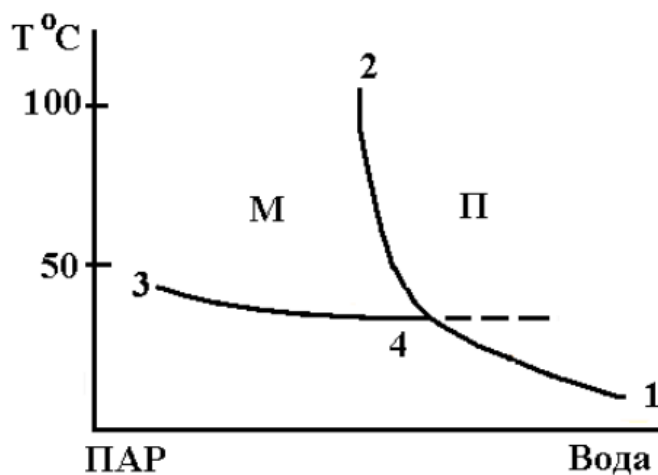
Експериментально доведено, що у водних розчинах ПАР, концентрація яких наближається до ККМ, міцели мають вигляд ідеально сферичних угруповань. Це стосується як всіх категорій ПАР (рис. 1.7). Також було доведено, що при досягненні ККМ спостерігаються стрибкоподібні зміни у властивостях розчинів ПАР та різке відхилення цих властивостей від ідеальних. На кривих залежності властивостей розчинів від концентрації ПАР, точка ККМ характеризується перегинами, екстремумами та зламами (див. рис. 1.8).



**Рис. 1.7.** Схематичне зображення асоціатів ПАР у воді:

*a* – сферична пряма міцела;

*б* – обернена міцела.



**Рис. 1.8.** Фазова діаграма системи «лаурат калію – вода» стосовно розведених розчинів:

*P* – зона істинної розчинності; *M* – зона міцелоутворення; *1* – крива істинної розчинності ПАР; *2* – крива міцелоутворення; *3* – крива переходу міцелярної системи у гель або рідиннокристалічну фазу; *4* – точка Крафта.

Адсорбційні шари, які формуються на поверхнях розподілу фаз за рахунок часткової компенсації в них сил міжмолекулярної взаємодії, різко змінюють природу цих поверхонь. Як приклад, гідрофільні тверді поверхні, для яких  $B = \cos\theta > 0$ , після утворення адсорбційних шарів поверхнево-активних речовин можуть бути гідрофобізовані. Молекули поверхнево-активних речовин, полярними групами орієнтуючись на високополярні гідрофільні поверхні, а вуглеводневими ланцюгами – на неполярні гідрофобні

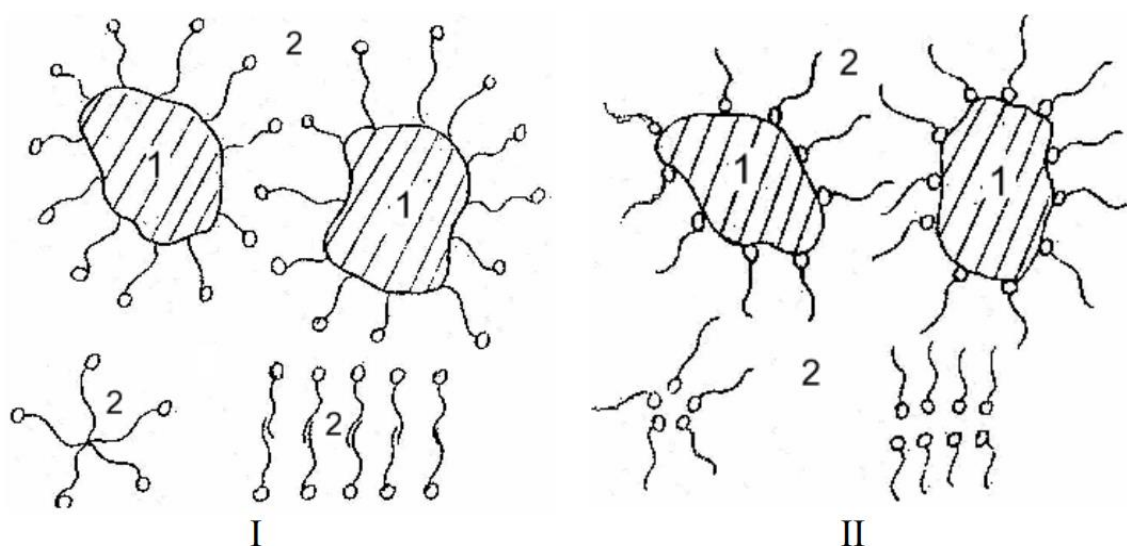
фази, викликають гідрофобізацію поверхні, адже на гідрофільних поверхнях адсорбція відбувається переважно з вуглеводневого середовища, тобто в місцях з найбільшою величиною питомої вільної поверхневої енергії.

При потраплянні краплі води на гідрофобізовану поверхню спостерігається зниження значення величини  $V = \cos\theta$  та перехід її у негативну область з достатнім рівнем покриття поверхні адсорбційним шаром (явище інверсії змочування). Гідрофобні поверхні також можуть бути гідрофілізовані за рахунок створення адсорбційних шарів ПАР, які здебільшого адсорбуються із водних розчинів.

В дисперсних системах адсорбційні шари різко змінюють взаємодію між дисперсним середовищем та дисперсною фазою, викликаючи стабілізацію або коагуляцію системи.

На основі теорії П.О. Ребіндера [58] та його продовжувачів про орієнтацію ПАР в адсорбційних шарах, Л.Г. Гуревич вперше детально розглянув вплив явища адсорбції на природу міжфазних поверхонь розподілу та стабільність дисперсних систем.

Дію адсорбційних шарів на стійкість дисперсних систем можна зобразити у вигляді схеми (див. рис. 1.9).



**Рис. 1.9. Схематична структура поверхнево-активних молекул адсорбційних шарів дисперсних систем.**



Згідно з цією схемою розбираються два варіанти впливу природи середовища на будову адсорбційних шарів. Перший варіант – внутрішня орієнтація вуглеводневих ланцюгів молекул ПАР (рис. 1.9, I). Розглянемо цей варіант.

1. Середовище 1 – вода.

Адсорбційний шар у водному середовищі викликає зростання розміру частинок системи (коагуляцію чи флокуляцію) завдяки тому, що вуглеводневі ланцюги майже не взаємодіють з молекулами води. Збільшення вільної енергії в такій системі може бути зниження лише за рахунок зменшення міжфазної поверхні поділу, тобто коагуляції.

2. Середовище 2 – вуглеводнева рідина.

У вуглеводневому середовищі адсорбційний шар викликає істотно високу стабілізацію, оскільки між вуглеводневими ланцюгами ПАР та вуглеводневим середовищем діють дисперсійні сили, які забезпечують взаємодію частинок з середовищем. Поверхневий натяг на поверхні поділу фаз в такій системі знижується.

За наявності молекул ПАР, зокрема мила у вуглеводневому середовищі така орієнтація діє на користь стабільного міцелоутворення.

Другий варіант впливу природи тих самих видів зовнішнього середовища на структуру адсорбційних шарів з внутрішньою орієнтацією полярної частини молекул ПАР відображено на рис. 1.9, II.

1. Середовище 1 – вода.

Адсорбційний шар у водному середовищі спричиняє підвищення гідратації частинок і стабілізує систему за рахунок міцелоутворення (утворення обернених міцел).

Прикладом такої орієнтації молекул ПАР у водному розчині є міцелоутворення в системі «молекули мила – вода».

2. Середовище 2 – вуглеводнева рідина.

У вуглеводневому середовищі адсорбційний шар спричиняє флокуляцію за рахунок взаємодії полярних груп. Така флокуляція може бути дуже

сильною, якщо у вуглеводневому середовищі буде хоча б невеликий вміст води. Тоді вода розподілиться поміж полярних груп, гідратуючи їх, і проходить процес стабільного міцелоутворення. В середовищі ПАР міцелярні системи адсорбованих молекул є стабільнішими, чим у воді.

### **1.9. Висновки до розділу.**

В розділі розглянуто проблему втрат властивостей нафтопродуктів під час їх зберігання. Наведені основні причини виникнення цього явища та виявлено його зв'язок з тиском парів на поверхні нафтопродукту. Розглянуто явище поверхневого натягу та методи впливу на нього. Досліджено основні різновиди поверхнево-активних речовин та їх фізико-хімічні властивості.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних речовин.

Для виготовлення моделі спиртовмісного палива, необхідної для проведення експериментальних досліджень, обрано насичені вуглеводні – пентан і гептан, та ізопропіловий спирт.

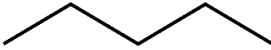
##### 2.1.1. Фізико-хімічні характеристики пентану.

Пентани – насичені ациклічні вуглеводні класу алканів. Мають п'ять атомів вуглецю в молекулі. Ізопентан має сильну наркотичну дію. Четвертий клас небезпеки.

Нормальний пентан і ізопентан є леткими рідинами з характерним запахом, неопентан — безбарвний газ з характерним запахом.

Таблиця 2.1

Технічні характеристики n-пентану

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Хімічна формула                   | $C_5H_{12}$  |
| Структурна формула                |  |
| Зовнішній вигляд при 25°C         | Безбарвна рідина   |
| Молярна маса, г/моль              | 72,15  |
| Густина (20°C), г/см <sup>3</sup> | 0,6262   |
| Температура, °C                   |  |
| • плавлення                       | - 129,72   |
| • кипіння                         | 36,07  |
| • спалаху                         | -49  |
| Кислотність (pK <sub>a</sub> )    | ~45  |

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Основність (pK <sub>b</sub> )   | ~59   |
| Розчинність у воді (20°C), мг/л | 40    |
| Тиск пари, мм рт. ст.           | 420±1 |
| ЛД <sub>50</sub> , г/кг         |       |
| • дермальний, кролик            | 3     |
| • перорально, миша              | 5     |

Пентанову фракцію використовують як сировину для ізомеризації. n-Пентан при цьому перетворюється на суміш ізомерів. Збагачена ізопентанами фракція використовується як компонент бензинів або служить для виділення ізопентану - сировини для отримання ізопрену, який є мономером для синтезу синтетичних каучуків. Також пентани у складі прямогонних бензинових фракцій нафти використовуються під час виробництва нафтових розчинників [59].

Також пентан використовується як хімічна сировина та в рідинах для запальничок, паливі для паяльних ламп, лабораторних розчинниках, піноутворювачах для пластмас та аерозольних пропелентах. Застовується як піноутворювач для пінополістиролу та поліуретану, технологічний розчинник/носій для полімеризації, розчинник рецептур у клеях та для інших незначних цілей (фармацевтичні препарати, знежирювачі, мастила, засоби для видалення плям та засоби для чищення).

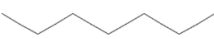
### 2.1.2. Фізико-хімічні характеристики гептану.

Гептан — насичений ациклічний вуглеводень. Гептан та всі його ізомери — безбарвні рідини, що добре розчиняються в органічних розчинниках але не розчинні у воді. Володіють усіма властивостями насичених вуглеводнів.

**Таблиця 2.2**

#### Технічні характеристики n-гептану

|                 |                                |
|-----------------|--------------------------------|
| Хімічна формула | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> |
|-----------------|--------------------------------|

|   |  |
|---|--|
| Структурна формула                      |  |
| Зовнішній вигляд при 25°C               | Безбарвна рідина   |
| Молярна маса, г/моль                    | 102,205  |
| Густина (20°C), г/см <sup>3</sup>       | 0,6795   |
| Температура, °C                         |  |
| • плавлення                             | - 90,55  |
| • кипіння                               | 98,38  |
| • спалаху                               | -4   |
| Розчинність у воді (20°C), мг/л         | 30   |
| Тиск пари (при 20,0 °C), кПа            | 5,33   |
| LC <sub>50</sub> (миша, 2 години), мг/л | 17,986   |

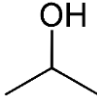
Гептан має кілька ізомерів; н-гептан застосовують щодо детонаційної стійкості карбюраторних палив; його октанове число за визначенням дорівнює 0. Ще н-гептан використовується як праймер для попередньої обробки поліетилену, поліпропілену, силіконової гуми та інших пластмас типу PE, PP, ABS, що важко склеюються, перед склеюванням етиленціанакрилатом, а також в складі анестетиків, розчинників, при органічному синтезі та приготуванні лабораторних реактивів [60].

### 2.1.3. Фізико-хімічні характеристики ізопропілового спирту.

Ізопропіловий спирт — це безбарвна легкозаймиста органічна сполука із сильним запахом. Це найпростіший приклад вторинного спирту. Належить до речовин 3-го класу небезпеки за ступенем впливу на організм людини. Має наркотичну дію.

Він використовується у виробництві різноманітних промислових і побутових хімікатів і є поширеним інгредієнтом таких продуктів як антисептики, дезінфікуючі засоби, засоби для дезінфекції рук і миючі засоби.

## Технічні характеристики ізопропанолу

|  |   |
|--|---|
| Хімічна формула                          | $C_3H_8O$   |
| Структурна формула                       |  |
| Зовнішній вигляд при 25°C                | Безбарвна рідина  |
| Молярна маса, г/моль                     | 60,096  |
| Густина (20°C), г/см <sup>3</sup>        | 0,786   |
| Температура, °C                          |   |
| • плавлення                              | - 98,5  |
| • кипіння                                | 82,4  |
| • спалаху                                | 13  |
| Кислотність (pK <sub>a</sub> )           | 16,5  |
| Розчинність у воді (20°C), мг/л          | Повністю розчиняється   |
| LD <sub>50</sub> (перорально, щур), г/кг | 5   |

Основна кількість ізопропілового спирту використовується для отримання ацетону, однак вона зменшується через серйозну конкуренцію з боку кумольного методу виробництва ацетону.

Ізопропіловий спирт поширений як розчинник для жирів, натуральних і синтетичних смол, нітролаків (у поєднанні з іншими розчинниками), алкалоїдів, протеїнів, хлорофілу та інших речовин. Він використовується і як складова частина детергентів (рідкі мила).

Поряд із застосуванням для синтезу ацетону ізопропіловий спирт використовують для синтезу різних складних ефірів (естерів) (наприклад, ізопропілацетату — розчинника лаків), для введення ізопропілової групи в інші сполуки (тимол, ізопропілфенол). Ксантогенат ізопропілового спирту є важливим флотаційним агентом. Ізопропілати алюмінію застосовують для відновлення альдегідів за методом Меєрвейна-Понндорфа.

Ізопропіловий спирт замінює етиловий у багатьох косметичних та фармацевтичних препаратах. Але він придатний лише для зовнішнього застосування, наприклад дезінфекції. Застосування його для ліків і харчових продуктів заборонене.

У великій кількості ізопропіловий спирт використовується для поліпшення якості пального як паливна присадка. У карбюраторі двигуна за температури від  $-8$  до  $+13^{\circ}\text{C}$  і відносної вологості повітря 60-100% може настати обмерзання, що ускладнює запуск і вимкнення двигуна. Для усунення цього небажаного явища досить додати до бензину 1,5-3% ізопропілового спирту [61].

Ізопропіловий спирт використовують для запобігання обледенінню крил і пропелерів літаків, а суміш етиленгліколю та ізопропілового спирту усуває обледеніння стартових доріжок та злітно-посадкових смуг на аеродромах.

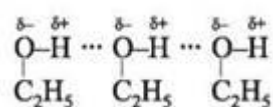
Також він може використовуватися для усунення неприємного запаху у взуття, для чого необхідно протерти вмоченим в ньому ватним тампоном внутрішню частину взуття.

