УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПОПИТАЙЛЕНКО ДАРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 665.753.4

ДИСЕРТАЦІЯ
БІОЛОГІЧНО ІНЕРТНІ МОДИФІКОВАНІ ЕСТЕРАМИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ПАЛИВНІ КОМПОЗИЦІЇ

161 Хімічні технології та інженерія
16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела
_____ Д.В. Попитайленко
Науковий керівник:Шевченко Олена Борисівна, кандидат технічних наук, доцент

Дніпро – 2025

АНОТАЦІЯ

Попитайленко Д.В. Біологічно інертні модифіковані естерами карбонових кислот паливні композиції – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Український державний університет науки і технологій, Дніпро, 2025.

Дисертаційна робота спрямована на дослідження впливу біологічно інертних паливних композицій, модифікованих естерами карбонових кислот на полімерні матеріали та протидію мікробіологічному ураженню.

Естери жирних кислот (ЕЖК) привертають увагу в усьому світі завдяки екологічності, відновлюваності й можливості їх застосування як добавки до традиційного дизельного палива. Існують багато технологій – від лабораторного до промислового масштабу – з використанням різноманітної сировини і каталізаторів.

Енергетична криза в Україні може бути вирішена тільки за умови раціонального використання всіх джерел енергії та пошуку альтернативних. Проаналізовано основні переваги й недоліки. Здійснено порівняння фізико-хімічних характеристик ЕЖК, отриманих різними методами. Надано рекомендації до часткового подолання наявної паливної кризи за допомогою виробництва біопалива.

У теперішній час найпоширенішим видом альтернативних палив для дизельного двигуна є метилові естери жирних кислот (МЕЖК), які отримують з рослинної сировини шляхом алкоголізу тригліцеридів рослинних олій. МЕЖК активно використовуються закордоном, зокрема, в країнах Євросоюзу.

При додаванні метилових ефірів жирних кислот до нафтового дизельного палива, швидкість і повнота його біологічного розкладання значно зростає. Це зумовлено тим, що мікроорганізми легше засвоюють МЕЖК, використовуючи їх як джерело вуглецю та енергії, що, своєю чергою, стимулює активніше розщеплення й нафтових компонентів. Естери жирних кислот виділяють на 80%

менше вуглеводнів і на 50% менше токсичних частинок з відпрацьованими газами, вирізняються відновлюваністю, біорозкладністю, нетоксичністю і екологічністю.

Використання МЕЖК та сумішевих палив обмежено через погані низькотемпературні характеристики. У чистому вигляді МЕЖК вважається хімічно стабільним, але при зберіганні, транспортуванні та утилізації він розкладається за рахунок поглинання вологи, мікробного ураження та інших забруднень. Оскільки МЕЖК властива підвищена гігроскопічність, це позначається на експлуатаційних властивостях.

Адаптація альтернативних палив до існуючих двигунів ускладнена тим, що вони виконані з матеріалів сумісних з нафтовими паливах та можуть бути не стійкими в інших середовищах. В разі використання МЕЖК, двигун може пройти невелику модифікацію (або ж альтернативні компоненти вводяться в мінеральне паливо в кількості, що не критично впливає на експлуатаційні властивості). МЕЖК складається з надзвичайно нестабільних вільних жирних кислот, моно-, ді-і тригліцеридів, складних ефірів і залишкового метанолу, які мають великий вплив на деградацію полімерних матеріалів. Практично всі матеріали, що застосовуються в двигунах, схильні до впливу мікроорганізмів, тому важливим завданням є дослідження мікробіологічної стійкості матеріалів і розробка способів їх захисту.

У вступі доведена актуальність дисертаційної роботи, вказаний зв’язок даної роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри ТПП та ПМ, узагальнені об’єкт, предмет, мета і задачі дослідження, обґрунтована новизна та практичне значення отриманих результатів, виділений особистий внесок здобувача та апробація результатів дисертаційної роботи.

В першому розділі проведений критичний аналіз досліджень за темою дисертаційної роботи, охарактеризований сучасний стан використання метилових естерів жирних кислот, наведені основні властивості палив для дизельних двигунів та порівняльна характеристика альтернативного та мінерального дизельних палив,, висвітлені проблеми, пов’язані з гігроскопічністю МЕЖК, схильністю до мікробіологічного ураження. Проаналізовано існуючі методики визначення

мікробіологічного забруднення, визначені їх основні переваги, недоліки та межі використання. Розглянуто вплив МЕЖК на полімерні матеріали паливної системи.

В другому розділі охарактеризовані об'єкти дослідження, наведені методи аналізу піддослідних зразків, описані методики проведення кожної стадії експерименту. На основі комбінації існуючих методів визначення мікробіологічного ураження розроблено методику якісного та кількісного визначення ступеня мікробіологічного (бактеріального та мікологічного) ураження палив.

В третьому розділі розглянуто процес деградації альтернативного палива рослинного походження (ріпакового та соняшникового) під впливом мікроорганізмів. Встановлені кількісні та якісні характеристики мікробіологічного ураження традиційних та альтернативних дизельних палив. Дизельне паливо та метилові естери жирних кислот з соняшникової олії характеризуються середнім ступенем мікологічного ураження (1389 КУЕ/л та 5278 КУЕ/л відповідно), в той же час альтернативне паливо на основі ріпакової олії характеризується сильним мікологічним забрудненням (21667 КУЕ/л). Ідентифіковані мікроорганізми, які є найбільш активними деструкторами палив та матеріалів двигуна. У всіх досліджуваних зразках палива були виявлені бактерії роду Pseudomonas, котрі здатні використовувати вуглеводні в якості енергії. В МЕЖК на основі соняшникової та ріпакових олій були ідентифіковані гриби родів C1adosporium Resinae та Aspergillus. Досліджено вплив запропонованої біоцидної присадки на пригнічення росту мікроорганізмів. На основі отриманих результатів розроблено чисельний метод визначення ефективної концентрації присадки для сумішевих палив із різною концентрацією МЕЖК. Визначено що в діапазоні концентрацій МЕЖК 0..30% ефективна концентрація присадки на основі кубового залишку ректифікації бутилових спиртів становить 5..8% для МЕЖК з соняшникової олії та 2..8% для МЕЖК з ріпакової олії.

В четвертому розділі досліджені зміни механічних (міцність на розрив) та сорбційно-дифузійних властивостей полімерних матеріалів при контакті із сумішевими паливами різного складу. При взаємодії оливобензостійкої гуми з

МЕЖК на основі ріпакової олії спостерігається зниження міцності на розрив з 9,96 МПа до 9,39 МПа. Порівняно властивості полімерних матеріалів марок БНК-26, поліуретану, поліхлоропрену та полісечовини. Встановлено, що найсильнішого руйнівного впливу внаслідок контакту із сумішевим паливом зазнають поліуретан (зниження умовної міцності на розрив після 10 днів становить 67%) та полісечовина (47%), водночас, бутадієн-нітильний каучук БНК-26 (9%) майже не змінив свої міцнісні характеристики.

Отримано кінетичні рівняння для прогнозування поведінки полімерних матеріалів при контакті із сумішевим паливом за різних температур. Вивчені особливості кінетичних закономірностей набрякання полімерних матеріалів різної хімічної будови в сумішевому дизельному паливі. Встановлено, що для будь-яких температурних умов процес перебігає в дві стадії – активної (перші 3 доби) та повільної (3..30 днів). Стійкість до набрякання за робочої температури дизельного двигуна падає в ряді БНК-26—поліхлоропрен—полісечовина—поліуретан (константа швидкості першої стадії набрякання 0,0294, 0,0615, 0,0731, 0,0771 год.$^{-1}$відповідно). Дана закономірність зберігається для другої стадії набрякання (константи швидкості становлять 0,0082 год.$^{-1}$ для БНК-26 та 0,0171 год.$^{-1}$ для поліхлоропрену, в той час як зразки полісечовини та поліуретану руйнуються протягом перших 96 та 72 годин відповідно).

Визначено вплив естерів жирних кислот та біоцидної присадки в складі сумішевого дизельного палива на стійкість полімерних матеріалів з урахуванням їх будови та температурного фактора.

Визначено, що полімерний матеріал на основі каучуку БНК-26, який характеризується максимальним параметром розчинності (22,54 (МДж/м^3)$^{1/2}$), є найбільш стійким по відношенню до паливних композицій, що містять метилові естери жирних кислот. Висунута гіпотеза щодо залежності оливостійкості полімерних матеріалів від їх параметра розчинності та різниці між ним та параметром розчинності паливних композицій.

В п’ятому розділі обґрунтовано доцільність використання розробленої методики для контролю якості сумішевих палив на предмет мікробіологічного

забруднення. Запропонована паливна композиція з покращеною стійкістю до мікробіологічного ураження, яка складається з МЕЖК (5..30%), дизельного палива (62..94%) та біоцидної присадки (1..8%). Запропоновано принципову технологічну схему установки виробництва сумішевого палива з біоцидною присадкою. Проведено техніко-економічний аналіз, встановлено, що виробництво сумішевого дизельного палива на основі метилових естерів жирних кислот та компонентів рослинного походження є економічно доцільним та інвестиційно привабливим. Розрахунки показали рентабельність проєкту (індекс рентабельності=9,37 грн), швидку окупність та значний прибуток при раціональному виборі сировини.

Ключові слова: метилові естери жирних кислот, дизельне паливо, присадка, біоцид, двигун, мікробіологічне ураження, полімерні деталі

ABSTRACT

Popytailenko D.V. Biologically inert compositions modified with esters of carboxylic acids – Qualification research paper with manuscript rights.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technologies and Engineering (field of knowledge 16 Chemical and Bioengineering). – Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, 2025.

The dissertation paper is aimed at studying the effect of biologically inert fuel compositions modified with carboxylic acid esters on polymeric materials and combating microbiological damage.

Fatty acids esters (FAE) attract attention worldwide due to their environmental friendliness, renewability and the possibility of their use as additives to traditional diesel fuel. There are many technologies - from laboratory to industrial scale - using a variety of raw materials and catalysts.

The energy crisis in Ukraine can be solved only under the conditions of rational use of all energy sources and the search for alternative ones. The main advantages and disadvantages are analyzed. The physicochemical characteristics of FAE obtained by effective methods are compared. Recommendations are given for partial separation of the natural fuel crisis through biofuel production.

Currently, the most common type of alternative fuels for diesel engines are fatty acids methyl esters (FAME), which support the alcoholysis of vegetable oils triglycerides from vegetable raw materials. FAME are actively used abroad, in particular in the European Union countries.

When adding FAME to petroleum diesel fuel, the speed and complete decomposition of petroleum diesel fuel are increased several times, after microorganisms offer fatty acids as an energy source. Fatty acid esters emit 80% less hydrocarbons and 50% less toxic particles with exhaust gases, are characterized by renewability, biodegradability, non-toxicity and environmental friendliness.

The use of FAME and mixed fuels is limited due to poor low-temperature

characteristics. In its pure form, FAME is considered chemically stable, but during storage, transportation and disposal it decomposes due to moisture absorption, microbial damage and other contaminants. Since FAME is characterized by increased hygroscopicity, this affects its operational properties.

The adaptation of alternative fuels to existing engines is complicated by the fact that they are made of materials compatible with petroleum fuels and may not be stable in other environments. In the case of using FAME, the engine can undergo a small modification (or alternative components are introduced into the mineral fuel in an amount that does not critically affect the operational properties). FAME consists of extremely unstable free fatty acids, mono-, di- and triglycerides, esters and residual methanol, which have a great impact on the degradation of polymeric materials. Almost all materials used in engines are susceptible to the influence of microorganisms, therefore an important task is to study the microbiological stability of materials and develop methods for their protection.

The introduction proves the relevance of the dissertation work, indicates the connection of this work with scientific programs, plans, topics of the TFP and PM Department, summarizes the object, subject, goal and objectives of the study, substantiates the novelty and practical significance of the results obtained, highlights the personal contribution of the applicant and approbation of the results of the dissertation work.

The first section provides a critical analysis of research on the topic of the dissertation work, The current state of the use of fatty acids methyl esters is described, the main properties of fuels for diesel engines are given and the comparative characteristics of alternative and mineral diesel fuels are given, the problems associated with the hygroscopicity of fatty acid methyl esters and their susceptibility to microbiological damage are highlighted. Existing methods for determining microbiological contamination are analyzed, their main advantages, disadvantages and limits of use are determined. The impact of fatty acid methyl esters on polymer materials of the fuel system is considered.

The second section describes the objects of the study, provides methods for analyzing test samples, describes the methods for conducting each stage of the experiment. Based on a combination of existing methods for determining microbiological damage, an improved method for qualitative and quantitative determination of the degree of

microbiological (bacterial and mycological) damage to fuels has been developed. The third section considers the degradation process of alternative fuels of plant origin (rapeseed and sunflower) under the influence of microorganisms. Quantitative and qualitative characteristics of microbiological damage to traditional and alternative diesel fuels have been established. Diesel fuel and methyl esters of fatty acids from sunflower oil are characterized by an average degree of mycological damage (1389 CFU/l and 5278 CFU/l, respectively), while alternative fuel based on rapeseed oil is characterized by strong mycological contamination (21667 CFU/l). Microorganisms that are the most active destroyers of fuels and engine materials were identified. Bacteria of the genus Pseudomonas were found in all the studied fuel samples, which are capable of using hydrocarbons as energy. Fungi of the genera C1adosporium Resinae and Aspergillus were identified in FAME based on sunflower and rapeseed oils. The effect of the proposed biocidal additive on the inhibition of the growth of microorganisms was studied. Based on the results obtained, a numerical method was developed to determine the effective concentration of the additive for mixed fuels with different concentrations of FAME. It was determined that in the range of FAME concentrations of 0..30%, the effective concentration of the additive based on the bottom residue of the rectification of butyl alcohols is 5..8% for FAME from sunflower oil and 2..8% for FAME from rapeseed oil.

The fourth section investigates changes in the mechanical (tensile strength) and sorption-diffusion properties of polymer materials upon contact with mixed fuels of different compositions. When interacting with oil-gasoline-resistant rubber with rapeseed oil-based FAME, a decrease in tensile strength is observed from 9.96 MPa to 9.39 MPa. The properties of polymer materials of grades BNK-26, polyurethane, polychloroprene, and polyurea are compared. It was found that polyurethane (decrease in conditional tensile strength after 10 days becomes 67%) and polyurea (47%) are subjected to the strongest destructive effect due to contact with mixed fuel, while BNK-26 butadiene-nitrile rubber (9%) almost did not change its strength characteristics.

Kinetic equations for predicting the behavior of polymeric materials in contact with mixed fuel at different temperatures were obtained. The features of the kinetic patterns of swelling of polymeric materials of different chemical structure in mixed diesel fuel were

studied. It was established that for any temperature conditions the process proceeds in two stages - active (first 3 days) and slow (3..30 days). The resistance to swelling at the operating temperature of a diesel engine falls in the series BNK-26 — polychloroprene — polyurea — polyurethane (the rate constant of the first stage of swelling is 0.0294, 0.0615, 0.0731, 0.0771 h^{-1}, respectively). This pattern is preserved for the second stage of swelling (the rate constants are 0.0082 h^{-1} for BNK-26 and 0.0171 h^{-1} for polychloroprene, while the polyurea and polyurethane samples are destroyed during the first 96 and 72 hours, respectively).

The effect of fatty acid esters and a biocidal additive in the composition of mixed diesel fuel on the stability of polymeric materials was determined, taking into account their structure and temperature factor.

It was determined that the polymeric material based on BNK-26 rubber, which is characterized by the maximum solubility parameter (22,54 $(MJ/m^3)^{1/2}$), is the most stable in relation to fuel compositions containing methyl esters of fatty acids. A hypothesis is put forward regarding the dependence of the oil resistance of polymeric materials on their solubility parameter and the difference between it and the solubility parameter of fuel compositions.

The fifth section substantiates the feasibility of using the developed methodology for quality control of mixed fuels for microbiological contamination. A fuel composition with improved resistance to microbiological damage is proposed, consisting of FAME (5..30%), diesel fuel (62..94%) and a biocidal additive (1..8%). A basic technological scheme of unit for the production of mixed fuel with a biocidal additive is proposed. A feasibility study was comlited and it was found that the production of mixed diesel fuel based on fatty acid methyl esters and plant-based components is economically feasible and attractive for investment. The calculations showed the profitability of the project (profitability index = 9.37 UAH), quick payback, and significant profit with a rational choice of raw materials.

Keywords: additive, biocide, diesel fuel, engine, fatty acid methyl esters, microbiological damage, polymeric parts

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Olena Shevchenko, Daryna Popytailenko. Influence of microbiological pollution on properties of motor fuels *Chemmotological Aspects of Sustainable Development of Transport*: monograph. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2022. P. 209 – 229.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, обробка та підготовка до друку результатів роботи

2. Shevchenko, O.B., Zybailo, S.I., Sukhyi, K.M., Holovenko, V.O., Popytailenko, D.V. Estimation of resistance of engine rubber sealants to influence of mixed diesel fuel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2021. 2021 (5). P. 118-123.

Здобувачем виконано розрахунки для параметрів розчинності зразків полімерних матеріалів та палив.

3. Popytailenko, D., Shevchenko, O. Improved method for determining microbiological contamination of fatty acid methyl esters and blended diesel fuels. *Chemistry and Chemical Technology*, 2023. № 17(1). P. 203 – 210.

Здобувачем розроблено метод кількісного визначення мікробіологічного ураження сумішевих палив.

4. Shevchenko, O.B., Popytailenko, D.V. A mini-review of biodiesel production methods and its properties | Міні-огляд методів одержання біодизеля та його властивості. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2023. № 4. P. 17 – 25.

Здобувачем проведено критичний аналіз літературних даних щодо основних технологічних параметрів виробництва метилових естерів жиних кислот.

5. Shevchenko, O., Popytailenko, D., Ebich Yu., Zamikula K., Sukhyi K., Vytrykush N. Features of the swelling kinetics of polymer materials in blended diesel fuel. *Chemistry and Chemical Technology*,. 2024. № 18(4). P.642 – 651. https://doi.org/10.23939/chcht18.04.642

Здобувачем визначено основні кінетичні закономірності процесу набрякання полімерних матеріалів в сумішевих паливах за різної температури.