## 2.2. Вибір поверхнево-активних речовин.

### 2.2.1. Вимоги до ПАР.

Наше завдання – підібрати поверхнево-активні речовини, які будуть змінювати тиск насичених парів над поверхнею спиртовмісного вуглеводню. Для виконання цього завдання необхідно дослідити, які сили міжмолекулярної взаємодії діють між молекулами в суміші вуглеводнів та спиртів.

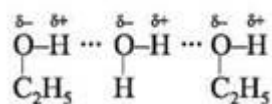
Між молекулами спирту наявні водневі зв'язки:



Енергія водневого зв'язку становить від 8 до 40 кДж/моль. За міцністю цей зв'язок перевищує вандерваальсову взаємодію, але є здебільшого слабшим від ковалентного зв'язку.

Завдяки цим зв'язкам молекули спиртів є асоційованими, вони притягуються одна до одної. Для того щоб перевести спирт із рідкої фази на газоподібну, спочатку потрібно витратити енергію на розрив водневих зв'язків між асоційованими молекулами, а потім — щоб перевести молекули спирту в газоподібний стан. Отже, наявність водневих зв'язків між асоційованими молекулами є причиною вищої температури кипіння спиртів у порівнянні з відповідними вуглеводнями [62].

Водневі зв'язки також виникають при взаємодії молекул спирту і води:



Через це спирти дуже добре розчиняються у воді, а вуглеводні — ні. Зв'язки в молекулах вуглеводнів є малополярними, тому молекули вуглеводнів не здатні до утворення водневих зв'язків [63].

Між молекулами вуглеводнів в твердому і рідкому стані діють сили Ван-дер-Ваальса, а саме дисперсійні (ще відомі як Лондонівські) сили, що викликані тимчасовим зміщенням розподілу густини електричного заряду між неполярними молекулами вуглеводнів [64]. Між ароматичними молекулами діють сили  $\pi$ - $\pi$ -електронної взаємодії. Таким чином, сили зчеплення між молекулами сильніші у нормальних вуглецевих ланцюгів в рідких вуглеводнях, і відрив молекули від поверхні рідини складніше у н-ланцюгів, ніж у ізомерних розгалужених. Для твердих вуглеводнів фазовий перехід “тверде тіло – рідина” визначається щільністю розміщення молекул. Це розміщення є компактнішим у нерозгалужених вуглеводнів. Тому температура плавлення н-вуглеводнів є вищою, ніж у розгалужених. Рихле розташування молекул розгалужених вуглеводнів в твердій фазі обумовлює слабші сили міжмолекулярної взаємодії та більш низькі енергії кристалічної решітки.



Дисперсійні сили діють і між молекулами спиртів, але вони, в порівнянні з силами що діють між молекулами вуглеводнів, малі. Енергія Лондонівської взаємодії залежить від здатності молекул до поляризації, що обумовлюється довжиною карбонового ланцюга, та відстані між ними, тому чим більші молекули за розмірами, тим значнішим буде дисперсійний ефект.

Енергію дисперсійної взаємодії можна визначити за рівнянням Лондона:

$$E_{\text{інд}} = -\frac{3I\alpha^2}{4d^2} \quad (2.1)$$

де  $\alpha$  – це сталий коефіцієнт, що відображає здатність молекули до поляризації;  $I$  – енергія іонізації молекули.

При виборі ПАР для досліджу, необхідно враховувати співвідношення в їх молекулах полярної функціональної групи (гідрофільна частина молекули) і вуглеводневого радикалу (ліпофільна частина молекули). Це співвідношення називають гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ) [65]. За шкалою, розробленою Гріффіном, ГЛБ колоїдних ПАР коливається в інтервалі від 1 до 40 умовних одиниць. Чим краще ПАР розчиняється у воді, тим вище значення її ГЛБ і навпаки, чим нижче значення ГЛБ, тим краще речовина буде розчиняється в неполярних розчинниках. Значення ГЛБ будь-якої речовини може бути визначено експериментально або розраховано за спеціальними формулами. ГЛБ є величиною адитивною, його значення обчислюється як сума групових значень, адже кожна функціональна група має певне значення ГЛБ. Так, для групи  $-\text{COONa}$  ГЛБ дорівнює 19,1; для групи  $-\text{COOH}$  – 2,4; для групи  $-\text{OH}$  – 1,9. Значення ГЛБ вуглеводневого радикалу зростає на 0,475 при кожному збільшенні його карбонового ланцюга на одну групу  $-\text{CH}_2$ .

Фізичний зміст чисел ГЛБ полягає в тому, що вони характеризують відношення роботи адсорбції молекул ПАР із фази “нафтопродукт” до роботи адсорбції із фази «вода» на поверхні поділу.

Для розрахунків емпіричних чисел ГЛБ органічних речовин застосовують таку формулу:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{гідроф}} + \sum(\text{ГЛБ})_{\text{ліпоф}} \quad (2.2)$$

Значення чисел ГЛБ для сумішей ПАР обчислюється за адитивною схемою, і на основі отриманих значень створюють оптимальні рецептури емульгаторів, причому і відповідний «нафтопродукт» характеризується певним значенням ГЛБ. Індивідуальні ПАР, або суміші ПАР з низькими значеннями ГЛБ можуть стабілізувати зворотні емульсії, а ПАР з високим значенням – прямі емульсії.

Отже, необхідно обрати ПАР, здатну розчинятися в неполярних розчинниках, тобто ПАР з низьким значенням ГЛБ.

### 2.2.2. Неонол АФ 9-10 та його фізико-хімічні характеристики.

Висунуті нами вимоги до ПАР дають підстави для використання неіоногенних поверхнево-активних речовин для проведення експерименту. Молекули таких речовин мають дифільну природу: вони складаються з довгого вуглеводневого ланцюга з гідрофільними етерними та гідроксильними групами, які зумовлюють розчинність таких речовин у воді. В промисловості неіоногенні ПАР одержуються взаємодією етиленоксиду та спиртів, карбонових кислот, алкілфенолів та алкілнафтолів, амінів, амідів, імідазолів, сульфамідів, меркаптанів. Вагомою перевагою неіоногенних ПАР є можливість контролю рівня їх гідрофільності. Також перевагою є те, що твердість води не впливає на їхню розчинність, а ще те, що вони можуть застосовуватись разом з катіонними та аніонними ПАР, що є причиною частого використання їх у складі мийних засобів.

Неіоногенні ПАР мають змогу взаємодіяти зі спиртами, оскільки атоми кисню в складі ПАР здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами спиртів, а також з вуглеводнями, з якими довгий вуглеводневий ланцюг неіоногенних ПАР здатний взаємодіяти за рахунок сильних дисперсійних сил.

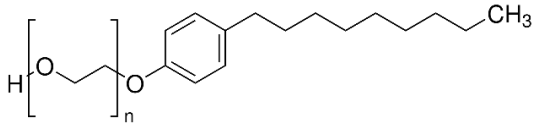
Неонол – оксиетильований нонілфенол, технічна суміш ізомерів оксиетильованих алкілфенолів на основі тримерів пропілену. Неонол марки

АФ 9-10 має значення ГЛБ 13.4, що є відносно низьким значенням, і підходить для використання в експерименті.

Оксиетильовані моноалкілфеноли на основі тримерів пропілену є високоефективними неіоногенними поверхнево-активними речовинами.

**Таблиця 2.4**

Технічні характеристики неонолу

|   |  |
|---|--|
| Хімічна формула   | $C_{15}H_{24}O(C_2H_4O)_n$   |
| Структурна формула  |  |
| Зовнішній вигляд при 20°C   | Масляниста рідина, прозорого або світло-жовтого кольору                            |
| Колір за платино-кобальтовою шкалою, мг Р1+0,5 мг Со/1000 см <sup>3</sup>                 | 150  |
| Температура помутніння водного розчину неіоногенної ПАР, С(ПАР)=10 г/дм <sup>3</sup> , °С | 66±3   |
| рН у водневому розчині з масовою часткою неіоногенної ПАР г/дм <sup>3</sup>               | 7±1  |
| Молярна маса при n=12, г/моль   | 748  |

Неонол-1...-50 можуть бути рідинами, пастоподібними рідинами, або воском. Застосовуються при заводненні нафтових пластів для інтенсифікації нафтовидобутку, при бурінні свердловин, у текстильній, целюлозно-паперовій, деревообробній промисловості, у складі мастильно-охолоджувальних, гідравлічних та інших технологічних рідин, у чорній металургії. У косметичці та засобах особистої гігієни неонол використовується в засобах по догляду за волоссям і шкірою, засобах для купання та гоління, а також у засобах особистої чистоти. Неонол-1...-8 (з низькою молекулярною масою) використовуються переважно у фарбах для волосся.

Неіонні поверхнево-активні речовини використовуються як миючі засоби, емульгатори, змочувачі, диспергатори, стабілізатори, проміжні продукти синтезу аніонних поверхнево-активних речовин, піногасники. Неонол-11 використовується як сперматицид. Неонол-4, -15, -30 як фармацевтичні допоміжні речовини (ПАР) [66].

### 2.3. Тиск насиченої пари над вуглеводнями з нелеткою домішкою.

Позитивне відхилення від закону Рауля тиску насиченої пари  $\Delta p$  зменшується в такій послідовності: гексан  $C_6H_{14}$  > тридекан  $C_{13}H_{28}$  > гексадекан  $C_{16}H_{34}$ . Це спричинене тим, що зі збільшенням молекулярної маси вуглеводнів зростає здатність до поляризації їх молекул  $\alpha$  і, відповідно, енергія міжмолекулярної взаємодії, яка за переважно дисперсійної взаємодії є пропорційною  $\alpha^2$ , тому:

$$\Delta p(C_6H_{14}) > \Delta p(C_{13}H_{28}) > \Delta p(C_{16}H_{34})$$

Таким чином, за наявності нелеткої добавки тиск насиченої пари вуглеводню буде збільшуватися, що призводить до зниження температури його випаровування та полегшення виділення молекул вуглеводню в процесі перегонки. Це узгоджується з можливістю використання нелетких добавок для підвищення виходу легких фракцій під час первинних процесів перегонки нафти [67].

Дія нелетких домішок полягає в зміні енергії міжмолекулярної взаємодії у вуглеводневих середовищах, що призводить до зміни рівня тиску насиченої пари, температури кипіння та виходу світлих фракцій під час перегонки.

Для всіх вуглеводневих середовищ з додаванням досліджуваної нелеткої домішки в певних межах її концентрацій спостерігається позитивне відхилення тиску насиченої пари вуглеводнів від закону Рауля. Це пояснюється зростанням поляризованості молекул вуглеводнів та енергії дисперсійної взаємодії, що відбувається при зміщенні електронної густини в молекулі вуглеводню. Тиск насиченої пари підвищується, відповідно

знижується температура кипіння речовини та полегшується процес її випаровування.

Позитивне відхилення від закону Рауля спричиняє зростання тиску насиченої пари речовини та, відповідно, зменшення температури її кипіння, що дозволяє обґрунтувати факт збільшення виходу світлих нафтопродуктів в процесах первинної переробки нафти.

#### **2.4. Взаємодія в системі «вуглеводень-спирт-ПАР».**

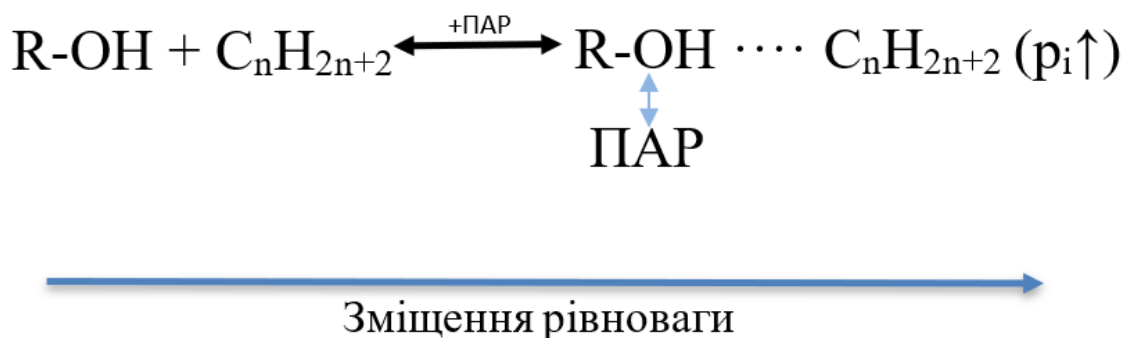
У роботі [68] було показано здатність спиртів утворювати тимчасові зв'язки з молекулами нанокластерів, що пояснюється виникненням зв'язків між гідроксильною групою молекули спирту та подвійним зв'язком молекули нанокластеру. Це стало причиною зменшення парціального тиску пари спирту і підвищення тиску пари вуглеводнів над поверхнею оксигенатного палива.

Отже, можна зробити висновок, що додавання до суміші вуглеводню та спирту нелеткої домішки, яка здатна утворювати з молекулами спирту сильні зв'язки, призведе до зменшення тиску парів спирту над поверхнею суміші.

Відповідно, можна стверджувати що додаванні до спиртовмісного вуглеводню неіоногенної ПАР спричинить появу міжмолекулярної взаємодії між спиртом і ПАР. Склад і властивості ПАР визначають їх підвищену сорбційну здатність по відношенню до молекул спирту. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять водневі зв'язки між гідрогеном однієї молекули та атомом кисню іншої молекули. Наявність цієї взаємодії спричиняє негативне відхилення від закону Рауля в системі «спирт-ПАР». Відповідно, зменшується випаровування спирту і вміст його у паровій фазі.

При взаємодії з ПАР, у вуглеводнів зростає здатність до поляризації молекул  $\alpha$  і, відповідно, енергія міжмолекулярної взаємодії, яка за переважно дисперсійної взаємодії, у відповідності до рівняння Лондона, є пропорційною  $\alpha^2$ . Відповідно, ТНП вуглеводнів буде зростати, що призводить до зниження

температури випаровування і зростання парціального тиску вуглеводнів у складі насиченої пари (рис 2.1).



**Рис. 2.1.** Схема теоретичної взаємодії в системі «спирт-вуглеводень-ПАР».

## 2.5. Метод вимірювання зміни тиску насиченої пари.

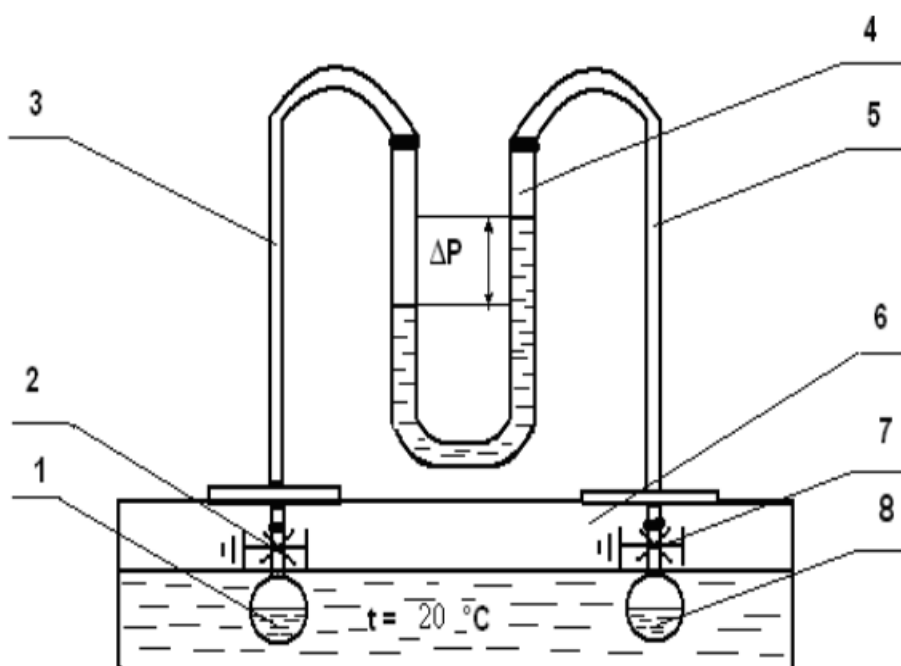
Прилади, що застосовуються для вимірювання тиску, класифікуються за видом вимірюваної величини на диференціальні манометри та вакуометри. За принципом дії на рідинні, деформаційні, гідростатичні, електричні та поплавкові. За точністю на зразкові, лабораторні, технічні тощо [69].

Принцип дії рідинних приладів ґрунтується на врівноваженні вимірюваного тиску, або різниці тисків, гідростатичним стовпом рідини. Залежно від величини вимірюваного тиску чи вакууму як рідину застосовують такі речовини як воду, спирт, ртуть і мінеральні масла. Основна перевага рідинних приладів полягає в їх простоті, низькій вартості, широкому діапазоні вимірювання, високій точності, надійності та наочності [70].

Рідинні прилади є двотрубними і однотрубними. Двотрубні прилади вимірювання тиску складаються з U-подібної скляної трубки діаметром 5-10 мм, заповненої до середини висоти трубки робочою рідиною, і шкали.

Для дослідження впливу ПАР на тиск насиченої пари спиртовмісних вуглеводнів була використана установка, схему якої показано на рис. 2.2.

До водяного диференціального манометра 4 за допомогою трубок з вакуумної гуми 3, 5, із кранами 2, 7 на їх вільних кінцях, приєднуються дві комірки однакового об'єму 1, 8.



**Рис. 2.2. Схема установки для вимірювання різниці між тиском насиченої пари спиртовмісного вуглеводню та спиртовмісного вуглеводню з ПАР:**

*1, 8 – комірочки з відповідно спиртовмісним вуглеводнем з додаванням ПАР та спиртовмісного вуглеводнем без добавок; 2, 7 – скляні крани; 4 – дифманометр; 3, 5 – трубки з товстостінної вакуумної гуми; 6 – термостат.*

Перед проведенням випробування комірочки занурюють у водний термостат 6 для підтримки постійної температури.

Дифманометр 4 має вигляд U-подібної скляної трубки, заповненої підфарбованою дистильованою водою.

Один кінець U-подібної трубки з'єднаний з коміркою 1, яка заповнена спиртовмісним вуглеводнем, другий – з коміркою 8, в якій міститься спиртовмісний вуглеводень до якого додають ПАР.

Різниця рівнів води в трубках манометра показує зміну тиску насичених парів тієї або іншої речовини:

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad (2.3)$$

де  $P_1, P_2$  – це тиски, що утворюються пробами в першій й другій комірках відповідно, мм вод. ст.

Після кожного вимірювання повітряну частину вимірювальної системи слід ретельно просушити від залишків пари рідини за допомогою продувки повітрям.

Вимірювальні комірки ополіскуються перед кожним застосуванням два-три рази випробуванням вуглеводнем.

Така методика дозволяє визначити ефективність дії ПАР на зміну тиску насиченої пари спиртовмісних вуглеводнів. Перевагою використання такого методу є те, що температура обох зразків гарантовано є однаковою.

## **2.6. Метод вимірювання поверхневого натягу.**

В дипломній роботі ми плануємо визначення зміни поверхневого натягу спиртовмісних вуглеводнів при додаванні неіоногенної ПАР. Для цього передбачається використання приладу Ребіндера.

Найчастіше для вимірювання поверхневого натягу використовується метод відриву кільця, метод підняття рідини в капілярах, метод відриву краплі рідини, та метод максимального тиску в бульбашках повітря, також відомий як метод Ребіндера.

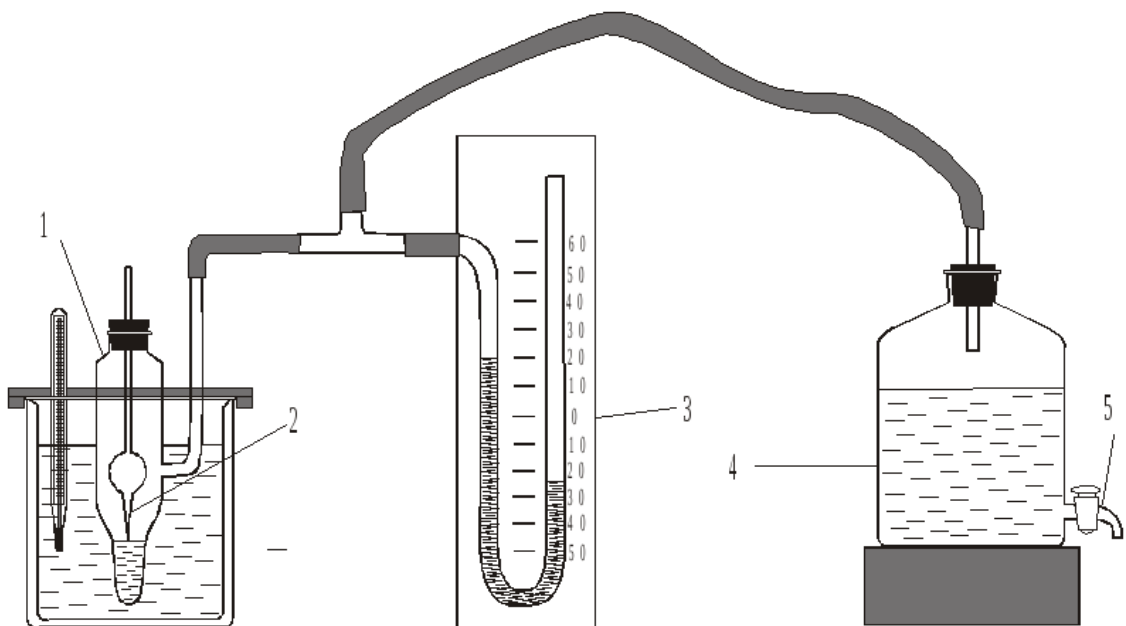
При виборі методу вимірювання ми керувалися потребою при вимірюванні поверхневого натягу органічних речовин використовувати статичні методи [71], що пов'язано з довгою тривалістю процесу встановлення рівноваги між поверхневою та об'ємною концентраціями.

Метод Ребіндера забезпечує високу точність, якщо при вимірюванні швидкість утворення бульбашок на кінці капіляра зменшується до тих пір, поки перепад тиску на манометрі не буде залежати від швидкості утворення бульбашок [72].



Метод продавлювання бульбашок повітря, запропонований П.А. Ребіндером, заснований на вимірюванні тиску  $p$ , що необхідний для продавлювання бульбашки газу (повітря) через капіляр, що знаходиться в контакті з поверхнею досліджуваної рідини, і тиску  $p_0$ , що необхідний для продавлювання бульбашки повітря через той же самий капіляр, що знаходиться в контакті з поверхнею стандартної рідини, поверхневий натяг  $\sigma_0$  якої нам відомо. Поверхневий натяг досліджуваної рідини  $\sigma$  визначають за рівнянням:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 * p}{p_0} \quad (2.4)$$



**Рис. 2.3. Схема установки Ребіндера для вимірювання поверхневого натягу:**

*1 – пробірка з розчином; 2 – капіляр; 3 – манометр; 4 – аспіратор; 5 – кран.*

Установка для визначення поверхневого натягу складається з робочої ємності 1 з капіляром 2, додаткової ємності (аспіратор) 4, що потрібна для створення бульбашок повітря на кінчику капіляра, манометра 3 і системи шлангів (рис. 2.3).

Для того щоб визначити поверхневий натяг, потрібно виміряти тиск повітря в бульбашці, яка утворюється на кінчику капіляра 2, зануреного в

рідину, зривається з нього і розриває поверхню рідини. Це тиск визначають за допомогою манометра 3.

У ретельно промиту (разом з капіляром) робочу ємність 1 потрібно залити дистильовану воду і закрити її пробкою, в яку вмонтований капіляр 2.

Рівень води, яка використовується, повинен забезпечити невелике занурення кінчика капіляра 2, при цьому всередині капіляра має бути видно воду (висотою 1-2 мм), проте капіляр не повинен бути занадто втопленим в рідину. Для створення розрядження в робочу ємність 4 заливається вода, після чого відкривається кран 5, швидкість витікання води з крану регулюється так, щоб час проскоку бульбашки повітря в капілярі становив 10-20 секунд.

В момент проскакування бульбашки газу з капіляру через поверхню рідини відбувається перепад тиску в системі, яка фіксується за максимальною різницею рівнів рідини в манометрі. Брати відлік рекомендується по самому верхньому рівню в одній трубці манометра, і самому нижньому в іншій, після чого сума цих показників записується. Після цього кран 5 закривається, а потім дослід повторюється, знову формуючи бульбашки повітря, що зриваються з кінчика капіляра. Вимірювання тиску необхідно проводити не менше трьох разів, щоразу записуючи їх в таблицю. Кінцевим є середнє значення трьох отриманих чисел.

Необхідно стежити за герметичністю з'єднання ємності та пробки, в яку вмонтований капіляр. Перед проведенням вимірювання для іншої ПАР необхідно ретельно промити ємність і капіляр чистою водою. Промивання проводиться до тих пір, поки показники манометра не відповідатимуть показникам для води, отриманим на початку дослідження.

## **2.7. Визначення складу парової фази.**

В дипломній роботі ми плануємо визначення складу парової фази досліджуваних моделей палива. Для цього передбачається використання газового хроматографа. Виконання цього дослідження планується проводити

з використанням газового хроматографа «Хроматек-Кристал 5000», з використанням азоту як газу-носія.

Газова хроматографія (ГХ) — широко розповсюджений тип хроматографії, що використовується в аналітичній хімії для розподілу та дослідження сполук, які можна випаровувати без розпаду. Типове застосування газової хроматографії включає в себе тестування чистоти досліджуваної речовини або розділення різних компонентів суміші з визначенням їх відносної кількості. В деяких ситуаціях газова хроматографія може допомогти в ідентифікації сполуки. Також, газова хроматографія може використовуватися для приготування чистих сполук із суміші [73].

У газовій хроматографії рухомою фазою (або «фазою, що рухається») є газ-носіє, яким, як правило, виступає інертний газ, такий як гелій або ж неактивний газ, такий як азот. Гелій залишається найширше застосовуваним газом-носієм (приблизно в 90 % інструментів), хоча водень є кращим для розділення компонентів суміші. Нерухома фаза — це мікроскопічний шар рідини або полімеру, зафіксований на інертній твердій опорі, розміщується всередині шматка скляної або металевий трубки, що називається колоною. Прилад, який застосовується для проведення газової хроматографії, називають газовим хроматографом (або ще «аерографом» чи «газороздільником»).

Залежно від типу застосовуваної нерухомої фази, газову хроматографію поділяють на газоадсорбційну (в зарубіжній науковій літературі її прийнято називати газотвердофазною) і газорідинну хроматографію. В першому випадку нерухомою фазою виступає твердий носій (силікагель, вугілля, оксид алюмінію), у другому — рідина, що нанесена на поверхню інертного твердого носія.

Газорідинна хроматографія працює за принципом розділення газової суміші внаслідок різної розчинності компонентів досліджуваного зразка в рідині або ж різної стабільності їх комплексів, що утворюються. Нерухомою фазою є рідина, нанесена на інертний носій, а рухомою — газ.

Розділення компонентів суміші засновано на відмінностях летючості і розчинності (адсорбації) різних речовин.

Газову хроматографію можна застосовувати для аналізу газоподібних, твердих і рідких речовин з молекулярною масою не більше 400, які повинні задовольняти певні вимоги, головні з яких — летючість, термостабільність, інертність та легкість отримання в процесі розділення. Цим вимогам, як правило, в повній мірі відповідають органічні речовини, тому газову хроматографію широко застосовують як серійний метод аналізу органічних сполук.

Газоподібні сполуки, що досліджуються, взаємодіють зі стінками колони, яка покрита шаром нерухомою фазою. Це призводить до того, що кожна сполука виділяється в інший час, відомий як час утримування сполуки. Порівняння часу утримування — це те, що дає газовій хроматографії її аналітичну корисність.

Газова хроматографія за принципом дії схожа на колонну хроматографію (як й інші форми хроматографії, такі як ВЕРХ, ТШХ), але має кілька істотних відмінностей. По-перше, процес розділення сполук в суміші проводиться між рідкою нерухомою фазою та рухомою газоподібною фазою, тоді як за колонової хроматографії нерухомою є тверда фаза, а рухомою — рідка (звідси повна назва цього процесу — «газорідинна хроматографія», що стосується відповідно до рухомої та нерухомої фаз). По-друге, колона, через яку проходить газова фаза, розміщена в нагрівальній камері, в якій температуру газу можна контролювати, тоді як колонна хроматографія (як правило) не має такого регулювання температури газу. Нарешті, концентрація компонентів в одиниці об'єму газової фази є винятково похідною тиску пари газу.

Газова хроматографія ще також відома як парофазна хроматографія (ПФХ), або газорідинна розподільна хроматографія (ГРРХ). Ці альтернативні назви, а також їх скорочення часто застосовуються в науковій літературі.

## **2.8. Висновки до розділу.**

В розділі було досліджено властивості речовин, що використовуються для приготування моделей спиртовмісного палива. Висунуто вимоги по властивостям поверхнево-активної речовини, які необхідні для проведення дослідження, такі як низьке значення ГЛБ та здатність до взаємодії як за допомогою водневих зв'язків, так і за допомогою дисперсійних сил. Обґрунтовано вибір неолу, як речовини що задовольняє висунуті нами вимоги до ПАР. Також було досліджено основні методи проведення вимірювання тиску насиченої пари, та аналізу зміни складових парової фази, наведено переваги та недоліки цих методів.

## РОЗДІЛ 3

### ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ПАР НА ЗМІНУ ТИСКУ НАСИЧЕНИХ ПАРІВ СПИРТОВМІСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Неіоногенну поверхнево-активну речовину неолон досліджено в якості добавки до спиртовмісного палива. Для проведення порівняльних випробувань було виготовлено чотири рецептури моделі палива (табл. 3.1):

**Таблиця 3.1**

Рецептура моделей палива

| № п/п | Компонент           | Вміст компонента (% , мас.) |
|-------|---------------------|-----------------------------|
| 1     | Пентан              | 100                         |
| 2     | Гептан              | 100                         |
| 3     | Пентан              | 90                          |
|       | Ізопропіловий спирт | 10                          |
| 4     | Гептан              | 90                          |
|       | Ізопропіловий спирт | 10                          |

#### **3.1. Методика проведення експерименту.**

Вимірювання зміни тиску насиченої пари досліджуваних моделей палива проводиться на приладі, зображеному на рис. 3.1. Для випробування використовуються дві плоскодонні колби однакового об'єму. В кожену колбу поміщається по 10 мл досліджуваної речовини, після чого колби під'єднуються до дифманометра. Герметизація з'єднання виконується за допомогою вазеліну.