6. Шевченко О.Б., Зибайло С.М., Попитайленко Д.В. Дослідження корозійної активності дизельного палива, що вміщує біодизель. *The scientific heritage*. 2021. Vol 1, № 72. С. 77 – 80.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовка до друку результатів роботи

7. Daryna Popytailenko, Olena Shevchenko The Influence of Fuels Containing Fatty Acids Ethers on Fuel Systems. *ISSASARES 2021. Sustainable Aviation. Springer, Cham*. 2023. P. 215 – 220.

Особистий внесок здобувача: узагальнення результати досліджень, обробка та підготовка до друку результатів роботи

8. Патент на винахід 127003 Україна. «Сумішеве біодизельне паливо з біоцидною добавкою» / Шевченко Олена Борисівна, Сухий Костянтин Михайлович, Попитайленко Дарина Володимирівна. Номер заявки u 2021 01904. Дата публікації 01.03.2023, бюл. № 9,

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовка до друку результатів роботи

9. Шевченко О.Б., Ведь В.В., Попитайленко Д.В., Каменєва В.М. Властивості метилових естерів жирних кислот одержаних кавітаційним методом. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. ІІ Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2019. С. 83 – 84.

Здобувачем проведено визначення фізико-хімічних показників метилових естерів жирних кислот із соняшникової олії, отриманих кавітаційним методом.

10. Дарина Попитайленко, Олена Шевченко, Валерія Каменєва. Мікробіологічне забруднення біодизельних палив. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості*: зб. матеріалів доп. учасн. Х Міжнар. наук.-техн. конф. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. С. 41 – 44.

Здобувачем проведено виявлення та кількісний облік мікроорганізмів в різних видах моторних палив.

11. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В., Кузьминський В.В. Оцінка мікробіологічного забрудненя дизельних та альтернативних палив. *Хімія та сучасні*

технології: зб. матеріалів доп. учасн. X Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2021. Т. II. С. 127 – 130.

Здобувачем проведено дослідження з ідентифікації мікроорганізмів, наявних в різних видах моторних палив.

12. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив мікробіологічного забруднення на властивості моторних палив. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 90 – 93.

Здобувачем запропоновано біоцидну добавку для пригнічення росту мікроорганізмів у моторних паливах, які містять метилові естерижирних кислот.

13. Д.В. Попитайленко. Аналіз кількісного та якісного складу мікрофлори в сумішевих паливах. *ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ДЕРЖАВИ:* зб. матеріалів доп. учасн. XVI Всеукр. наук.-практ. конф. Київ: НАУ, 2022. С. 29 – 30.

Здобувачем виділені активні деструктори палива, проведений їх морфологічний опис.

14. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив альтернативних та сумішевих палив на матеріали двигуна. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2022. С. 102 – 105.

Здобувачем досліджено агресивність метилових естерів жиних кислот по відношенню до металевих конструкційних матеріалів паливних систем.

15. Попитайленко Д., Шевченко О. Стійкість еластомерів різного складу в сумішевих дизельних паливах. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. С. 59 – 61.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень втрати маси полімерного матеріалу, обробка та підготовка до друку результатів роботи

16. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив метилових естерів жирних кислот на еластомери. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2023. С. 142– 144.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовка до друку результатів роботи

17. Olena Shevchenko, Daryna Popytailenko. Influence of Raw Materials of FAME on the Degree of Swelling of Elastomers. *Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants*: Book of Abstracts. IX International Scientific-Technical Conference. Kyiv – Warsaw: Center for Education Literature, 2023. P. 110 – 111.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень набрякання полімерного матеріалу, обробка та підготовка до друку результатів роботи

18. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив сумішевого дизельного палива на механічні властивості еластомерів. *Хімія та сучасні технології:* зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2023. Т. II. С. 150 – 151.

Здобувачем досліджено втрату міцності на розрив полімерів різного похолження при контакті із сумішевим паливом.

19. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Залежність ступеня набрякання еластомерів від температури. Сучасні технології переробки пальних копалин: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2024. С. 147 – 150.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка та підготовка до друку результатів роботи

20. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В., Мусіна А.О., Лобань О.А. Набрякання еластомерів в сумішевому паливі за підвищеної температури. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : зб. матеріалів доп. учасн. XII Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 29 – 30.

Здобувачем досліджено процес набрякання полімерів різного походження в сумішевому дизельному паливі за підвищеної температури.

21. Shevchenko O.B., Popytailenko D.V., Zamikula K.O. Oxidative stability of alternative and blended diesel fuels. *Colloidal chemistry in the oil and gas and chemical industries for sustainable development and environmental safety*: Book of Abstracts. I International Scientific-Technical Conference. Tashkent, 2024. P. 270 – 273.

Здобувачем визначені зміну кислотних та пероксидних чисел метилових естерів жирних кислот в процесі холодного зберігання протягом 12 місяців.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 18
ВСТУП 19
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ 26
1.1Сучасний стан використання метилових естерів жирних кислот в паливній промисловості 26
1.2 Властивості палив для дизельних двигунів 28
1.3 Порівняльна характеристика експлуатаційних та екологічних показників дизельного палива та метилових естерів жирних кислот 29
1.4 Низькотемпературні властивості 31
1.5 Гігроскопічність та наслідки 32
1.6 Конструкційні матеріали, на які впливають МЕЖК 33
1.7 Мікробіологічне ураження 34
1.8 Руйнівний вплив на полімерні матеріали 47
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ 53
2.1 Характеристика об'єктів, методи їх аналізу 53
2.2 Методики визначення мікробіологічного ураження палива 58
2.2.1 Базові приготування та стерилізація 60
2.2.2 Визначення мікробіологічного забруднення 60
2.2.2.1 Приготування середовища 60
2.2.2.2 Інкубація мікроорганізмів 61
2.2.2.3 Підрахунок кількості колоній утворюючих елементів 62
2.2.2.4 Ідентифікація та морфологічна характеристика мікроорганізмів 63
2.2.3 Вплив біоцидної присадки на ступень біологічного забруднення 64
2.3 Методики оцінювання впливу на полімерні матеріали 66
2.3.1 Міцність при розтягуванні 66
2.3.2 Набрякання 66

РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ СУМІШЕВОГО ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА 69
3.1 Результати визначення ступеня мікробіологічного забруднення 69
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПАЛИВНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ 85
4.1 Ранжування паливних композицій за агресивністю відносно полімерних матеріалів 85
4.2Підбір оптимальних полімерних композицій 87
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ БІОЦИДНОЇ ПРИСАДКИ В СУМІШЕВОМУ ДИЗЕЛЬНОМУ ПАЛИВІ 105
5.1 Методика кількісного визначення мікробіологічного забруднення палива 105
5.2 Паливна композиція з покращеною стійкістю до мікробіологічного ураження 106
5.3. Принципова технологічна схема компаундування сумішевого дизельного палива з біоцидною присадкою 106
5.4 Розрахунок техніко-економічної ефективності застосування сумішевих дизельних палив 108
ВИСНОВКИ 119
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 122
ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації 141
ДОДАТОК Б Акт випробування сумішевих палив з додаванням біоцидної присадки 144
ДОДАТОК В Акт впровадження результатів дослідження 146
ДОДАТОК Г Технічні умови на сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою 147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

(в алфавітному порядку)

БНК-18 – наповнений оливобензостійкий полімерний матеріал на основі бутадієн-нітрильного каучуку з низьким вмістом акрилонітрилу (18% мас)

БНК-26 – наповнений оливобензостійкий полімерний матеріал на основі бутадієн-нітрильного каучуку з середнім вмістом акрилонітрилу (26% мас)

ДП – дизельне паливо

КЗРБС – кубовий залишок ректифікації бутилових спиртів

КУЕ - Колоніє утворюючі елементи

МЕЖК – метилові естери жирних кислот

Полісечовина – композиційний матеріал на основі жорсткої полісечовини

Поліуретан – композиційний матеріал на основі литтєвого жорсткого поліуретану

Поліхлоропрен – наповнений оливобензостійкий полімерний матеріал на основі поліхлоропрену

РО – ріпакова олія

СНО – соняшникова олія

DPP – дисконтований період окупності

IRR – внутрішня норма дохідності

NPV – чиста приведена вартість

PI – індекс рентабільності інвестицій

ВСТУП

Актуальність дослідження. Використання традиційного мінерального палива призводить до значних викидів забруднюючих речовин в атмосферу з відпрацьованими газами. Крім того, недоліком використання викопного палива є обмеженість сировинної бази та поступове виснаження наявних родовищ.

Через безпекову ситуацію в Україні та припинення роботи більшої частини власних нафтопереробних заводів відбувається збільшення частки імпорту палив з країн Європейського союзу. Наслідком такої ситуації є збільшення цін на паливному ринку України, що в свою чергу негативно впливає на економіку в цілому.

Згідно до Енергетичної стратегії України до 2050 року енергетичний сектор повинен бути незалежним (за рахунок власних ресурсів), надійним, кліматично нейтральним та сучасним за допомогою розвитку альтернативних джерел енергії. Для забезпечення енергонезалежності держави доцільним є виробництво альтернативних компонентів моторних палив. В якості сировини раціонально використовувати не харчові олії, а жировмісну сировину, котра вже не може використовуватися для виробництва іншого цільового продукту (технічні олії та жири, жировмісні відходи від тваринництва, виробництва олії, промислові відходи від ресторанних бізнесів, жировмісні стічні води, тощо).