**Рис. 3.1. Дифманометр.**

Перед проведенням вимірювання, обидві колби, що містять по 10 мл досліджуваної речовини, під'єднуються до приладу на 30 хвилин. Правильно приготовані зразки будуть створювати однаковий тиск насиченої пари, тому  $\Delta P=0$ .

Введення неополу до речовини здійснюється за допомогою піпетки, після чого суміш перемішується скляною паличкою. Після додавання ПАР, пробірка знову під'єднується до приладу. Оскільки існує потреба в гомогенізації суміші, зняття показників з приладу проводиться через 60 хвилин після введення ПАР.

### **3.2. Результати проведення експерименту.**

В ході експерименту, нами було проведено оцінку зміни тиску насичених парів чистих та спиртовмісних вуглеводнів при додаванні до них

неіоногенної ПАР. Встановлено залежність між зміною ТНП досліджуваних речовин та концентрацією добавки.

Дані про зміну ТНП досліджуваних речовин впродовж експерименту наведені у таблиці 3.2.

**Таблиця 3.2**

Рівень зміни ТНП впродовж експерименту

| Кількість крапель ПАР | Зміна тиску насичених парів ( $\Delta P$ , мм вод. ст.) |        |                      |                      |
|-----------------------|---|--------|----------------------|----------------------|
|                       | Пентан  | Гептан | Спиртовмісний пентан | Спиртовмісний гептан |
| 0                     | 0   | 0      | 0                    | 0                    |
| 1                     | 2   | 1,25   | 1,75                 | 1,25                 |
| 2                     | 2,75  | 1,9    | 2,25                 | 1,75                 |
| 3                     | 5,5   | 5      | 4                    | 3,8                  |
| 4                     | 0,75  | 0,25   | 0,5                  | 0                    |
| 5                     | 1,5   | 1,5    | 1,25                 | 1,25                 |
| 6                     | 1,75  | 1,5    | 1,5                  | 1,25                 |

Температура проведення експерименту для пентану – 18°C, гептану – 17,5°C, спиртовмісного пентану – 19°C, спиртовмісного гептану – 19°C.

Варто відзначити, що після додавання 4-ої краплини ПАР у всіх зразках спостерігалось помутніння розчину.

Для визначення середньої маси однієї краплі неолу, для зважування на аналітичних терезах піпеткою було відібрано та зважено 10 краплин ПАР. Визначена маса 10-ти краплин становить 0,209 г. Отже, середня маса однієї краплини дорівнює:

$$m_{1 \text{ кр.}} = \frac{0,209}{10} = 0,0209 \text{ г.}$$

Масова концентрація речовини визначається за формулою:

$$C_{\text{реч}} = \frac{m_{\text{реч}}}{V_{\text{розчину}}} \quad (3.1)$$



Відповідно, масова концентрація ПАР в досліджуваних речовинах, об'ємом 10 мл, буде дорівнювати:

$$C_{1 \text{ кр}} = \frac{0,0209}{10} = 0,00209 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 2,09 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$C_{2 \text{ кр}} = \frac{0,0209 * 2}{10} = 0,00418 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 4,18 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$C_{3 \text{ кр}} = \frac{0,0627 * 3}{10} = 0,00627 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 6,27 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$C_{4 \text{ кр}} = \frac{0,0209 * 4}{10} = 0,00836 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 8,36 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$C_{5 \text{ кр}} = \frac{0,0209 * 5}{10} = 0,01045 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 10,45 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$C_{6 \text{ кр}} = \frac{0,0209 * 6}{10} = 0,01254 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 12,54 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

Отже, розрахувавши масові концентрації неонулу, та знаючи що тиск 1 мм вод. ст. = 9,806 Н/м<sup>2</sup> = 9,806 Па, результати експерименту можна подати наступним чином (табл. 3.3)

**Таблиця 3.3**

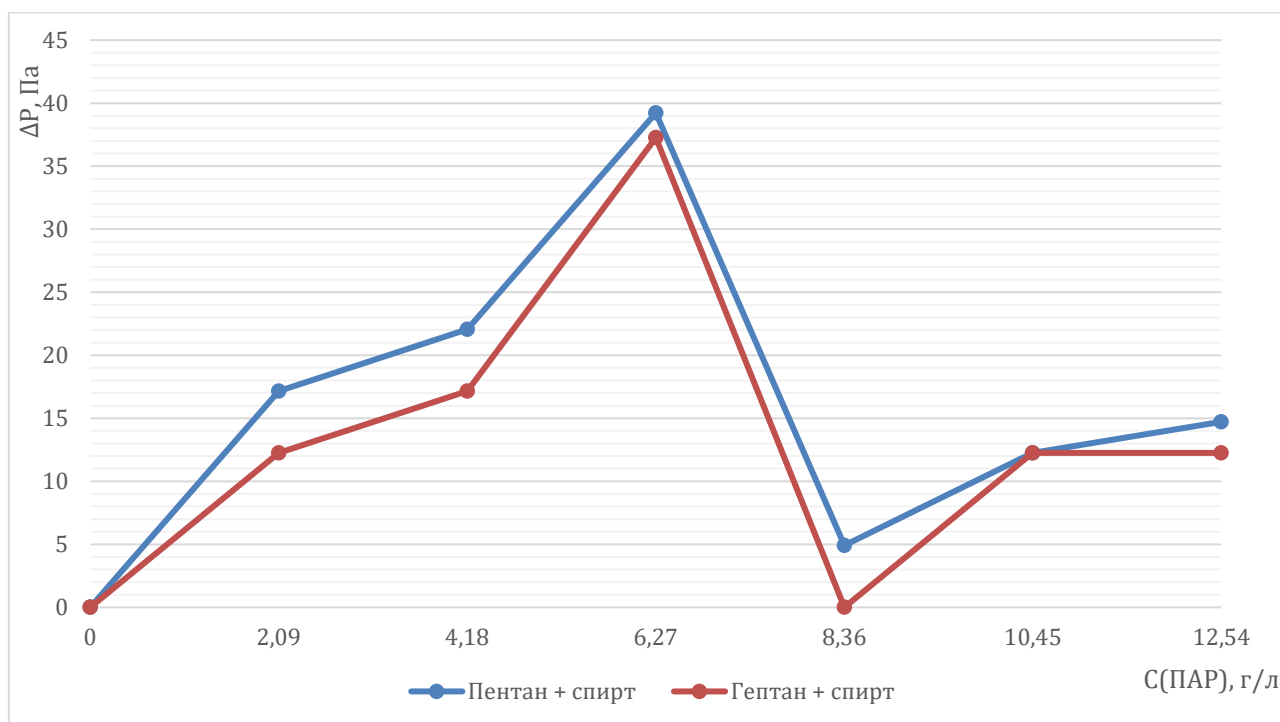
Рівень зміни ТНП впродовж експерименту

| C <sub>(ПАР)</sub> , г/л | Зміна тиску насичених парів (ΔP, Па) |         |                      |                      |
|--------------------------|--------------------------------------|---------|----------------------|----------------------|
|                          | Пентан                               | Гептан  | Спиртовмісний пентан | Спиртовмісний гептан |
| 0                        | 0                                    | 0       | 0                    | 0                    |
| 2,09                     | 19,612                               | 12,2575 | 17,1605              | 12,2575              |
| 4,18                     | 26,9665                              | 18,6314 | 22,0635              | 17,1605              |
| 6,27                     | 53,933                               | 49,03   | 39,224               | 37,2628              |
| 8,36                     | 7,3545                               | 2,4515  | 4,903                | 0                    |
| 10,45                    | 14,709                               | 14,709  | 12,2575              | 12,2575              |
| 12,54                    | 17,1605                              | 14,709  | 14,709               | 12,2575              |

### 3.3. Обговорення результатів експерименту.

3.3.1. Порівняльний аналіз результатів експериментів зі спиртовмісними вуглеводнями.

У дослідах зміна ТНП не залишалася постійною. Графічне зображення зміни ТНП спиртовмісних вуглеводнів впродовж експерименту подана на рис. 3.2.



**Рис. 3.2. Графік зміни приросту тиску насичених парів спиртовмісних вуглеводнів при збільшенні концентрації ПАР.**

У всіх зразках зміна ТНП спиртовмісних вуглеводнів є величиною позитивною. Найбільше значення зміни ТНП для обох зразків досягається при  $C_{\text{ПАР}} = 6,27$  г/л. За цієї концентрації, зміна ТНП для спиртовмісного гептану становить 37,2628 Па, а для спиртовмісного пентану – 39,224 Па, що в 1,05 рази більше, ніж у досліді зі спиртовмісним гептаном. Із графіку можна зробити висновок, що зміна ТНП спиртовмісного пентану є більшою, ніж зміна ТНП спиртовмісного гептану.

Це явище пояснюється тим, що довжина карбонового ланцюга пентану є меншою, у порівнянні з гептаном. Оскільки енергія дисперсійної взаємодії між молекулами вуглеводнів та ПАР, що розраховується за рівнянням Лондона, залежить від довжини карбонового ланцюга, відповідно, дисперсійні сили, що діють в системі «пентан – ПАР», є значно слабшими, ніж в системі «гептан – ПАР». Це дозволяє молекулам пентану витратити менше енергії на розрив зв'язку з молекулою ПАР, тому здатність пентану до випаровування буде більшою. Це дозволяє зробити висновок, що вуглеводні з коротшим карбоновим ланцюгом будуть мати більше значення зміни ТНП при додаванні неіоногенних ПАР, у порівнянні з вуглеводнями з довшим карбоновим ланцюгом.

Особливий інтерес представляють результати отримані при  $C_{\text{ПАР}} = 8,36$  г/л. За цієї концентрації, зміна ТНП є значно меншою, ніж при  $C_{\text{ПАР}} = 6,27$  г/л. Це порушує загальну тенденцію зміни ТНП до зростання зі збільшенням масової концентрації ПАР.

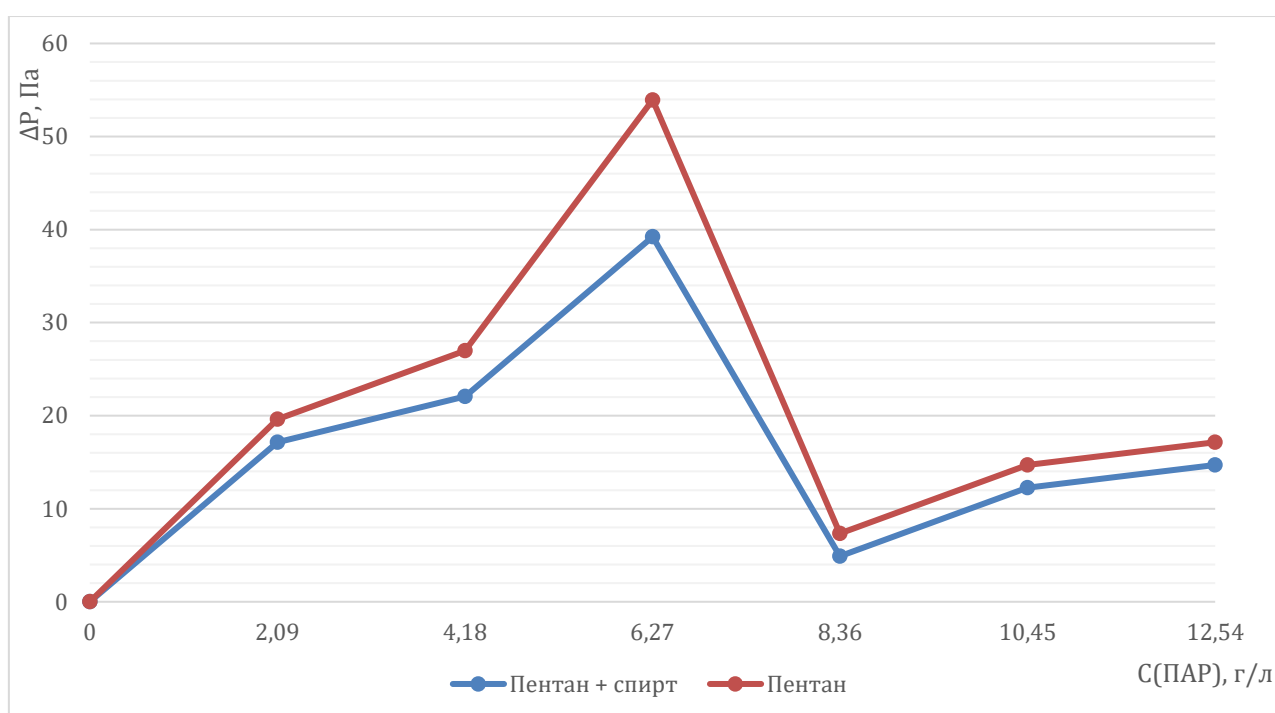
Цю різку зміну тенденції, разом з помутнінням зразків, що було зафіксоване після додавання 4-ої краплі ПАР, можна пояснити досягненням системою «ПАР – вуглеводень» критичної концентрації міцелоутворення, після якої молекули ПАР починають утворювати асоціати – міцели. Як відомо, при досягненні ККМ спостерігаються стрибкоподібні зміни у властивостях розчинів ПАР та різке відхилення цих властивостей від ідеальних. На кривих залежності властивостей розчинів від концентрації ПАР, точка ККМ характеризується перегинами, екстремумами та зламами, що і спостерігалось на (рис. 3.2) при  $C_{\text{ПАР}} = 8,36$  г/л.

Оскільки середовище містить молекули полярної речовини – спирту, то молекули ПАР будуть утворювати сферичну пряму міцелу, в якій вуглеводневі радикали розташовані радіально, утворюючи гідрофобне ядро, а гідрофільна частина становить «мантію» з сильно скручених оксіетиленових ланцюжків ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )<sub>n</sub>.

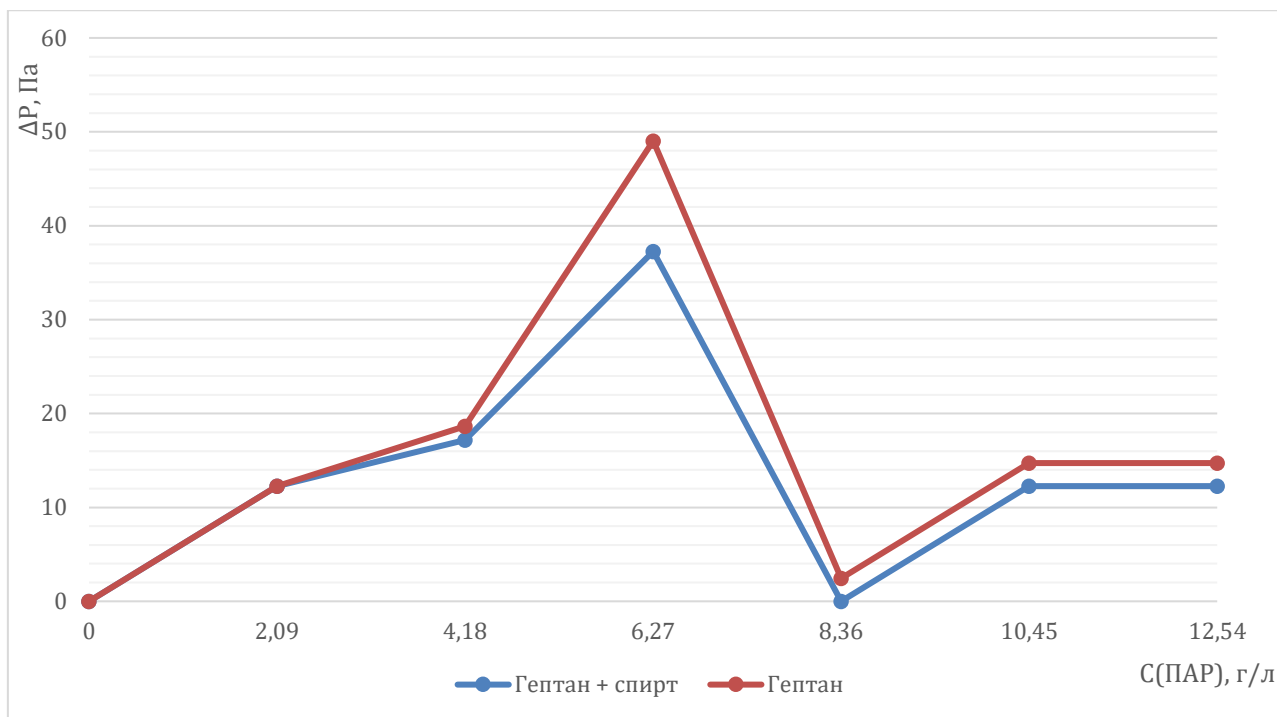
Утворення міцел призводить до зменшення кількості вільних молекул ПАР, відповідно вплив ПАР на молекули вуглеводнів зменшується, що спричиняє збільшення температури випаровування речовини.