Відповідно до вимог ДСТУ 7688:2015 «Паливо дизельне Євро. Технічні умови» допускається додавати метилові/етилові естери жирних кислот до 7 %, але в поточних умовах раціонально досліджувати можливість збільшення концентрації до 30%.

В Європі в якості добавки до дизельного палива переважно використовують альтернативне паливо, яке виготовлене з ріпакової олії. За 2023/24 маркетинговий рік в України було перероблено 1,0 млн. тонн насіння ріпаку, 424 тис. тонн з котрих було експортовано до країн Європейського союзу.

Для України більш перспективною сировиною для виробництва альтернативних палив є соняшник. За 2023/24 маркетинговий рік в України було

перероблено 14,8 млн.тонн насіння соняшнику. При виробництві соняшникової олії утворюється забруднена технічна олія, непридатна до використання в харчовій промисловості, а отже може бути спрямована на виробництво метилових естерів жирних кислот [1].

Метилові естери жирних кислот (МЕЖК) мають ряд переваг серед інших поновлюваних альтернативних варіантів моторного палива. МЕЖК останнім часом стали більш привабливими через їх екологічні переваги.

Наявність кисню в МЕЖК сприяє більш повному згорянню, що призводить до зниження викидів CO, твердих часток і видимого диму. Однак було зафіксовано збільшення викидів NO_x через високі температури. Викиди сірки, оксидів сірки та сульфатів при використанні чистих МЕЖК та сумішевих палив з їх додаванням значно зменшуються порівняно з викопним дизельним паливом. Загальні викиди вуглеводнів у вихлопних газах у середньому на 67% нижчі для МЕЖК ніж для дизельного палива.

При використані альтернативних компонентів важливо оцінювати не тільки вплив на експлуатаційні характеристики, але й на екологічні властивості, такі як біологічне розкладання. МЕЖК відрізняються високою біорозкладністю, що сприяє більш швидкому розкладанню дизельного палива при розливах в ґрунтах та водних середовищах, що може вирішити ряд екологічних проблем, однак, з іншого боку, породжує проблеми при зберіганні палива, яке містить альтернативні компоненти.

Швидкість біорозкладності МЕЖК у 2-5 разів вища, ніж у дизельного палива. [2]. Додавання МЕЖК до дизельного палива прискорює його біодеградацію. Сумішеві палива з 20% добавкою альтернативних компонентів розкладаються в анаеробних умовах до 50% за 7 днів та повністю за 28 днів [3].

Через біорозкладність та гігроскопічність метилові естери жирних кислот більш схильні до ураження мікроорганізмами, які здатні погіршувати фізико-хімічні властивості палива та інтенсифікувати руйнівний вплив на конструкційні матеріали дизельного двигуна.

На сьогодні питання мікробіологічного ураження як традиційних, так і альтернативних видів палива набуває все більшої актуальності. Проте наразі відсутні уніфіковані методики для точної кількісної оцінки мікроорганізмів у паливному середовищі. Існуючі індикаторні методи дозволяють лише виявляти факт мікробіологічного забруднення, забезпечуючи переважно якісну, а не кількісну оцінку. Це значно ускладнює об'єктивне визначення ступеня мікробіологічного зараження палива та впливу на його експлуатаційні характеристики. У зв’язку з тим, що наукові дослідження у цій сфері знаходяться на початковій стадії розвитку, дана робота є своєчасною та актуальною.

Науково-практичний інтерес представляє підбір біоцидної присадки, яка сприяє суттєвому зниженню ступеня мікробіологічного ураження моторних палив. На даний час існують біоцидні присадки на основі четвертинних амонійних сполук. Основними їх недоліками є дороговизна та складність у використанні, оскільки дані присадки при додаванні в паливо викликають появу осаду та впливають на експлуатаційні характеристики.

Вплив МЕЖК на промислові еластомери, які використовуються у двигунах, маловивчений, звичайні підходи до оцінки конструкційних матеріалів можуть виявитися недостатніми, оскільки сумісність полімерних матеріалів з МЕЖК сильно залежить від їх елементного складу. Також актуальним питанням для подальшого вивчення є дослідження стійкості полімерних матеріалів в реальним умовах роботи паливної системи, оскільки перепади температури та тиску складно повторити в лабораторних умовах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами: Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п. 3 «енергетика та енергоефективність» і п. 4 «раціональне природокористування» статті 3 Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» від 11.07.2001 № 2623-III та Закону України «Про внесення змін до деяких законів України щодо пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки та інноваційної діяльності» від 12.01.2023 № 2859-IX та згідно до планами наукових досліджень кафедри технологій палива, полімерних та

поліграфічних матеріалів Навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет» в межах науково-дослідних проєктів: № 17150799 «Вплив компонентів, присадок на фізико-хімічні властивості альтернативних сумішевих палив», № 17/180899 «Переробка традиційних та альтернативних енергоресурсів» (державний реєстраційний номер 0118U000915), №35/200599 «Переробка енергоресурсів та інноваційних полімерних і еластомерних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0120U100704).

Мета і завдання дослідження:

Метою дисертаційної роботи є розробка біологічно-інертних та придатних до експлуатації паливних композицій, які містять метилові естери жирних кислот.

Для досягнення поставленої мети поставлено наступні *задачі*:

1. Розробити біологічну інертну модифіковану естерами карбонових кислот паливну композицію, яка не здійснює руйнівного впливу на конструкційні полімерні матеріали.

2. Удосконалити виділення та ідентифікування штамів мікроорганізмів - деструкторів біологічно-інертних паливних композицій з додаванням естерів карбонових кислот.

3. Запропонувати заходи пригнічення росту мікробіологічного ураження сумішевих палив із збереженням експлуатаційних характеристик дизельних палив.

4. Підібрати полімерні матеріали, які стійкі при контакті із сумішевими дизельними паливами, що вміщують метилові естери жирних кислот.

Об'єкт дослідження: біологічно інертні паливні композиції, модифіковані естерами карбонових кислот

Предмет дослідження: закономірності поведінки сумішевих палив, які містять метилові естери жирних кислот під час застосування.

Методи дослідження:

Визначення фізико-хімічних характеристик палив та полімерних матеріалів проводили згідно вимог ДСТУ, ГОСТ та ASTM. Для визначення групового складу

дизельного палива використано розрахунковий метод n-d-M.

Розробка математичної моделі, котра дозволяє визначити мінімально ефективну концентрацію біоциду в сумішевому паливі, проводилася методом регресійного аналізу за допомогою системи для статичного аналізу даних STATISTICA 10.

Визначення ступеня мікробіологічного ураження палив проводилося за ново розробленою методикою, яка враховує переваги та недоліки існуючих методів для визначення мікробіологічного забруднення. Визначення основних компонентів біоцидної присадки проводилося методом газової хроматографії.

Дослідження стійкості полімерних матеріалів в середовищі сумішевих палив проводили відповідно ДСТУ ISO 1817:2019

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Уперше розроблена сумішева паливна композиція модифікована естерами карбованих кислот біологічно інертна.
2. Уперше запропоновано в якості біоцидної присадки кубові залишки ректифікації бутилових спиртів.
3. Удосконалено метод виділення та ідентифікування штамів мікроорганізмів, які є активними деструкторами біологічно-інертних паливних композицій з додаванням естерів карбонових кислот.
4. Визначено особливості кінетичних закономірностей набрякання полімерних матеріалів при контакті із сумішевою паливною композицією. Підібрані полімерні матеріали стійкі до впливу естерів карбонових кислот. Запропоновано використовувати константи Хагінса в якості критерію придатності полімерних матеріалів до використання в двигунах, які працюють на сумішевому паливі.

Практичне значення одержаних результатів: В результаті проведених досліджень:

- Уперше розроблено методику кількісного визначення ступеня мікробіологічного ураження сумішевих палив, що враховує природу палива .

- За отриманими результатами дослідження одержано Патент України на винахід 127003. «Сумішеве біодизельне паливо з біоцидною добавкою», де пропонується використовувати кубові залишки ректифікації бутилових спиртів в якості біоцидної присадки в кількості 0,5-7 % мас.
- Розроблені технічні умови та запропоновано принципову технологічну схему процесу компаундування сумішевої паливної композиції.
- Розроблено математичну модель, що дозволяє визначати оптимальний склад біологічно інертних паливних композицій.
- Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальному процесі на кафедрі технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ННІ УДХТУ Українського державного університета науки та технологій в матеріалах дисциплін «Технології виробництва альтернативних палив», «Сучасні технології модифікації, оптимізації складу й експлуатаційних властивостей моторних палив» за спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»та підтверджені випробуваннями ТОВ «ПАСІПОЛ».

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації та критичному аналізі літературних джерел за темою дисертаційного дослідження, проведенні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, формулюванні висновків, підготовці доповідей, статей, розділу монографії та заявки на патент на винахід.

Формулювання мети роботи, завдань та об’єктів дослідження, інтерпретація та узагальнення результатів досліджень, формулювання висновків здійснено спільно з науковим керівником – к.т.н., доцентом Шевченко О.Б. Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на всіх етапах.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає у виборі методики експериментів та методик аналізів, проведенні окремих експериментальних досліджень, обговоренні при підготовці публікацій за результатами досліджень.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлялись на міжнародних і всеукраїнських конференціях: ІІ Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин»

(Харків, 2019); X Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2020);
IV Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2021); X Ювілейна міжнародна науково-практична інтернет-конференції «Хімія та сучасні технології» (Дніпро, 2021); XVI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Екологічна безпека держави» (Київ, 2022); V Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2022); XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2022); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2023); IX Міжнародній науково-технічній конференції «Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants» (Київ-Варшава, 2023); XI Міжнародній науково-технічній конференції «Chemistry and modern technologies» (Дніпро, 2023); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки пальних копалин» (Харків, 2024); XII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2024); I Міжнародній науково-технічній конференції «Colloidal chemistry in the oil and gas and chemical industries for sustainable development and environmental safety» (Ташкент, 2024).

Публікації. Результати дисертації викладено у 21 друкованій роботі, серед них: 6 наукових статей (з них 4 проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus, 1 стаття опублікована у закордонному періодичному виданні, 1 стаття у фаховому виданні України), 1 розділ колективної монографії, 13 тез та матеріалів доповідей на наукових конференціях, 1 патент на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (163), 4 додатків (А, Б, В, Г), містить 35 рисунків, 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 162 сторінки.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

1.1 Сучасний стан використання метилових естерів жирних кислот в паливній промисловості

У зв'язку з триваючою енергетичною кризою, прогнозами порівняно швидкого виснаження нафтових ресурсів, проблемами, що виникають в результаті забруднення довкілля, актуальним є питання про заміну традиційних нафтових моторних палив альтернативними [4] .

Через дані проблеми країни Африки, Америки та Азії в даний час схиляються до відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна енергія, енергія вітру, біопаливо, гідроенергетика, геотермальна енергія та енергія океану для забезпечення безпеки розвитку країн. У 2019 році частка альтернативних джерел енергії зросла на 0,3% та становила 14.1%. Найбільше споживання відновлюваної енергії в Африці – 47% [5].

Спалювання викопного палива вносить великий вклад в збільшення рівня CO_2 в атмосфері, який безпосередньо пов'язаний з глобальним потеплінням. Альтернативне паливо, вироблене з біомаси, може допомогти зменшити залежність світу від виробництва нафти і скоротити викиди CO_2, оскільки рослини, які є основною сировиною, використовують CO_2 в міру зростання [6].

За статистичними даними масштабне виробництво МЕЖК в Україні не зафіксовано, хоча потенціал оцінюють на рівні 2 млн т/рік, оскільки сировиною для виробництва є технічна олія, а також ріпак і соя, тобто культури, які активно експортуються [7].

Суміші з МЕЖК використовуються як дизельне паливо для дорожніх транспортних засобів та позашляхової техніки, як побутове пічне паливо, судове дизельне, а також як неавіаційне газотурбінне.

Однак вплив на більшість експлуатаційних показників, що регламентуються, є неоднозначним у зв'язку з тим, що характеристики МЕЖК значно відрізняються в залежності від вихідної сировини. Зазвичай МЕЖК вводяться в нафтове дизельне

паливо в концентрації до 7% об. [8]. Вважається, що така концентрація не впливає на режим роботи двигуна та не потребує внесення змін до паливної системи. Разом з тим проводяться дослідження щодо збільшення концентрації МЕЖК в сумішевих паливах [9].

Естери жирних кислот використовують у чистому вигляді або як добавку до нафтового дизельного палива. Загальні технічні вимоги до метилових естерів жирних кислот регулюються ДСТУ 6081:2009, а для етилових естерів жирних кислот – ДСТУ 7178:2010 [10].

Проведені раніше дослідження на кафедрі хімічної технології палива ДВНЗ УДХТУ [11], дозволяють зробити висновок, що концентрація МЕЖК в сумішевих паливах може бути доведена до 30% без істотного впливу на штатну роботу двигуна. Але при цьому зростає ризик небажаних побічних ефектів (руйнування, утворення відкладень), пов'язаних з гігроскопічністю МЕЖК та їх підвищеною схильністю до окиснення згідно даних Всесвітньої паливної хартії [5].

Попри значний потенціал як відновлюваного палива, використання метилових ефірів жирних кислот (МЕЖК) супроводжується низкою технічних, економічних і екологічних проблем, які необхідно вирішити для забезпечення їхньої повноцінної життєздатності як альтернативи викопному паливу.

Основною проблемою широкого використання МЕЖК є різниця між їх фізико-хімічними властивостями та схожими характеристиками нафтового палива. Одним з варіантів вирішення проблеми є використання сумішевого дизельного палива з різною концентрацією МЕЖК [12]. В роботі [13] порівнювалися фізико-хімічні властивості дизельного палива та сумішевих палив з МЕЖК з ятрофи, пальмової олії, біомаси водоростей та відпрацьованої кулінарної олії, котрі додавалися в концентраціях 10 та 20%. Найбільш схожими за властивостями були сумішеві паливо з додаванням МЕЖК з пальмової олії за обох концентрацій.

Автори [14] досліджували основні експлуатаційні характеристики сумішевих дизельних палив з МЕЖК та ЕЕЖК з соєвої олії в наступних концентраціях – 5, 15, 25 та 50 %. Додавання 5 % добавки не чинили значного негативно впливу на основні характеристики. Також досліджували сумішеві палива з більш високими

концентраціями МЕЖК, наприклад, додавання 40, 60 та 80 % МЕЖК з рицинової олії [15]. Високе цетанове число та вміст кисню ефективно скорочували затримку займання палива та підвищували стабільність горіння, але висока в'язкість, густина і низька теплотворна здатність МЕЖК впливали на продуктивність двигуна.

Однією з переваг МЕЖК є можливість використання в якості сировини промислових жировмісних відходів, технічних олій та жирів, що дозволяє з однієї сторони знизити собівартість продукції, а з іншої частково вирішити проблему утилізації відходів харчової промисловості [16,17].

Присутність води та вільних жирних кислот робить МЕЖК більш агресивними, ніж вуглеводневе паливо. Руйнування, викликані контактом з МЕЖК, скорочує термін експлуатації деталей паливної системи та погіршує властивості палива, що негативно впливає на роботу двигуна [18].

Нафтове дизельне паливо та МЕЖК по-різному взаємодіють з різними матеріалами через відмінності в хімічному складі. Тому їх властивості потребують подальшого вивчення. На сьогоднішній день сумісність альтернативного палива з матеріалами, які широко використовуються в дизельних двигунах, повністю не гарантована.

МЕЖК першого покоління – це переважно їстівні культури (соняшник, пальма, соя, ріпак) [19, 20]. У другому поколінні використовуються технічні рослинні олії, тваринні жири, свиняче сало та яловичий жир [21, 22]. Третє покоління – це водорості, які відіграють дуже важливу роль у виробництві МЕЖК [23] володіючи численними перевагами, такими як вищий вміст олії порівняно з іншими культурами й екологічність [24, 25].

1.2 Властивості палив для дизельних двигунів

Одним з важливих факторів, від якого залежить надійність і техніко-економічні показники двигуна, є якість палива, тому воно повинно відповідати певним вимогам:

- мати високу теплотворну здатність[26];

- гарні сумішоутворюючі властивості, що зумовлюють легкий пуск двигуна, плавний перехід з одного режиму роботи на інший;
- не утворювати нагаровідкладень, що призводять до перегріву та підвищеного зносу двигуна;
- не викликати руйнування конструкційних матеріалів як при безпосередньому контакті з ним, так і від продуктів згоряння;
- бути стабільним при транспортуванні та зберіганні, тобто не змінювати своїх початкових характеристик;
- мати гарні низькотемпературні властивості, що забезпечують прокачуваність і стабільну роботу при мінусових температурах довкілля [27];
- не чинити шкідливого впливу на людину та навколишнє середовище.

Дизельні двигуни, що працюють на сумішевому паливі з додаванням МЕЖК, розглядаються як найбільш екологічні [28].

МЕЖК піддається практично повному біологічному розпаду: у ґрунті або у воді за 28 днів мікроорганізмами переробляється 99% МЕЖК, що дозволяє мінімізувати забруднення річок та озер [12]. МЕЖК розкладається швидко та майже повністю, оскільки ґрунтові мікроорганізми краще пристосовані для метаболізму жирних кислот [29].

1.3 Порівняльна характеристика експлуатаційних та екологічних показників дизельного палива та метилових естерів жирних кислот

Викиди в двигунах з запаленням від стиснення складаються з вуглеводнів, монооксиду вуглецю (CO), NO_x та твердих частинок [30].

Високе цетанове число МЕЖК (51 і більше) є основною перевагою, яка безпосередньо впливає на ефективність займання палива, особливо в умовах холодного пуску [12]. На цей параметр впливають структурні характеристики МЕЖК, такі як довжина ланцюга, ступінь ненасиченості та розгалуження ланцюга. Зазвичай цетанове число зростає зі збільшенням довжини ланцюга і зменшується зі збільшенням ненасиченості [31]. При використанні МЕЖК на 40% зменшуються викиди вуглеводнів, що пов'язано з вищим цетановим числом. Збільшення

концентрації МЕЖК в суміші скорочує затримку займання, прискорює реакцію і, зрештою, знижує рівень викидів вуглеводнів, які не згоріли[32].