3.3.2. Порівняльний аналіз результатів експериментів зі спиртовмісними та чистими вуглеводнями.

Графічне зображення зміни ТНП спиртовмісних та чистих вуглеводнів впродовж експерименту подано на рис. 3.3. та рис. 3.4.



**Рис. 3.3.** Графік зміни приросту тиску насичених парів спиртовмісного та чистого пентану при збільшенні концентрації ПАР.



**Рис. 3.4. Графік зміни приросту тиску насичених парів спиртовмісного та чистого гептану при збільшенні концентрації ПАР.**

У всіх зразках зміна ТНП є величиною позитивною. У всіх зразках за  $C_{\text{ПАР}} = 8,36$  г/л спостерігається утворення міцел, що спричиняє зменшення значення зміни ТНП. Найбільше значення зміни ТНП для всіх зразків досягається при  $C_{\text{ПАР}} = 6,27$  г/л. Із графіку можна зробити висновок, що зміна ТНП спиртовмісних вуглеводнів є меншою, ніж зміна ТНП їх чистих аналогів.

Це явище пояснюється тим, що водневі зв'язки, що утворюються між молекулами ПАР та спирту, є сильнішими за сили дисперсійної взаємодії, що утворюються між молекулами ПАР і вуглеводнів. Це означає що для розриву зв'язків між молекулами ПАР та спирту необхідно більше енергії, тому температура випаровування спиртовмісних вуглеводнів, після додавання до них неіоногенних ПАР, буде вищою, у порівнянні з чистими вуглеводнями. Також, можна стверджувати що вміст спирту в складі насиченої пару спиртовмісного вуглеводню після додавання ПАР також буде меншим.

Варто відзначити що, на відміну від спиртовмісного вуглеводню, чистий вуглеводень є неполярним середовищем, тому будова міцели яка утворюється в цьому середовищі теж буде іншою. Гідрофільна частина, тобто оксіетиленові

ланцюжки  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ , розташовуються всередині, утворюючи гідрофільне ядро міцели, а вуглеводневі радикали – назовні. Така будова міцели називається оберненою. Але, як і в середовищі спиртовмісного вуглеводню, утворення міцел призводить до зменшення кількості вільних молекул ПАР, і, відповідно, різкого зменшення ефективності дії добавки.

Отже, проаналізувавши результати, отримані в ході виконання експерименту можна зробити наступні висновки:

1. Додавання неіоногенних ПАР до вуглеводнів дозволяє збільшити значення ТНП вуглеводнів. Збільшення значення ТНП є величиною, обернено пропорційною до довжини карбонового ланцюга вуглеводню.

2. Додавання неіоногенних ПАР до спиртовмісних вуглеводнів спричиняє зменшення здатності спирту до випаровування, відповідно зменшуючи вміст спирту в складі насиченої пари.

3. Утворення молекулами ПАР міцел спричиняє збільшення температури випаровування речовини, оскільки вплив ПАР на молекули вуглеводнів зменшується.

### **3.4. Висновки до розділу.**

Для визначення впливу ПАР на тиск насичених парів спиртовмісних вуглеводнів було визначено залежність зміни ТНП чистих та спиртовмісних вуглеводнів від зміни масової концентрації неіоногенної ПАР. Для цього зіставляли отримані в ході експерименту дані з відповідними концентраціями добавки з отриманням залежності «концентрація-ефект», на основі яких побудували калібрувальні графіки.

У результаті проведених досліджень було встановлено що додавання ПАР дозволяє збільшити значення ТНП всіх досліджених речовин. Додавання ПАР спричиняє зменшення вмісту спирту в складі насиченої пари, і, відповідно, збільшенню вмісту вуглеводнів.

## РОЗДІЛ 4

### ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Згідно з Законом України «Про охорону навколишнього природного середовища» № 1268-ХІІ, що є дійсним від 26.06.91, захист навколишнього природного середовища, помірковане використання природних багатств, забезпечення екологічної безпеки життєдіяльності людини – невід’ємна умова сталого соціального та економічного розвитку України.

З цією метою Україна здійснює на своїй території екологічну політику, що спрямована на збереження безпечного для існування живої і неживої природи навколишнього середовища, захисту життя і здоров'я населення від негативного впливу, що виникає внаслідок забрудненням навколишнього природного середовища, досягнення гармонійної взаємодії суспільства і природи, охорону, раціональне використання і відновлення природних ресурсів.

#### **4.1. Вплив неополу, пентану, гептану та ізопропанолу на навколишнє середовище.**

Занепокоєння щодо впливу цих сполук на навколишнє середовище з’явилося ще в 1990-х роках. Ці поверхнево-активні речовини виявляють легку та середню естрогенну функцію [74]. Отже, цей клас миючих засобів був фактично обмежений до комерційних «одноразових» застосувань в Європі, і ці сполуки більше не використовуються американськими виробниками білизни [75]. 14 січня 2016 року Європейська комісія внесла зміни до існуючих обмежень щодо нонілфенолетоксилатів відповідно до законодавства про реєстрацію, оцінку, авторизацію та обмеження хімічних речовин (REACH), обмеживши залишки НФЕ на текстильних виробках до 0,01% за вагою, починаючи з 3 лютого 2021 року [76]. Раніше використання НФЕ було

заборонено в ЄС, але не було обмежень на рівень залишків НФЕ в імпортованих виробах.

Дослідження показали, що неонол-6 здатний викликати серйозні подразнення очей у кроликів. Серйозне подразнення також спостерігалось у тварин, до очей яких потрапив неоноло-5. Реакції подразнення шкіри спостерігалися у кроликів, на шкіру яких був поміщений пластир з сумішшю неонолу-6 та вазеліну, з концентрацією неонолу 25-95%. В іншому дослідженні неонол-6 виявив здатність сильно подразнювати як пошкоджену, так і неушкоджену шкіру кроликів. Неонол-5 класифікований як сильний подразник шкіри у тварин [77].

Виробництво та використання неонолу в складі миючих засобів, емульгаторів, змочувачів, диспергаторів, стабілізаторів, проміжних продуктів у синтезі аніонних поверхнево-активних речовин, піногасників може призвести до їх вивільнення в навколишнє середовище через різні шляхи викиду відходів. У разі потрапляння в повітря розрахунковий тиск пари неонолу, що становить  $9,7 \cdot 10^{-13}$  мм рт. ст. при 25 °С вказує на те, що неонол в атмосфері буде існувати виключно у вигляді твердих часток. Неонол поглинає світло з довжиною хвилі 275 нм і, отже, не очікується, що він буде піддаватися прямому фотолізу сонячним світлом. Очікується, що неонол, потрапляючи в ґрунт, матиме низьку рухливість, виходячи з оцінки  $K_{oc}=1300$ . Очікується, що випаровування з вологих поверхонь ґрунту майже не відбуватиметься, виходячи з розрахункової константи закону Генрі  $2,6 \cdot 10^{-17}$  атм-м<sup>3</sup> /моль. Неонол майже не випаровується з поверхні сухого ґрунту. Очікується що неонол, потрапляючи у воду, адсорбується на твердих речовинах і осадах, виходячи з розрахункового значення його  $K_{oc}$ . Очікується, що випаровування речовини з водних поверхонь не буде відбуватися, виходячи з розрахункової сталої закону Генрі цієї сполуки. Діапазон БКН 7,6-16 для неонолу свідчить про низьку здатність цієї речовини до накопичення у водних організмах. Гідроліз речовини у водному середовищі протікати не буде, оскільки ця сполука не має функціональних груп, які гідролізуються в умовах



навколишнього середовища (рН 5-9). Дані моніторингу та використання показують, що загальне населення може піддаватися впливу неонулу через шкірний контакт із забрудненою водою та споживчими продуктами, що містять неонол [78].

За нормальних умов пентан являє собою легкозаймисту рідину або пар. Потрапляння його в каналізацію може створити небезпеку пожежі або вибуху. При контакті з вогнем або при нагріванні тиск парів пентану різко підвищується, що зумовлено низькою температурою кипіння речовини, і контейнер може луснути з ризиком подальшого вибуху. Пар/газ важчий за повітря і, відповідно, поширюється по поверхні землі. Пари можуть накопичуватися в низьких або обмежених місцях чи проходити значну відстань до джерела займання та спалахувати. Пентан є токсичним для водних організмів і викликає довгострокові наслідки. Вода, забруднена цією речовиною, повинна бути відокремлена та упереджена від скидання в будь-який водний шлях, каналізацію чи дренаж.

Продукти розкладання пентану можуть включати такі речовини:

- вуглекислий газ;
- монооксид вуглецю [79].

Наступні гострі (короткострокові) наслідки для здоров'я людини можуть виникнути одразу або незабаром після впливу пентану:

- Контакт може викликати подразнення та опік шкіри та очей;
- Вдихання пентану може подразнити ніс і горло, спричинивши кашель;
- Контакт з пентаном може спричинити головний біль, запаморочення, сплутаність свідомості, запаморочення, втрату рівноваги та непритомність;
- Вдихання пентану може подразнити легені, спричинюючи кашель та/або задишку. Вдихання великої кількості пентану може спричинити накопичення рідини в легенях (набряк легенів), гостру задишку.

Інші ефекти:

- Тривалий або багаторазовий контакт може спричинити висихання та розтріскування шкіри з почервонінням і пухирями;

- Пентан може подразнювати легені. Повторний вплив може спричинити розвиток бронхіту з кашлем, мокротою та/або задишкою;

- Пентан може пошкодити нервову систему, спричинивши оніміння, “коління” та/або слабкість у руках і ногах [80].

Гострі (короткочасні) наслідки для здоров'я можуть виникнути одразу або незабаром після впливу н-гептану:

- Гептан може подразнювати очі, ніс і горло;

- Вплив пентану може спричинити головний біль, запаморочення, запаморочення, порушення координації та втрату свідомості;

- Може виникнути втрата апетиту та/або нудота.

Серед можливих довгострокових ефектів є:

- Багаторазовий контакт з гептаном може спричинити висип, сухість і почервоніння шкіри;

- Гептан може впливати на нервову систему;

- Цю хімічну речовину не було належним чином оцінено, щоб визначити, чи може виникнути пошкодження роботи мозку при її повторному впливі. Однак було доведено, що багато розчинників та інших хімічних речовин на основі нафти спричиняють таку шкоду. Наслідки можуть включати зниження пам'яті та концентрації, зміни особистості (відстороненість, дратівливість), втома, порушення сну, погіршення координації та/або вплив на нерви, що іннервують внутрішні органи (вегетативні нерви) та/або нерви рук і ніг (відчуття слабкості, поколювання) [81].

Вплив ізопропілового спирту (ізопропанолу) характеризується подразненням очей та дихальних шляхів, при короткому впливі великих концентрацій пари виникає головний біль. Ізопропанол може пригнічувати центральну нервову систему. Вплив на рівні, що значно перевищує значення ГДК, може спричинити непритомність.

Гранично допустима концентрація (ГДК) ізопропілового спирту в повітрі дорівнює 10 мг/м<sup>3</sup>.

Ізопропанол на запах помітно відрізняється від етанолу, і помилково сплутати його з останнім є майже неможливим, оскільки запах ізопропанолу є відчутно «грубішим». У разі вживання викликає сп'яніння, за симптомами схоже з алкогольним. При частому повторному вживанні в організмі людини до ізопропанолу швидко розвивається непереносимість, а в деяких випадках — гіперчутливість та алергія.

Як і інші токсичні спирти, ізопропанол всмоктується швидко: майже 80% всмоктується протягом 30 хвилин після прийому. Приблизно 80% абсорбованого ізопропанолу метаболізується в печінці за допомогою кінетики першого порядку та розщеплюється до ацетону ферментом алкогольдегідрогеназою. Як правило, рівень ізопропанолу в крові досягає піку між 30 хвилинами та 3 годинами після прийому, а період напіврозпаду ізопропанолу становить від 3 до 7 годин. При одночасному прийомі етанолу з ізопропанолом період напіврозпаду ізопропанолу збільшується, оскільки етанол має більшу спорідненість до алкогольдегідрогенази порівняно з ізопропанолом. Ацетон, однак, має період напіврозпаду 22 години і виводиться переважно нирками. Потенційно смертельна доза становить від 2 до 4 мл/кг, однак є підтвержені дані про випадки, що відзначають виживанням дорослих людей із вищими зареєстрованими рівнями [82-85].

Побутових отруєнь ізопропанолом, результатом котрих була загибель людини зафіксовано не було, оскільки людина впадає в алкогольний транс набагато раніше, чим зможе самостійно вжити смертельно небезпечну дозу ізопропанолу.

#### **4.2. Методи зниження впливу досліджуваних речовин на навколишнє середовище.**

Хімічні відходи суворо регулюються державними законами, тому їх потрібно утилізувати безпечно та у відповідності до правил, інакше це може

призвести до катастрофічних наслідків не тільки для лабораторії, але і суспільства та навколишнього середовища.

Незалежно від того, чи закінчився термін придатності хімічних речовин, чи вони більше не потрібні, чи вони становлять небезпеку для безпечної роботи в лабораторії, їх слід утилізувати відповідно до правил. Однак проблема полягає в тому, що ці процедури можуть відрізнятися залежно від хімічної речовини.

Найбільш сприятливим варіантом дій є використання альтернативного хімічного продукту з меншою властивою схильністю до впливу або забруднення навколишнього середовища. Необхідно переробити будь-яку невикористану частину матеріалу в дозволена для використання речовину або повернути її виробнику чи постачальнику. Остаточна утилізація хімічної речовини повинна враховувати: вплив матеріалу на якість повітря; потенційну міграцію речовини у ґрунті чи воді; вплив на тваринний, водний і рослинний світ; відповідність нормам охорони навколишнього середовища та охорони здоров'я [78].

Щоб утилізувати цей матеріал, необхідно звернутися до ліцензованої професійної служби утилізації відходів. Спалювати речовину необхідно в печі для спалювання хімічних речовин, обладнаній камерою допалювання та скруббером, але потрібно бути особливо обережними під час запалювання, оскільки цей матеріал є легкозаймистим. Надлишки та суміші, що не підлягають повторній переробці, необхідно передати ліцензованій компанії з утилізації [86].

Спалювати речовину необхідно в печі для спалювання хімічних речовин, обладнаній камерою допалювання та скруббером, але будьте особливо обережні під час запалювання, оскільки цей матеріал є легкозаймистим. Щоб утилізувати цей матеріал, зверніться до ліцензованої професійної служби утилізації відходів [87].

Найбільш сприятливим варіантом дій є використання альтернативного хімічного продукту з меншою властивою схильністю до професійної шкоди,

травматичної дії, токсичності або забруднення навколишнього середовища. Утилізуйте будь-яку невикористану для дозволеного використання частину матеріалу або поверніть її виробнику чи постачальнику. Остаточна утилізація хімічної речовини повинна враховувати: вплив матеріалу на якість повітря; потенційна міграція в ґрунті або воді; вплив на світ тварин і рослин; і відповідність нормам охорони навколишнього середовища та охорони здоров'я [88].

### **4.3. Висновки по розділу.**

Отже, за результатами проведеного дослідження, можна зробити висновок що речовини, що використовувалися в дослідженні, є слабо та помірно небезпечними для живої і неживої природи навколишнього середовища.

Правильна утилізація цих речовин є важливим методом перешкоджанню їх впливу на людей і навколишнє середовище. Хімічні речовини, утилізовані не за правилами, потім разом з водою, повітрям і рослинами, вирощеними на землі, потрапляють до організму людини. Це спричиняє розвиток смертельних захворювань, мутацій, народженню хворих дітей, безпліддя та інших проблем. Тому утилізація цих речовин має відбуватися за всіма правилами, і, в разі потреби, необхідно звернутися до ліцензованої професійної служби утилізації відходів.

При застосуванні цих речовин необхідно дотримуватися правил безпеки, з якими має бути ознайомлений кожен працівник, перед тим як отримати дозвіл для роботи в лабораторії, щоб не створювати негативного ефекту щодо екологічної безпеки життєдіяльності людини.

## РОЗДІЛ 5

### ОХОРОНА ПРАЦІ

#### 5.1. Вступ.

Згідно з Законом України «Про охорону праці» № 2694-ХІІ, що дійсний від 14.10.1992 року, охорона праці – це система правових та організаційно-технічних, соціально-економічних та санітарно-гігієнічних, лікувально-профілактичних заходів та засобів, ціллю яких є збереження здоров'я й працездатності робітників.

Відповідно до статті 4 Закону України “Про охорону праці”: державна політика в сфері охорони праці визначається відповідно до Конституції України Верховною Радою України і спрямована на забезпечення створення належних, безпечних та здорових умов для праці, також запобігання нещасних випадків і професійних захворювань.

За порушення законів та інших нормативно-правових актів з охорони праці і створення перешкод у діяльності посадових осіб органів державного нагляду за охороною праці, а також представників професійних спілок, усіх їх організацій та об'єднань, винні особи підлягають дисциплінарній, адміністративній, матеріальній та кримінальній відповідальності відповідно до Закону (стаття 44 Закону "Про охорону праці").

#### 5.2. Аналіз умов праці.

##### 5.2.1. Організація робочого місця.

Приміщення, що використовується під лабораторію, перебуває на 1 поверсі двохповерхової будівлі, і його розміри становлять:  $l_1=10$  м;  $l_2=7$  м;  $h=3,2$  м. Отже, площа приміщення становить  $S=70$  м<sup>2</sup> а його об'єм  $V=224$  м<sup>3</sup>. Відповідно до затверджених норм для кожного індивідуального працівника,

розмір приміщення має становити не менше:  $h_{\text{мін}} - 3,2$  м;  $S_{\text{мін}} - 4,5$  м<sup>2</sup>;  $V_{\text{мін}} - 15$  м<sup>3</sup>[89].

Необхідна мінімальна площа приміщення, з розрахунку на чотирьох людей, становить 18 м<sup>2</sup>, тому приміщення з загальною площею 70 м<sup>2</sup> відповідає вимогам. Для даної кількості працівників об'єм приміщення має бути не менше 60 м<sup>3</sup>, що відповідає вимогам.

Підлога в лабораторії рівна, не слизька, зі зручною для очищення поверхнею, виготовленою з матеріалів, стійких до дії кислот, лугів, розчинників та інших хімічних речовин. Стіни лабораторного приміщення виконані з вогнестійких матеріалів, із поверхнею яку легко можна очищати. Лабораторія обладнана лабораторними столами з полицями завдовжки 1,8 - 2,7 м у розрахунку на кожного працівника. Ширина проходів між столами та іншим обладнанням повинна бути же не менше 1,4 м. Біля робочих місць на видному місці вивішені інструкції з охорони праці і пожежної безпеки.

5.2.2. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників, що діють на робочому місці.

Існують наступні шкідливі виробничі чинники:

- виробниче освітлення;
- параметри повітря робочої зони;
- виробничий шум;
- можливе враження працівників електричним струмом;
- підвищена пожежна небезпека.

5.2.2.1. Природне та штучне освітлення.

Приміщення хімічних лабораторій забезпечують природним, штучним та суміщеним освітленням в залежності від характеристики зорової роботи. Місцеве освітлення повинно застосовуватися разом із загальним освітленням.

Самостійне застосування місцевого освітлення заборонено. Світильники місцевого освітлення повинні відповідати категорії та групі вибухонебезпечних речовин і мати в своєму складі механізм зміни напрямку світлового потоку [90].

У даному виробничому приміщенні наявне:

1. Природне освітлення – через бічні світлові прорізи у стінах;
2. Штучне електричне освітлення – використовується комбіноване освітлення для створення достатньо високого рівня освітленості робочих поверхонь завдяки одночасному застосуванню систем загального і місцевого освітлення. Робочим є штучне електричне освітлення, що забезпечує хорошу освітленість робочих місць за звичайних умов роботи. Також встановлено аварійне освітлення, що забезпечує приблизно 5% робочого освітлення.

Основою недостатньої освітленості робочої зони є широкий діапазон зміни і мінливість природного освітлення. Цей чинник спричиняє стомлення очей, зниження працездатності, та може призвести до патологічного погіршення зору людини. Саме тому важливим є стан освітлення в лабораторії.

#### 5.2.2.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.

Гранично допустимі концентрації (ГДК) небезпечних речовин у повітрі робочої зони є обов'язковими для застосування санітарними нормами при проектуванні технологічних процесів і вентиляції.

ГДК у повітрі робочої зони – це така кількість токсичних речовин, яка при щоденній роботі, що становить 8 годин на добу, або ж при тривалості 40 годин на тиждень, протягом всього робочого стажу не може спричинити захворювань або відхилень у стані здоров'я та не матиме ефекту на здоров'я майбутніх поколінь.

За ступенем небезпеки всі шкідливі речовини діляться на 4 класи:

- I клас – надзвичайно небезпечні речовини з  $ГДК < 0,1 \text{ мг/м}^3$  (свинець, ртуть);



- II клас – високо небезпечні речовини з ГДК 0,1 .. 1 мг/м<sup>3</sup> (хлор, бром, йод);
- III клас – помірно небезпечні речовини з ГДК 1, 1 .. 10 мг/м<sup>3</sup> (оксид цинку);
- IV клас – малонебезпечні речовини з ГДК > 10 мг/м<sup>3</sup> (пари спирту, бензину, ацетону).

Повітря, що надходить до приміщення, повинно мати концентрацію шкідливих речовин менше 0,3 їх ГДК.

Контроль за концентрацією шкідливих речовин проводиться:

- для 1 класу небезпеки - 1 раз кожні 10 днів;
- для 2 - 1 раз в місяць;
- для 3 і 4 - 1 раз у квартал [89].

Джерела, що можуть бути причиною викидів небезпечних речовин з перевищенням ГДК у лабораторії наведені у табл. 5.1.

**Табл.5.1**

Граничнодопустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин у повітрі  
робочої зони.

| № п/п | Найменування речовини | Значення ГДК, мг/м <sup>3</sup> | Клас небезпеки |
|-------|-----------------------|---------------------------------|----------------|
| 1     | Пентан                | 2950                            | IV             |
| 2     | Гептан                | 2930                            | IV             |
| 3     | Ізопропіловий спирт   | 10                              | III            |

#### 5.2.2.3. Виробничий шум.

Рівень шуму в хімічних лабораторіях не має перевищувати встановленої норми – 60 дБА, затвердженої державними санітарними нормами виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [91].

Основним джерелом шуму в лабораторії є механічна вентиляція.

Вплив шуму на організм людини спричиняє зниження гостроти зору та зорової адаптації, порушує сприйняття зорової інформації та знижує продуктивності праці на 30-60%.

#### 5.2.2.4. Небезпека ураження електричним струмом.

Підвищене значення напруги в електричному ланцюзі, замикання якого відбувається через людський фактор може стати причиною електроудару організму людини, який ділиться на біологічний (роздратування і порушення роботи нервових і м'язових тканин) і механічний (розриви шкірного покриву, вивихи суглобів).

За ступенем небезпеки враження працівників електричним струмом всі приміщення поділяються на три категорії: приміщення без підвищеної небезпеки; приміщення з підвищеною небезпекою; особливо небезпечні приміщення [92].

Дана лабораторія відноситься до категорії приміщень із підвищеною небезпекою так як характеризується одною із п'яти ознак, які становлять небезпеку ураження струмом працівників, а саме – струмопровідною бетонною підлогою.

### **5.3. Заходи з охорони праці.**

Дуже токсичні хімічні речовини або ті, які є небезпечними для репродуктивної системи або викликають сенсibiliзацію, вимагають експертної консультації щодо заходів контролю, якщо не можна використати менш токсичну хімічну речовину [93]. Заходи боротьби включають:

1. Ізоляція хімічних процесів для сильно подразнюючих і корозійних хімікатів;
2. Використання місцевої витяжної вентиляції для хімічних речовин, які можуть бути шкідливими при одноразовому впливі;

3. Використання загальної вентиляції для контролю впливу подразників шкіри та очей [94].

Рекомендуються також наступні робочі практики:

- Маркування технологічних контейнерів;
- Надання працівникам інформації про безпеку та навчання;
- Контроль концентрації хімічних речовин у повітрі;
- Використання засобів технічного контролю, якщо концентрації перевищують рекомендовані рівні впливу;
- Забезпечення засобами для промивання очей;
- Вмивання або прийняття душу, якщо шкіра контактує з небезпечним матеріалом;
- Завжди прати речі в кінці робочої зміни;
- Використовувати чистий одяг, якщо одяг забруднюється;
- Не брати додому забруднений одяг;
- Проходження спеціальних підготовок для прання забрудненого одягу;
- Не вживати їжу та напої в місцях, де хімікати використовуються, обробляються або зберігаються;
- Ретельно мити руки перед їжею, курінням, питтям, нанесенням косметики або відвідуванням туалету [80,81,86,87].

Крім того, може бути корисним або потрібним наступне:

- Перед тим, як увійти в замкнутий простір, де можуть бути присутні вибухонебезпечні речовини, переконайтеся, що вибухонебезпечної концентрації немає.
- Якщо можливо, переливайте вибухонебезпечні речовини із бочок або інших контейнерів у контейнери для дослідження в закритій системі.

#### **5.4. Засоби індивідуального захисту.**

Засоби індивідуального (особистого) захисту — засоби, що використовуються працівником для запобігання або зменшення дії шкідливих

і небезпечних виробничих чинників, а також для захисту від забруднення. Застосовуються в тих випадках, коли безпека працівника не може бути забезпечена конструкцією устаткування, архітектурно-планувальними рішеннями і засобами колективного захисту, організацією виробничих процесів.

Необхідно уникати контакту речовин зі шкірою. Використовуються засоби індивідуального захисту, виготовлені з матеріалу, який не може пошкодити або просякнути ця речовина. Постачальники та виробники засобів безпеки можуть надати рекомендації щодо найбільш підходящих захисних матеріалів для рукавичок і одягу для проведення роботи.

Весь захисний одяг (костюми, рукавички, взуття, головні убори) має бути чистим, доступним щодня та надягатися перед роботою [86,87].

Працюючи з рідинами, повинні використовуватися захисні окуляри з непрямую вентиляцією, із захистом від ударів і бризок. При роботі з їдкими, сильно подразливими або токсичними речовинами одягається маска для обличчя разом із захисними окулярами.

Неправильне використання респіраторів є небезпечним! Респіратори слід використовувати лише в тому випадку, якщо запроваджено письмову програму, яка враховує умови на робочому місці, вимоги до навчання працівників, тестування на придатність респіратора та медичні огляди, як описано в Стандарті захисту органів дихання OSHA.

Якщо існує ймовірність контакту з понад 120 мг/л забрудника, використовується схвалений NIOSH респіратор із подачею повітря з повнозакриваючою маскою, що працює в режимі тиску або в іншому режимі позитивного тиску. Для посилення захисту використовується в поєднанні з допоміжним автономним дихальним апаратом або повітряним балоном для аварійного евакуації.

Вплив 1500 мг/л забрудника безпосередньо небезпечний для життя та здоров'я. Якщо існує ймовірність впливу вище 1500 мг/л, використовуйте схвалений NIOSH автономний дихальний апарат із повнозакриваючою

маскою, що працює в режимі тиску або в іншому режимі позитивного тиску, оснащений повітряним циліндром для екстреного виходу [80,81].

### **5.5. План дій у випадку розливів реактивів та надзвичайні ситуації.**

У разі розлиття або витоку небезпечних речовин необхідно виконати такі дії:

- Евакуювати персонал, забезпечити та проконтролювати вхід у приміщення;
- Усунути всі джерела займання;
- Зібрати рідину вермикулітом, сухим піском, землею чи подібним матеріалом і помістити в герметичний контейнер для утилізації;
- Провітрити місце розливу або витоку;
- Утримати речовини подалі від замкнутих просторів, таких як каналізація, через можливість вибуху;
- НЕ змивати зібрані речовини в каналізацію [80,81].

У разі розлиття або витоку летких речовин необхідно евакуювати працівників з небезпечної зони, звернутися до експерта та усунути всі джерела займання. Індивідуальний захист: фільтруючий респіратор для органічних газів і парів, адаптований до концентрації речовини в повітрі. Провести збір розливої рідини в герметичні непластикові контейнери, наскільки це можливо. Зібрати залишки рідини піском або інертним абсорбентом. Потім зберігається та утилізується згідно з місцевими правилами. Залишки змиваються великою кількістю води [95].

### **5.6. Пожежна безпека.**

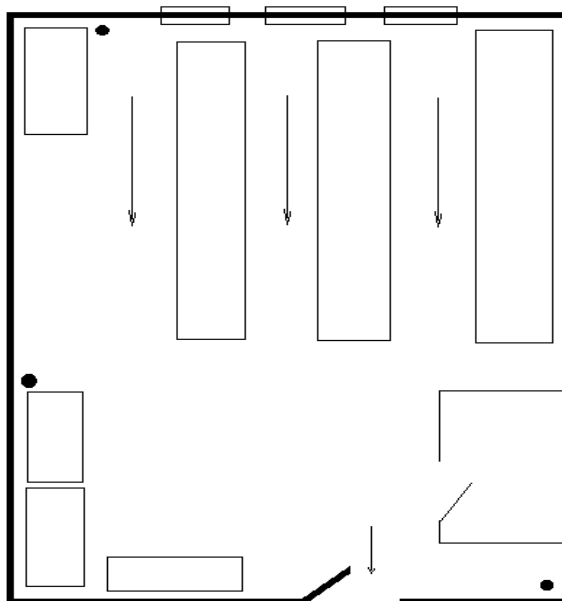
Пожежна безпека – це стан об'єкта, при якому з контрольованою ймовірністю виключена можливість виникнення і розвитку пожежі та впливу небезпечних факторів на здоров'я людей, а матеріальні цінності є захищеними.