Спостерігається зниження на 57% викидів CO під час використання сумішевих дизельних палив. В залежності від вихідної сировини відрізняються фізико-хімічні властивості МЕЖК [12].

МЕЖК мають підвищені, порівняно з дизельним паливом, на 10% густину та на 10-50 кінематичну в'язкість в залежності від вихідної сировини [33], що сприяє збільшенню в 1,5 рази далекобійності паливного факела та діаметру крапель розпиленого палива, що може призвести до збільшеного потрапляння палива на стінки камери згоряння та гільзи. Густина МЕЖК збільшується із збільшенням числа подвійних зв'язків у складі [12].

Зменшення коефіцієнта стиснення МЕЖК сприяє збільшенню дійсного кута випередження упорскування палива, а також підвищенню максимального тиску у паливній форсунці. Значно вища температура спалаху МЕЖК у закритому тиглі (понад 120 °C), яка перевищує аналогічний показник дизельного палива майже втричі, забезпечує підвищений рівень пожежної безпеки [33].

Наявність у структурі молекули МЕЖК кисневмісних груп сприяє інтенсифікації процесу згоряння, що забезпечує вищу температуру в камері згоряння дизельного двигуна. Це, своєю чергою, зумовлює зростання як індикаторного, так і ефективного коефіцієнтів корисної дії двигуна. Водночас підвищення температури сприяє зростанню концентрації оксидів азоту (NOx) у відпрацьованих газах [34]

Наявність достатньої кількості кисню в МЕЖК призводить до значного скорочення викидів вихлопних газів у порівнянні з дизельним паливом, а саме CO, CO_2, SO_2, вуглеводнів, твердих часток і диму [35]

Наявність кисневих сполук (~ 11 %) в МЕЖК призводить до нижчої концентрації вмісту вуглецю (~ 77 %) та водню, ніж у дизельному паливі, що призводить до зменшення його нижчої теплоти згоряння на 10 - 13 % та збільшення часової та питомої ефективної витрати палива. [36]. Вміст кисню, довжина

ефірного ланцюга впливають на енергетичну щільність та залежать від вихідної сировини [12].

Питома витрата палива при гальмуванні є відношенням витрати палива двигуном до потужності гальмування і в свою чергу є важливим показником для оцінки паливної економічності двигуна. За тих же умов експлуатації нижчі показники вказують на економну витрату палива. Даний показник збільшується зі збільшенням відсоткового вмісту МЕЖК у сумішевих паливах [12].

Фракційний склад моторних палив має дуже важливе експлуатаційне значення, оскільки характеризує їх випаровування в двигунах. Для дизельних палив нормованими показниками фракційного складу згідно ДСТУ 7688:2015 є кількість відгону при 250°С, 350 °С і кінця кипіння (95%). Чим вище ці показники, тим важче паливо. Це супроводжується погіршенням його згорання, зниженням економічності двигуна, підвищенням димності відпрацьованих газів, підвищене нагароутровення на деталях двигуна

Фракційний склад МЕЖК суттєво відрізняється від норм на нафтове дизельне паливо згідно ДСТУ 7688:2015 [27] в бік обважнення та характеризується вузьким діапазоном фракціонування, що ускладнює їх використання у чистому вигляді. Тому доцільно використовувати ці продукти в якості добавок до сумішевих палив [14, 33, 37].

Порівняно із звичайним дизельним паливом однією з переваг МЕЖК є гарна змащувальна здатність, котра знижує тертя та зношування ковзних деталей і, як наслідок, продовжує термін експлуатації двигуна. При короткочасних випробуваннях додавання МЕЖК призводить до ефективного зниження зносу та тертя ковзних деталей [38]. Але при вищих температурах збільшується швидкість окислення МЕЖК, що негативно позначається на їх змащувальних властивостях. [39].

1.4 Низькотемпературні властивості

Двигуни, що працюють на МЕЖК, мають тенденцію до проблем із запуском за низьких температур, блокування лінії потоку палива, фільтра або інжектора [40].

Засмічення фільтра відбувається, коли температура падає нижче за граничну температуру фільтрації (мінус 25 для зимового періоду). Поліпшення низькотемпературних характеристик, як і раніше, залишається однією з основних проблем при використанні МЕЖК як замінника палива для двигунів із запаленням від стиснення. [41].

В роботі [33] проводилися порівняння фізико-хімічних показників дизельного палива, МЕЖК та сумішевих палив з концентрацією 5,10,20 та 30 % відповідно. Для чистого МЕЖК температура помутніння була 0 ^{0}C, гранична температура фільтрованості мінус 2 ^{0}C та температура застигання мінус 6 ^{0}C в порівнянні зі значеннями для дизельного палива - мінус 5, мінус 20 та мінус 37 відповідно. Додавання 30 % підвищує ГТФ та температура застигання в середньому на 10 ^{0}C

Довжина вуглеводневих ланцюгів та наявність ненасичених структур значно впливають на низькотемпературні властивості плинності МЕЖК. Чим вище частка насичених компонентів, тим вище температура помутніння та гранична температура фільтрованості. Для поліпшення низькотемпературних властивостей додають спеціальні добавки. Депресорні [40] - запобігають зростанню кристалів парафінів та утворенню просторової структури (кополімери олефінів із вінілацетатом, поліакрилати, кополімери олефінів [42]) та диспергатори парафінів - диспергують парафіни, запобігаючи їх кристалоутворенню (азотовмісні ПАР різної будови, високомолекулярні полімери) [43].

1.5 Гігроскопічність та наслідки

Через недосконаліть виробництва в МЕЖК залишається вільна вода яка негативно впливає на властивості палива, викликає руйнування життєво важливих компонентів паливної системи, таких як насоси форсунок, паливні трубки та деталі двигуна, а також компоненти системи подачі палива, ускладнює запуск двигуна, знижують потужність та збільшує димоутворення[44].

На рисунку 1.1 представлена залежність вмісту вологи в МЕЖК від тривалості контакту.

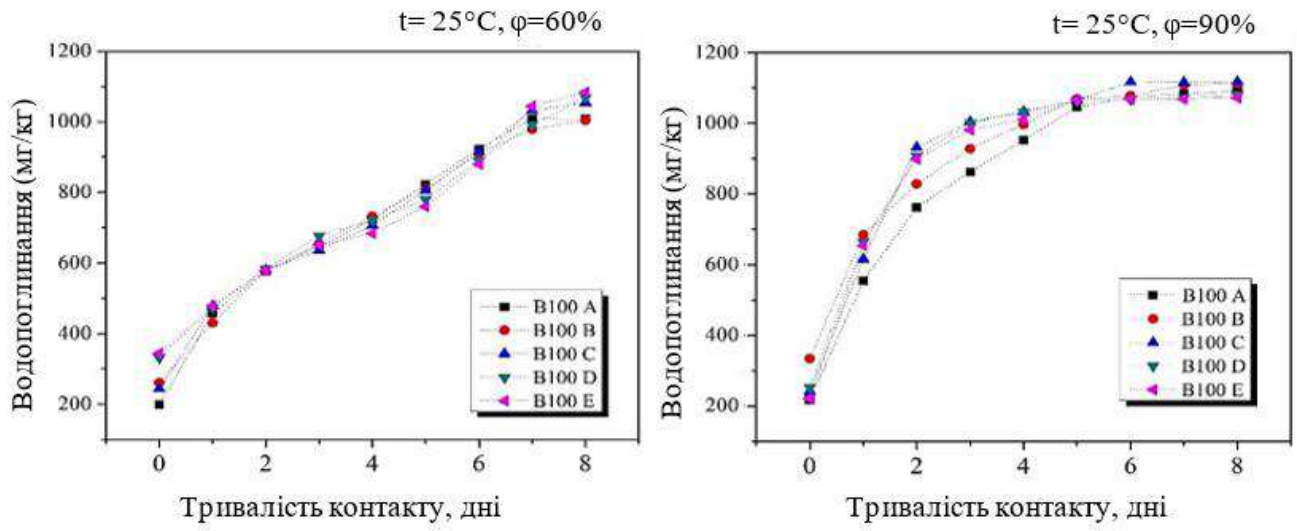


Рисунок 1.1 – Залежність вмісту води в МЕЖК від тривалості контакту за температури 25 ^{0}C та відносній вологості повітря 60% (а) та 90% (б) [45]

В ході досліджень встановлено, що за перші 2 доби відбувається інтенсивне насичення МЕЖК вологою (600 та 800 мг/ кг МЕЖК).

Через свою гігроскопічність МЕЖК здатний утримувати в 40 разів більше води, ніж дизельне паливо, що сприяє руйнуванню конструкційних матеріалів. Важливо висушувати резервуари перед наповненням, щоб запобігти руйнівному впливу залишкової води [18].

Через високу гігроскопічність та біорозкладність МЕЖК більш схильні до забруднення мікроорганізмами. Мінералізація МЕЖК в 2-4 рази вище, ніж у нафтового дизельного палива [46].

1.6 Конструкційні матеріали, на які впливають МЕЖК

Основними частинами дизельної паливної системи, що контактують з МЕЖК, є бак для дизельного палива, паливний фільтр, плунжерний насос, ТНВД і форсунки [47]. Конструкційні матеріали включають різні метали та неметали. Серед них поширеними чорними металами є вуглецева та нержавіюча сталь, чавун кольоровими металами є алюміній та мідний сплав [48], а до неметалевих належать полімерні матеріали .