Причинами пожеж та вибухів, які, ймовірно, можливі на підприємстві, є порушення правил та норм пожежної безпеки та недотримання вимог Закону України "Про пожежну безпеку" [96].

Відповідно до основних положень Закону України "Про пожежну безпеку" (статті 4-7), правила пожежної безпеки є обов'язковими для виконання для всіх центральних і місцевих органів виконавчої влади, органів місцевого самоврядування, підприємств, установ та організацій незалежно від виду їх діяльності та форми власності, а також для посадових осіб і громадян.

Правила встановлюють основні вимоги пожежної безпеки, які розповсюджуються на всі підприємства, установи, організації та інші об'єкти, а також житлові будівлі та приміщення, які експлуатуються, перебувають у стадії будівництва, реконструюються, переоснащуються технічно чи розширюються. Винятком є підземні споруди і транспортні засоби, вимоги до яких визначені в спеціальних нормативних документах [97].

Інструкція про заходи пожежної безпеки, яких потрібно дотримуватися при роботі в лабораторії поширюється на всі приміщення лабораторії, встановлює вимоги пожежної безпеки, визначає порядок дій у разі пожежі в приміщеннях хімічних лабораторій та є обов'язковою для вивчення і дотримання всіма працівниками та іншими особами, які перебувають у приміщеннях лабораторії [95].



**Рис. 5.1. План евакуації під час пожежі в лабораторії:**

→ – *Напрямок руху під час евакуації.*

● – *Засоби пожежогасіння.*

В приміщеннях лабораторії заборонено:

- використовувати відкритий вогонь;
- застосовувати та зберігати легкозайmistі, горючі та вибухонебезпечні речовини чи матеріали;
- користуватися електричними нагрівальними приладами (плитками, чайниками, кип'ятильниками) поза спеціально обладнаними для цього місцями;
- зберігати папір та інші матеріали, що можуть підтримувати горіння, під електрощитами, впритул до труб опалення, на підлозі, в шафах та за ними;
- проводити та використовувати тимчасові електромережі;
- залишати без нагляду ввімкнені в електромережу прилади;
- експлуатувати кабелі та дроти з ізоляцією що є пошкодженою або такою, що втратила захисні властивості;
- залишати під напругою кабелі та дроти з неізольованими струмопровідними жилами;

- користуватися пошкодженими розетками, розгалужувальними та з'єднувальними коробками, вимикачами чи іншими електровиробами.

Приміщення лабораторії комплектують вогнегасниками.

У разі виявлення пожежі чи ознак горіння, кожен працівник чи особа, що перебуває в лабораторії, зобов'язаний:

- негайно повідомити про це оперативно-рятувальну службу за телефоном «101» або «112», вказавши адресу, кількість поверхів у будівлі, місце виявлення пожежі, наявність людей, а також своє прізвище;

- повідомити про ситуацію керівництво;

- організувати евакуацію людей і матеріальних цінностей;

- вимкнути, за потреби, струмоприймачі та вентиляцію;

- розпочати гасіння пожежі наявними в спеціально приготованих для цього місцях первинними засобами пожежогасіння;

- організувати зустріч підрозділів оперативно-рятувальної служби та надати їм посильну допомогу під час гасіння пожежі;

- попередити керівника підрозділів оперативно-рятувальної служби про наявність в приміщенні вибухонебезпечних, отруйних та хімічно активних речовин;

- в усіх випадках дотримуватися вказівок керівника підрозділів оперативно-рятувальної служби.

## **5.7. Розрахункова частина.**

За вибухопожежною та пожежною безпекою приміщення та будівлі поділяються на категорії А, Б, В, Р та Д, а зовнішні установки – на категорії А<sub>н</sub>, Б<sub>н</sub>, В<sub>н</sub>, Г<sub>н</sub> та Д<sub>н</sub>.

Категорії приміщень, будівель та зовнішніх установок щодо вибухопожежної та пожежної безпеки визначають для найбільш несприятливого щодо пожежі або вибуху періоду, виходячи з виду горючих речовин і матеріалів, що знаходяться в апаратах, приміщеннях та зовнішніх



установках, їх кількості, пожежонебезпечними властивостями та особливостями технологічних процесів.

Визначати категорію приміщень слід послідовно - від найбільш вибухонебезпечної категорії А до Д (див. табл. 5.2).

Визначення пожежонебезпечних властивостей речовин і матеріалів проводиться на основі результатів випробувань або розрахунків за стандартними методиками з урахуванням параметрів середовища (тиску, температури тощо).

Під час розрахунків допускається використання довідкових даних.

У разі відсутності даних про показники пожежної безпеки легкозаймистих речовин та матеріалів допускається приймати показники пожежної безпеки зазначених речовин та матеріалів за найнебезпечнішим компонентом.

**Таблиця 5.2**

Категорії приміщень з вибухонебезпечності та пожежної безпеки

| Категорія | Характеристика речовин та матеріалів, що знаходяться (звертаються) у приміщенні   |
|-----------|---|
| А         | Горючі гази, легкозаймисті рідини з температурою спалаху не більше 28°C в такій кількості, що можуть утворюватися вибухонебезпечні парогазоповітряні суміші, при спалахуванні котрих розвивається розрахунковий надлишковий тиск вибуху в приміщенні, що перевищує 5 кПа. Речовини та матеріали, здатні вибухати та горіти при взаємодії з водою, киснем повітря або одне з одним в такій кількості, що розрахунковий надлишковий тиск вибуху в приміщенні перевищує 5 кПа. |
| Б         | Горючий пил або волокна, легкозаймисті рідини з температурою спалаху більше 28°C та горючі рідини в такій кількості, що можуть утворюватися вибухонебезпечні пилоповітряні або пароповітряні суміші, при спалахуванні   |

|   |   |
|---|---|
|   | котрих розвивається розрахунковий надлишковий тиск вибуху в приміщенні, що перевищує 5 кПа.   |
| В | Горючі та важкогорючі рідини, тверді горючі та важкогорючі речовини і матеріали, речовини та матеріали, здатні при взаємодії з водою, киснем повітря або одне з одним лише горіти за умови, що приміщення, в яких вони знаходяться, або використовуються, не відносяться до категорій А та Б. |
| Г | Негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор, полум'я; горючі гази, рідини, тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо.   |
| Д | Негорючі речовини та матеріали в холодному стані. В основу розрахункового методу визначення категорій вибухопожежної та пожежної небезпеки виробничих приміщень покладено енергетичний підхід, що полягає в оцінці розрахункового надлишкового тиску вибуху в порівнянні з допустимим.        |

### **Розрахунок вибухонебезпечності приміщення:**

Об'єм приміщення – 224 м<sup>3</sup>. Найбільш вибухонебезпечною речовиною, що застосовується при проведенні експерименту, є пентан. Розрахунок проводиться для ситуації, при потраплянні 20 м<sup>3</sup> пароповітряної суміші пентану в повітря закритого приміщення.

Надлишковий тиск вибуху  $\Delta P$  для індивідуальних горючих речовин, що складаються з атомів С, Н, О, N, Cl, Br, I, F визначається за формулою:

$$\Delta P = (P_{max} - P_0) * \frac{m*z}{V_{CB}* \rho_{ПГ}} * \frac{100}{C_T} * \frac{1}{K_H} \quad (5.1)$$

де  $P_{max}$  – максимальний тиск вибуху суміші в закритому об'ємі;  $P_0$  – тиск повітря до вибуху, кПа;  $z$  – коефіцієнт участі палива у вибусі;  $V_{CB}$  - вільний

обсяг приміщення, за вирахуванням обсягу, займаного обладнанням ( $\text{м}^3$ ), допускається приймати умовно рівним 80% геометричного обсягу приміщення;  $\rho_{\text{ПГ}}$  – щільність пари або газу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $K_{\text{Н}}$  – коефіцієнт, що враховує негерметичність приміщення та неадіабатичність процесу, допускається приймати рівним 3;  $C_{\text{СТ}}$  – стехіометрична концентрація палива в повітрі, % за обсягом.

Дані для пентану:  $P_{\text{max}} = 900$  кПа;  $P_0 = 101$  кПа;  $z = 0,3$ ;  $\rho_{\text{ПГ}} = 3,22$   $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $K_{\text{Н}} = 3$  кДж/кг. Теплота згорання  $H_{\text{T}} = 45350$  кДж/кг.

Маса речовини, що надходить:

$$m = V * \rho_{\text{ПГ}} = 20 * 3,22 = 64 \text{ кг.}$$

Стехіометричний коефіцієнт:

$$C_{\text{СТ}} = \frac{100}{1 + 4,84 * \beta} \quad (5.2)$$

де  $\beta$  – стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції горіння.

$$C_{\text{СТ}} = \frac{100}{1 + 4,84 * 8} = 2,517\%.$$

Вільний об'єм приміщення:

$$V_{\text{CB}} = 0,8 * V = 224 * 0,8 = 179,2 \text{ м}^3.$$

Отже, надлишковий тиск вибуху дорівнює:

$$\Delta P = (900 - 101) * \frac{64 * 0,3}{179,2 * 3,22} * \frac{100}{2,517} * \frac{1}{3} = 352,086 \text{ кПа.}$$

Так як тиск вибуху менше 5 кПа, приміщення не відноситься до категорії А. Розглянуте приміщення не може бути віднесене до категорії Б, так як у приміщенні цієї категорії містяться вибухонебезпечні волокна, пилу та ЛЖВ з температурою спалаху пар більше 28°C.

Щоб перевірити віднесення ділянки до категорії В, визначимо пожежне навантаження на 1  $\text{м}^2$  площі приміщення, МДж/ $\text{м}^2$ :

$$q = \frac{Q}{S} = \frac{m * H_{\text{T}}}{S} \quad (5.3)$$

де  $Q$  – загальне пожежне навантаження матеріалів, МДж;  $S$  – площа розміщення пожежного навантаження, не менше 10  $\text{м}^2$ .

$$q = \frac{64 * 45,35}{10} = 290,24 \frac{\text{МДж}}{\text{м}^2}.$$

**Таблиця 5.3**

Категорії пожежонебезпечних приміщень за пожежним навантаженням

| Категорія | Пожежне навантаження q, МДж/м <sup>2</sup> |
|-----------|--|
| В1        | >2200                                      |
| В2        | 1401-2200                                  |
| В3        | 181-1400                                   |
| В4        | <180                                       |

Отже, оскільки значення q знаходиться в межах 181-1400 МДж/м<sup>2</sup>, то приміщення можна віднести до категорії В3 – пожежонебезпечної.

### **5.8. Висновки по розділу.**

Таким чином, за результатами проведеного дослідження можна зробити такі висновки:

- 1) При роботі з речовинами потрібно уникати їх потрапляння на руки, не торкатися ними обличчя та очей, після роботи руки слід ретельно вимити.
- 2) Робота з леткими речовинами проводиться обережно і під витяжною шафою. Залишки речовин не зливаються в каналізацію без попереднього розведення.
- 3) Робота з легкозаймистими рідинами ведеться під витяжною шафою та подалі від нагрівальних приладів. У разі загорання спирту чи інших легкозаймистих рідин полум'я гаситься не водою, а піском.
- 4) Усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії потрібно негайно прибрати, дотримуючись всіх правил безпеки.
- 5) Про всі випадки відхилення від нормального порядку роботи, порушення даних правил, повідомляти передусім черговому лаборантові або завідувачеві лабораторією.

б) З метою протипожежної безпеки кожна хімічна лабораторія забезпечена вогнегасниками, ящиками з піском та ковдрами. Необхідно знати, де знаходяться протипожежні засоби і план термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.

Також, результати проведеного дослідження показали що приміщення відноситься до категорії ВЗ, і воно є пожежонебезпечним.

## ВИСНОВКИ

Проведені дослідження та аналіз літературних джерел дозволяють нам зробити наступні висновки:

1. Показана актуальність розробки та широкого впровадження нових методів відновлення якості некондиційних палив.

2. Досліджено основні причини втрати паливами їх кондиційності, та розглянуто випаровування як процес, що призводить до незворотного погіршення фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів.

3. Для визначення впливу ПАР на тиск насичених парів спиртовмісних вуглеводнів було проведено оцінку залежності зміни ТНП чистих та спиртовмісних вуглеводнів від зміни масової концентрації неіоногенної ПАР. Встановлено залежність між зміною ТНП досліджуваних речовин та природою їх компонентів.

4. Встановлено, що додавання неіоногенних ПАР до вуглеводнів дозволяє збільшити значення ТНП вуглеводнів. Величина збільшення значення ТНП є обернено пропорційною до довжини карбонового ланцюга дослідженого вуглеводню.

5. Встановлено, що додавання неіоногенних ПАР до спиртовмісних вуглеводнів спричиняє зменшення здатності спирту до випаровування, відповідно зменшуючи вміст спирту в складі насиченої пари.

6. Встановлено, що утворення молекулами ПАР міцел спричиняє збільшення температури випаровування речовини, що знижує ефективність використання ПАР для збільшення ТНП спиртовмісних вуглеводнів за концентрації, вище рівня ККМ.

7. В розділі «охорона навколишнього середовища» досліджено вплив всіх використаних в дослідженні речовин на здоров'я людини, та визначено основні правила безпечної ліквідації цих речовин після закінчення експерименту.

8. В розділі «охорона праці» було висвітлено наступні аспекти: правила безпеки на робочому місці, використання засобів індивідуального захисту, забезпечення пожежної та вибухової безпеки та правила дії у випадку розливів небезпечних речовин. Було визначено, що приміщення лабораторії відноситься до категорії В3 пожежонебезпечних приміщень.

Таким чином, проведені дослідження довели, що є доцільним розглядати неіоногенні поверхнево-активні речовини як один з потенційних засобів покращення методів відновлення палив.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бойченко С. В. Втрати вуглеводнів підчас виконання технологічних процесів переробки, транспортування, зберігання та заправки / С. В. Бойченко, Л. А. Федорович, Л. Н. Черняк, С. В. Вдовенко, Ю. А. Кальницка // Нефть и газ. – 2006. – №6. – С. 90-94.
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – М. : ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
3. Шпак О. Г. Нафта і нафтопродукти / О. Г. Шпак. – К. : Ясон-К, 2000. – 370 с.
4. ІНСТРУКЦІЯ з контролю якості пально-мастильних матеріалів та спеціальних рідин у державній авіації України - Текст: електронний // <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0060-17#Text>
5. Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные / С. А. Карпов, Л. Х. Кунашев [и др.] // Нефтегазовое Дело. — 2006. — № 2.
6. Ковтун Г. Альтернативні моторні палива / Г. Ковтун // Вісник НАН України. — 2005. — Вип. 2. — С. 19–27.
7. Бойченко С.В. Раціональне використання вуглеводневих палив. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.
8. Ю.В.Вязніцев, Д.В.Лісафін. Дослідження зміни фізико-хімічних властивостей автобензинів під час довготривалого зберігання. Розвідка та розробка робочого середовища на, 2004. – 70 с.
9. Константинов Н.К. Борьба с потерями от испарения нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 260 с.
10. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лахши В.А. Химмотология. – М.: Химия, 1985. – 368 с.



11. Яковлев В. А. Экологические проблемы нефтехимического загрязнения окружающей природной среды Украины / В. А. Яковлев, В. А. Сляднев, О. И. Бент // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 1. – С. 33–36.
12. Дильман В. В. Динамика испарения / В. В. Дильман, В. А. Лотхов, Н. Н. Кулов, В. И. Найденов // Теорет. основы хим. Технологии. – 2000. – Т. 34. – № 3. – С. 227–236.
13. Чулков П. В. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология / П. В. Чулков, И. П. Чулков. – М. : Политехника, 1998. – 302 с.
14. Цегельский В. Г. Защита атмосферы от выбросов углеводородов из резервуаров для хранения и транспортирования нефти и нефтепродуктов / В. Г. Цегельский, П. Н. Ермаков, В. С. Спиридонов // Безопасность жизнедеятельности. – 2001. – № 3. – С. 84–89.
15. Константинов Н. Н. Борьба с потерями от испарения нефти и нефтепродуктов / Н. Н. Константинов. – М. : Гостоптехиздат, 1961. – 522 с.
16. Бударов В. П. Потери от испарения моторных топлив при хранении / В. П. Бударов. – М. : РИО ВНИИСТ Главгаза СССР, 1961. – 139 с.
17. Каминский В. А. Испарение жидкости в условиях конвективной неустойчивости в газовой фазе / В. А. Каминский, Н. Ю. Обвинцева // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – № 7. – С. 1368–1373.
18. Вяткин Г. П. Испарение жидкостей в условиях свободной конвекции / Г. П. Вяткин, А. Е. Коренченко, Ю. Г. Измайлов // Докл. РАН, 1998. – Т. 363. – № 1. – С. 56.
19. Жаврин Ю. И. Исследование неустойчивого диффузионного процесса в изотермических трехкомпонентных газовых смесях / Ю. И. Жаврин, В. Н. Косов, С. А. Красиков // ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 7. – С. 5–9.
20. Kwon K. C. Pseudo-binary molecular diffusion of vapors into air / K. C. Kwon, T. H. Ibrahim, Park Yoon Kook, C. M. Simmons // Advances in Environmental Research 128. – 2004. – V. 8. – P. 667–678.

21. Уэйлесс С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 2 / С. Уэйлесс // Перевод с англ. А. В. Беспалова. – М. : Мир, 1989. – 360 с.
22. Обвинцева Н. Ю. Моделирование процесса испарения в условиях естественной и вынужденной конвекции в газовой фазе / Н. Ю. Обвинцева, В. А. Каминский // Сб. тр. МНК ММТТ-22. Псков : Изд-во Псков. гос. политехн. ин-та. – 2009. – Т. 3. – С. 62–67.
23. Boychenko S. V. Fuels and lubricans laboratory Practicals Works / S. V. Boychenko, E. F. Novoselov, O. A. Spas`ka, O.S. Titova. – К. : НАУ, 2004. – 68 с.
24. Повар С. В. Пошук адекватних математичних моделей випаровування бензину при його зберіганні / С. В. Повар // Качество минерального сырья. – 2011. – Вып. 2011. – С. 433–438.
25. Дехтерман А. Ш. Определение потерь бензина в резервуарах НПЗ / А. Ш. Дехтерман, И. Н. Кошеренков, Н. Г. Салахутдинов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1970. – № 11. – С. 18–20.
26. Бойченко С. В. Спосіб прогнозування та оцінки фізичної стабільності моторних палив / С. В. Бойченко, Л. А. Федорович // Вопросы химии и химической технологи. – 2003. – № 6. – С. 159–162.
27. Дорошенко Ю. І. Огляд сучасних методик розрахунку втрат нафтопродуктів від випаровування за умов зберігання у наземних резервуарах / Ю. І. Дорошенко, Н. В. Люта // Науковий вісник. – 2012. – Вып. 33. – № 3. – С. 24–34.
28. Терешин В. Об учете методических погрешностей ЗВГ в резервуарном парке / В. Терешин, А. Совлуков, А. Летуновский // «Автогазозаправочный комплекс». – 2006. – № 5. – С. 24–28.
29. Березина И. С. Анализ методик расчета процесса испарения светлых нефтепродуктов при перевозке, хранении и сливно-наливных операциях / И. С. Березина, С. Н. Головчун // Вестник АГТУ. – 2008. – Вып. 47. – № 6. – С. 188–191.

30. Boyadjiev Chr. On the non-stationary evaporation kinetics / Chr. Boyadjiev, B. I. Boyadjiev. Mathematical model and experimental data // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2003. – V. 46. – P. 1679–1685.

31. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. Справочник /Н.Ф. Дубовкин и др. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

32. Бойченко С. В. Моніторинг фактичних втрат бензинів від випаровування / С. В. Бойченко, Л. А. Федорович, В. М. Турчак, В. Ф. Новікова, С.Ф. Романов // Методи та прилади контролю якості. – 2007. – № 18. – С. 18–21.

33. Белянський В. П. Коригування «природних втрат» нафти і нафтопродуктів – шлях до високоефективного та раціонального їх використання / В. П. Белянський, С. В. Бойченко // Нафта і газова промисловість. – 1997. – № 3. – С. 47–48.

34. Шевцов А. Нафта і нафтопродукти. Перспективи стабільності ринку: (аналітичні записки НІСД щодо проблем і подій суспільного розвитку) [Електронний ресурс] .

35. Коробов М.В. Рауля закон. В кн.: Химическая энциклопедия: В 5 т. — М., 1995. — Т. 4.

36. Красовский И.В., Грицан Л.Д. Определение активностей с помощью различных свойств растворов // Журн. физ. химии. — 1976. — Т. 50

37. Лебідь В.І. Фізична хімія. — Х., 2008.

38. Чабанний В.Я., Магопєць С.О., Мажейка О.Й. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. Книга 1. – Кіровоград: Центрально-Українське видавництво. – 2008. – 353с.

39. Шпак О.Г. Нафта та нафтопродукти.- Львів: “Львівська політехніка”, 2000. – 180 с.

40. Полянський С. К. Експлуатаційні матеріали / С. К. Полянський, В. М. Коваленко. – К.: Либідь, 2003. – 445 с.

41. Світлий Ю. Г., Білецький В. С.. Гідравлічний транспорт (монографія). — Донецьк: Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, «Редакція гірничої енциклопедії», 2009. — 436 с.
42. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. — М., 1990;
43. Фізична та колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х., 1999;
44. Дорофій А. В. Поверхнево-активні речовини: класифікація, основні властивості, застосування. In: Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія. Київський національний університет технологій та дизайну, 2020.
45. Вплив синтетичних детергентів на поверхнево-активні речовини організму [Електронний ресурс]. — Режим доступу: [http://medved.kiev.ua/arhiv\\_mg/st\\_2002/02\\_4\\_13.htm](http://medved.kiev.ua/arhiv_mg/st_2002/02_4_13.htm).
47. Подгорский В. С. Интенсификация технологий микробного синтеза / В. С. Подгорский, Г. О. Иутинская, Т. П. Пирог. — Киев: Наук. думка. — 2010. — 327 с.
48. Вплив біогенних поверхнево-активних речовин на ріст олійних культур / [Карпенко І.В., Мідяна Г.Г., Карпенко О.Я та ін.] // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». — 2014 — № 787 — С. 254-257.
48. Banat I. M., Franzetti A., Gandolfi I., Bestetti G., Martinotti M. G., Fracchia L., Smyth T. J., Marchant R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010, 87(2), 427–444.
49. Петренко Наталія; Пирог Тетяна. Антимікробна активність поверхнево-активних речовин *rhodococcus erythropolis* IMB AC-5017, синтезованих на гідрофільних субстратах. Редакційна колегія, 2018, 31.
50. Ebadipour N., Lotfabad T.B., Yaghmaei S., RoostaAzad R. Optimization of low-cost biosurfactant production from agricultural residues through response

surface methodology // Prep Biochem Biotechnol. – 2016. – Vol. 46, N. 1. – P. 30-38.

51. Фотометричне визначення аніонних поверхнево-активних речовин / Е. В. Часова, О. В. Демчишина, В. В. Борисенко, В. І. Лисенко // Гірничий вісник : науково-технічний збірник. – Кривий Ріг, 2018. – Вип. 103. – С. 36–39.

52. Яцик А.В. Водні ресурси: використання, охорона, відтворення, управління: підручник для студентів вищих навч. закладів / А.В. Яцик. – К. : Генеза. – 2007. – 360 с.

53. Алыков Н. М. Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования, определения и удаления : монография / Н. М. Алыков, Т. В. Алыкова, Е. Ю. Шачнева. – Астрахань, 2011. – 107с

54. Мембранний потенціометричний сенсор для визначення етонію / О. В. Волнянська, М. О. Мироняк, М. В. Манзюк [та ін.] // Науковий вісник Ужгородського університету : серія: Хімія; зб. наук. пр. / редкол.: С.Ю. Чундак, І.Є. Барчій, С.М. Сухарев, та ін. – Ужгород : УжНУ, 2019. – Вип. №1 (41). – С. 61–67.

55. TYMOSHUK, O., et al. Модифікована турбідиметрична методика визначення неіоногенних пар з реактивом несслера. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2018. Випуск 59. Ч. 1. С. 210–215.

56. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. — СПб., 2005.

57. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. — СПб., СПб., 1992.

58. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избр. тр. — М., 1978.

59. Carreon T, Herrick RL; Aliphatic Hydrocarbons. Patty's Toxicology. 6th ed. (1999-2013). New York, NY: John Wiley & Sons, Inc. On-line posting date: 17 Aug 2012.

60. Lewis, R.J. Sr.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY 2007., p. 639.
61. ACGIH - Documentation of the TLVs and BEIs, 7th Ed. Cincinnati: ACGIH Worldwide, 2020.
62. Деркач Ф. А. Хімія. — Львів : Львівський університет, 1968.
63. Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. Д. Бобрівник, В. М. Руденко, Г. О. Лезенко. — К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2005. — 544 с.
64. Глосарій термінів з хімії / уклад. Й. Опейда, О. Швайка ; Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Дон. : Вебер, 2008. — 738 с.
65. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Донбас, 2004. — Т. 1 : А — К. — 640 с.
66. O'Neil, M.J. (ed.). The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 1154.
67. Степанов Н.Б., Ледовских В.М. Повышение выхода светлых нефтепродуктов при первичной переработке нефти и топлив физико-химическими методами // матеріали VI Міжнар. наук.-техн. конф. НАУ, К., 26-28 квіт., 2003 р. Т. IV. Аеропорти та їх інфраструктура. – С. 41.102–41.104.
68. Гайдай О. О. Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / Гайдай Ольга Олександрівна – Київ, 2019. – 24 с.
69. Степанов М.Б., Ледовських В.М. Напрями підвищення виходу світлих нафтопродуктів під час первинної переробки нафти // матеріали I-ї Міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми хімотології», К., 15-19 трав. 2006 р. – К.: Кн. вид-во НАУ, 2006. – 35–37 с.

70. Пат. № 3246. Спосіб підготовки нафти / Степанов М.Б., Ледовських В.М., Василькевич О.І., Ющенко О.В., Ломовцев В.В., Криштопа О.В. Бюл. № 10. 15.10.2004.

71. Шварц А., Перрі Дж. Поверхностноактивные вещества, их химия и техническое применение. М.-Л., 1953

72. Жигач К. Ф., Ребіндер П. А. ЖФХ, 13, 94, 1939.

73. Г. Юінг Інструментальні методи хімічного аналізу. — М.: Мир, 1989.

74. Comparison of protein expression in plasma from nonylphenol and bisphenol A-exposed Atlantic cod (*Gadus morhua*) and turbot (*Scophthalmus maximus*) by use of SELDI-TOF. Larsen Bodil K; Bjornstad Anne; Sundt Rolf C; Taban Ingrid C; Pampanin Daniela M; Andersen Odd Ketil International Research Institute of Stavanger (IRIS) AS, Mekjarvik 12, N-4070 Randaberg, Norway Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands) (2006), 78 Suppl 1 S25-33.

75. "Going green", cover story in chemical and Engineering Letters, vol. 85, No. 5, January 2007.

76. "EU REACH: New Restriction of NPE in Textile Articles 04/02/16". Bureau Veritas Solutions and Services. 4 February 2016. Retrieved 25 June 2017.

77. Alan AF ed.; Cosmetic Ingredient Review: Amended final report on the safety assessment of Nonoxynol -1, -2, -3, -4, -5, -6, -7 and -8. Int J Toxicol 18 (Suppl 1):11-31 (1999).

78. "NONOXYNOLS" Hazardous Substances Data Bank (HSDB). [Електронний ресурс]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/7217>.

79. "Pentane - SAFETY DATA SHEET" [Електронний ресурс]. URL: <https://www.airgas.com/msds/001133.pdf>.

80. "Hazardous Substance Fact Sheet" [Електронний ресурс]. URL: <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1476.pdf>.

81. "Hazardous Substance Fact Sheet" [Електронний ресурс]. URL: <https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1339.pdf>.

82. Slaughter RJ, Mason RW, Beasley DM, Vale JA, Schep LJ. Isopropanol poisoning. Clin Toxicol (Phila). 2014 Jun;52(5):470-8.

83. Désy O, Carignan D, de Campos-Lima PO. Short-term immunological effects of non-ethanolic short-chain alcohols. *Toxicol Lett.* 2012 Apr 05;210(1):44-52.

84. Cogliano VJ, Grosse Y, Baan RA, Straif K, Secretan MB, El Ghissassi F., Working Group for Volume 88. Meeting report: summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol. *Environ Health Perspect.* 2005 Sep;113(9):1205-8.

85. Jammalamadaka D, Raissi S. Ethylene glycol, methanol and isopropyl alcohol intoxication. *Am J Med Sci.* 2010 Mar;339(3):276-81.

86. Sigma-Aldrich Material Safety Data Sheet for pentane. Product number 316504. Version 3.7 (December 12, 2012). Available from, as of November 6, 2013. [Електронний ресурс]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/316504?lang=en&region=US>.

87. Sigma-Aldrich Material Safety Data Sheet for heptane. Product number 246654. Version 5.1 (July 26, 2012). Available from, as of September 30, 2013. [Електронний ресурс]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=heptane&lang=en&region=US&focus=product&N=0+220003048+219853269+219853286&mode=match%20partialmax>.

88. USEPA; Management of Hazardous Waste Leachate, EPA Contract No.68-03-2766 p.E-3-E-22 (1982).

89. Правила охорони праці у хімічних лабораторіях – К.: Основа, 2013. – 22 с

90. ДБН В.2.5-28-2006 “Природне і штучне освітлення”(ДСН 3.3.6.037-99)

91. ГОСТ 12.1.003-83 “ССБТ. Шум. Общие требования безопасности”

92. ДСТУ ІЕС 61140:2005. Захист проти ураження електричним струмом. Загальні аспекти щодо установок та обладнання

93. Д. В. Зеркалов Охорона праці в галузі Основа – 2011; С.-258-265



94. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці / В. Ц. Жидецький. — 3-тє вид., перероб. і доп. — Львів : Укр. акад. друкарства, 2006. — 336 с.

95. "ISOPROPYL ALCOHOL", ILO International Chemical Safety Cards (ICSC), [Електронний ресурс]. URL: [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_version=2&p\\_card\\_id=0554](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0554).

96. Наказ «Про затвердження правил пожежної безпеки в Україні» № 1417 від 30.12.2014 [Електронний ресурс]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0252-15#Text>.

97. ДСТУ 3855-99 Пожежна безпека. Визначення пожежної небезпеки матеріалів та конструкцій. Терміни та визначення (Пожарная безопасность. Термины и определения).

98. ДБН В. 1.1-7-2002\* Захист від пожежі. Пожежна безпека об'єктів будівництва (Защита от пожара. Пожарная безопасность объектов строительства).