Контакт палив з полімерними матеріалами і іншим неметалевими матеріалами паливних систем автомобілів може викликати їх набрякання і

одночасно вимивання розчинних у вуглеводнях інгредієнтів (пластифікаторів, пом'якшувачів, органічних добавок та ін.). На властивості неметалевих матеріалів можуть впливати як вуглеводні (в більшій ступені, арени), так і присадки та добавки до палив.

Підвищення безвідмовності полімерних ущільнень можливе шляхом коригування рецептури полімерних матеріалів - введенням додаткових інгредієнтів в промислові суміші.

МЕЖК - гарні розчинники. Наліт, який утворюється під час роботи на мінеральному дизельному паливі, руйнується при переході на МЕЖК, що спричиняє засмічення фільтрів та інжекторів.

МЕЖК викликають руйнування лакофарбових покриттів паливних систем, особливо на стінках паливного бака. Оцинковані паливні баки, демонструють деяку зміну кольору в сумішевому паливі з високим вмістом МЕЖК через окислення [49]. Технічні характеристики матеріалів можуть погіршуватися, через відшаровування від металу або спучування герметиків в паливних баках, руйнування ущільнень в паливній системі [50].

При використанні МЕЖК спостерігається 40% збільшення ваги паливного фільтра в порівнянні з дизельним паливом [39]. Корозійні характеристики МЕЖК мають велике значення для довгострокової сумісності деталей паливної системи двигуна із запаленням від стиснення [51].

Детальне вивчення різних конструкційних матеріалів має першорядне значення для забезпечення кращої продуктивності та терміну служби двигуна. Оскільки МЕЖК протікає через систему та взаємодіє з цими матеріалами в різних статичних та динамічних умовах, це викликає зношування та деградацію матеріалів паливної системи [41].

1.7 Мікробіологічне ураження

Сприйнятливість палива до мікробіологічного ураження залежить від кількох факторів, таких як його хімічний склад, наявність води та поживних речовин. МЕЖК більш схильні до мікробіологічного ураження, ніж звичайне дизельне паливо, оскільки його молекули легше розкладаються мікроорганізмами. Крім

того, збільшення використання присадок, вища гігроскопічність та відсутність жорсткого обслуговування резервуарів для зберігання створюють необхідні умови для швидкого розвитку мікробної популяції [52].

Мікробіологічне руйнування МЕЖК в основному має окиснювальну та гідролітичну природу та залежать від вихідної сировини для виробництва МЕЖК. Основні фактори: природа жирних кислот, які присутні у сировині та ступень ненасиченості складних ефірів, що входять до його складу [53]. МЕЖК, отримані з рослинних олій, мають більш високий вміст ненасичених жирних кислот, головним чином олеїнової (С18:1), лінолевої (С18:2) і ліноленової кислот (С18:3). Дані продукти не тільки впливають на властивості альтернативного палива, а й являються агресивними по відношенню до конструкційних матеріалів та створюють проблеми під час роботи двигуна [54].

Проблема мікробіологічного ураження палива та матеріалів паливних систем, що експлуатуються в різних кліматичних умовах — особливо у зонах з підвищеною вологістю, — є надзвичайно актуальною [55]. За оцінками дослідників, бактерії та гриби становлять понад половину всіх біологічних ушкоджень паливних систем. Гриби (зокрема плісняві та дріжджоподібні форми) поширені в ґрунті, воді, атмосферному повітрі та на різноманітних поверхнях, що полегшує їх проникнення в паливне середовище[56].

Статистичні дані свідчать, що значна частина випадків деградації матеріалів і технічного обладнання пов’язана саме з мікробіологічною активністю. Мікроорганізми виділяють продукти метаболізму — такі як CO_2, H_2S, NH_3, SO_3, N_2O_5 та інші сполуки — які здатні ініціювати або прискорювати корозійні процеси, особливо в умовах підвищеної вологості та обмеженого доступу кисню[57].

У результаті розвитку мікроорганізмів у паливному середовищі виникає низка проблем, що негативно впливають як на якість палива, так і на стан матеріалів паливних систем. Зокрема, спостерігається підвищення кислотності, зміна фізико-хімічних властивостей палива — зростання кінематичної в’язкості, показника заломлення, зміщення pH, збільшення вмісту фактичних смол тощо. Часто фіксується поява осаду, каламутності та характерного неприємного запаху

[57]. Одночасно відбувається накопичення осаду на внутрішніх поверхнях паливних систем, що сприяє їхньому засміченню та зниженню ефективності роботи. Мікробіологічна активність призводить до ураження лакофарбових покриттів (набухання, розтріскування, втрата адгезії) і полімерних матеріалів. Колонії мікроскопічних грибів, які оселяються на полімерах і герметиках, сприяють інтенсифікації конденсації водяної пари, що додатково погіршує механічні та діелектричні властивості цих матеріалів [58].

Залежно від характеру змін, мікробіологічне ураження класифікується на два типи:

Перший тип — зворотне ураження. Після усунення мікроорганізмів і відкладень властивості матеріалів або палива відновлюються до початкових значень.

Другий тип — незворотне ураження. В цьому випадку мікробіологічна деградація призводить до тривалого зниження міцності полімерних матеріалів, руйнування лакофарбових покриттів, утворення дефектів металів і сплавів, а також суттєвої зміни фізичних характеристик паливно-мастильних матеріалів [59]. Участь мікроорганізмів може прискорювати швидкість руйнування конструкційних матеріалів до десяти разів.

Відкладення, що утворюються внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів, забруднення поверхонь матеріалів і зміна їхніх фізико-хімічних властивостей зумовлюють необхідність збільшення витрат на технічне обслуговування обладнання — зокрема на очищення, ремонт, заміну окремих вузлів і деталей[60].

Багато досліджень повідомляли про наявність складного мікробного різноманіття в сумішевих дизельних паливах. Різні види мікроорганізмів впливають на різні групи матеріалів [61,62].

На сьогоднішній день ідентифіковано близько 200 видів мікроорганізмів, зокрема представників понад 30 родин, які здатні використовувати вуглеводні палив (у тому числі дизельне паливо, бензин, гас тощо) як єдине джерело вуглецю та енергії для свого метаболізму [63, 64]. Для розвитку мікроорганізмів необхідні:

підвищена температура (20-35°C), наявність води (від 0,01%) і поживних речовин в паливі [54]).

Усі мікроорганізми, здатні взаємодіяти з паливними середовищами, умовно поділяються на три групи:

- Активні деструктори — мікроорганізми, які активно ростуть у паливі та ефективно використовують вуглеводні як джерело енергії.
- Потенційні деструктори — штами з помірною активністю росту, які можуть адаптуватися до паливного середовища.
- Частково адаптовані або випадкові мікроміцети — організми, що практично не ростуть у паливі та не використовують вуглеводні як основне джерело енергії [65].

Видовий склад та деструктивні властивості мікроорганізмів суттєво варіюються залежно від типу матеріалу, конструктивно-технологічних особливостей паливної системи та кліматичної зони експлуатації. Так, представники грибів родів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Fusarium*, *Alternaria*, а також бактерії роду *Bacillus* здатні викликати біодеструкцію широкого спектра матеріалів. У той же час багато мікроорганізмів проявляють деструктивну активність лише щодо окремих видів матеріалів [66].

Згідно зі статистичними даними, понад 50% випадків мікробіологічного руйнування олив і мастил зумовлені діяльністю грибів родів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* та *Scopulariopsis*. Мікробіологічне ураження полімерних та лакофарбових матеріалів найчастіше викликають гриби родів *Penicillium*, *Stemphylium*, *Chaetomium*, *Trichoderma* [57].

Мікроскопічні плісневі гриби здатні посилювати корозію металевих конструкцій, розвиваючись в паливі. Виявлено види мікроскопічних грибів, що підсилюють корозію алюмінію і алюмінієвих сплавів, латуні, сталі.

Серед мікроорганізмів, що спричиняють біологічне ураження палив, домінують представники бактерій родів *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, а також мікроскопічні гриби родів *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria* та інших. Найбільш поширеними контамінантами нафтопродуктів є бактерія

Pseudomonas aeruginosa і гриб *Cladosporium resinae*, відомий як «гасовий гриб» завдяки своїй здатності активно розвиватися в авіаційному паливі. [67].

«Гасовий гриб» (*Cladosporium resinae*) є одним із найчастіше виявлених мікроорганізмів у дизельних паливних середовищах. Його спори можуть тривалий час залишатися в пасивному стані, очікуючи сприятливих умов для проростання [57]. Цей гриб росте переважно на межі фаз «паливо–вода», і для початку активного розвитку йому достатньо лише незначної кількості вологи. Спори *Cladosporium resinae* мають розміри, менші за пори паливних фільтрів, тому звичайна фільтрація не забезпечує ефективного очищення палива від них.

Під час росту гриб формує довгі волокнисті структури, що утворюють щільний звивистий шар — міцелій. Цей міцелій обволікає краплі води, утримуючи їх у середовищі палива, а завдяки своєму метаболізму гриб продукує додаткову кількість вологи, підтримуючи цим власне зростання [68].

У порівнянні з іншими грибами, *Cladosporium resinae* синтезує значно більше біомаси, що суттєво підвищує ризик закупорки паливних фільтрів, порушення роботи насосів та загальної деградації паливної системи.

Мікробіологічне забруднення палива зумовлене процесами ферментативного окислення вуглеводнів, у результаті чого утворюються органічні кислоти з поверхнево-активними властивостями. Ці сполуки сприяють емульгуванню води у паливі, погіршуючи його стабільність.

Швидкість і глибина біодеструкції палива залежать від вуглеводневого складу: лінійні алкани (н-парафіни) розщеплюються значно швидше, ніж розгалужені ізомери, які є менш доступними для ферментативних систем мікроорганізмів [64].

Н-алкани менш біостабільності, ніж інші форми вуглеводні, отже, палива, що містять здебільшого парафінові вуглеводні, руйнуються мікроорганізмами швидше ніж палива, які складаються з більшої кількості ароматичних з'єднань[54].

Процес розкладання аліфатичних сполук починається за допомогою ферментів монооксигенази і діоксигенази. Початковий процес розкладання

відбувається в аеробних умовах шляхом окиснення вуглеводнів. Цей процес перетворює аліфатичні сполуки в первинний і вторинний спирт [69].

Зараження палива може відбуватися під час транспортування, зберігання, а також при ручному очищенні паливних систем. У таких випадках спори мікроорганізмів залишаються в пасивному стані протягом тривалого часу, очікуючи сприятливих умов для активації.

У процесі експлуатації паливо може одночасно контамінуватися як мікроміцетами, так і бактеріями. Проте, незважаючи на домінуючу деструктивну здатність мікроміцетів, їхня присутність нерідко маскується через швидше зростання бактеріальних популяцій, які займають провідну позицію в мікробному співтоваристві на ранніх етапах зараження.

Реакція мікроорганізмів на температурні коливання залежить від їх фізіолого-біохімічних особливостей. Наприклад, *Cladosporium resinae* («гасовий гриб») залишається життєздатним за температури до –30 °C. Його активне зростання припиняється за температури близько +50 °C, а за +60 °C відбувається загибель не лише міцелію, а й спор [65].

Мікроміцети здатні відновлювати вегетативний ріст навіть після механічного пошкодження міцелію. Поділ міцелія на фрагменти сприяє подальшому поширенню грибів у паливній системі, що значно ускладнює процеси санації та очищення.

Для запобігання мікробіологічному ураженню палива та паливних систем необхідно дотримуватись комплексу профілактичних заходів, які включають:

1. Забезпечення належних умов зберігання палива, зокрема контроль за герметичністю резервуарів та запобігання контакту з атмосферною вологою.
2. Своєчасне видалення води з донної частини паливних баків і резервуарів, а також регулярне осушування палива.
3. Повний і регулярний злив відстою з баків, із подальшим визначенням характеру та рівня забруднення.
4. Використання біоцидних присадок, що пригнічують розвиток мікроорганізмів у паливі.

5. Застосування ефективної системи фільтрації відповідно до вимог нормативних документів, що забезпечує задану ступінь чистоти палива.
6. Регулярний контроль стану фільтрів: перевірка наявності та природи забруднень на фільтруючих елементах, їх своєчасна промивка або заміна.
7. Періодичне очищення технологічного обладнання, що використовується для зберігання та транспортування палива.
8. Дезінфекція паливних баків із застосуванням хімічних речовин, що мають антимікробну дію — зокрема, розчинів гіпохлориту натрію, хлоргексидину, органічних сполук.
9. Продувка паливної системи гарячим повітрям, нагрітим до температури близько 70 °C, що знищує більшість форм мікроорганізмів.
10. Обробка ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням за допомогою спеціальних ламп для санації внутрішніх поверхонь паливних систем [64,65].

Унаслідок процесів адаптації до нових субстратів у паливному середовищі можуть з’являтися нові штами мікроорганізмів. Мікроміцети здатні не лише витримувати дію широкого спектра біоцидів, а й, у деяких випадках, стимулювати вироблення біомаси. Якщо гриб вижив у середовищі, що містить біоцид, і почав зростати, подальший розвиток відбувається майже незалежно від концентрації антимікробного засобу.

Така стійкість пояснюється не лише адаптивними механізмами, а й наявністю захисної оболонки міцелію, яка здатна: вибірково обмежувати проникнення біоцидів до вегетативних клітин; адсорбувати активні речовини на поверхні; хімічно нейтралізувати їхню дію.

Саме тому вкрай важливим є постійний моніторинг та дослідження мікроміцетів, які спричиняють ураження палива та паливних матеріалів, з метою адаптації методів боротьби.

Підбір біоцидної присадки є складним, багатоцільовим завданням. Ефективний біоцид повинен: мати широку спектральну активність щодо бактерій та грибів; бути термостійким; не проявляти токсичності; не змінювати фізико-

хімічні властивості палива; не вступати в небажані реакції з конструкційними матеріалами.

На сучасному етапі біоцидні присадки вважаються одним з основних засобів запобігання мікробіологічному забрудненню. Це хімічні сполуки, які знищують або пригнічують ріст мікроорганізмів, не допускаючи деградації палива та утворення небажаних продуктів життєдіяльності. Наразі ведуться активні дослідження з розробки нових ефективних біоцидів для використання у різних типах палив.

Біоциди повинні відповідати ряду вимог: широкий спектр біоцидної дії (бактерицидна та фунгіцидна); хімічна стійкість; відсутність негативного впливу на двигун та компоненти паливної системи, експлуатаційні та фізико-хімічні показники палив; низький вплив на довкілля; відсутність токсичності [70].

Біоциди класифікуються як бактерициди або фунгіциди в залежності від цільових мікроорганізмів: бактерій або грибів відповідно. Існують також біоцидні присадки широкого спектру, ефективні проти більшості груп мікроорганізмів [71]. Крім того, біоциди розділяються в залежності від їх розчинності у паливі: водорозчинні, паливо розчинні та універсальні [72].

В якості біоцидних присадок використовується широкий спектр речовин, які можна розділити на окиснювачі (озон, перекис водню, хлоровані сполуки) та неокиснювачі (сполуки сірки, олова, ізотіазолони, солі міді тощо). Перша група направлена на окиснення мікробних клітин, тоді як друга перешкоджає метаболізму та клітинному розпаду [46].

Раніше були розповсюджені ізотіазолонові сполуки, N-тригалометилотіон та сполуки на основі четвертинних амонійних сполук в якості біоцидів для судового палива. Останнім часом їх використання стало суттєво зменшуватися через значну шкоду для навколишнього середовища [73].

Ефективність біоциду залежить від різноманіття мікроорганізмів, присутніх в паливі. Ізотіазолони здатні дифундувати через бактеріальну клітинну мембрану та клітинну стінку грибів. У внутрішньоклітинному середовищі електрон-дефіцитна сірка зв’язку N–S цих сполук може реагувати з нуклеофільними групами

клітинних компонентів, такими як тіоли з цистеїнів активних центрів білків, блокуючи їхню ферментативну активність і зрештою викликаючи клітинну смерть [74].

Основними недоліками біоцидів ізотіазолонового походження є висока вартість, токсичність та складність у використанні [57].

В роботі [75] описано присадки Coryne EF (Miracema Nuodex / SP / Бразилія) та Predator 8000 (Innospec Limited / Dow-Італія). Перша являє собою похідну оксазину з активністю проти грибків, бактерій і дріжджів, та рекомендована виробником для використання в сумішах дизель-МЕЖК та чистому МЕЖК. Дана присадка має широкий спектр дії та низьку токсичність.

Присадка Predator 8000 являє собою суміш нітрату магнію та продуктів реакції 5-хлор-2-метил-4-ізотіазолін-3-ону та 2-метил-2H-ізотіазол-3-ону (у мольному співвідношенні 3:1). Дана присадка відрізняється токсичністю при контакті з очами та шкірою. До основних недоліків обох присадок можна віднести високу собівартість.

В США схвалено три біоциди для дизельного палива [76]:

1. DOB – складається з 2,2-оксибіс-(4,4,6-триметил-1,3,2-діоксаборінану) і 2,2-(1-метил-триметилендіокси)-біс-(4-метил-1,3,2-діоксаборінану). DOB є єдиною присадкою, яка дозволена для використання в авіаційному паливі.

2. CMIT/MIT — це суміш ізотіазолінонів (5-хлор-2-метил-4-ізотіазолін-3-он і 2-метил-4-ізотіазолін-3-он) у співвідношенні 3:1. Даний біоцид розчинний у воді, тому виникають проблеми змішування з паливом та подальшого осідання на дно резервуару. В роботі [77] визначені мінімальні концентрації CMIT/MIT в залежності від різноманіття мікроорганізмів. Для більше ніж 40 видів мікроорганізмів ефективні концентрації CMIT/MIT знаходяться в діапазоні 130-600 ppm. Даний біоцид має ряд недоліків, а саме токсичність та нестійкість при зміні температури та pH [78].

3. NBM/ENDM — суміш 4-(2-нітробутил)морфоліну та 4,4’-(2-етил-2-нітротриметилен)-диморфолін. Дослідження [79] показало, що дана речовина є

ефективним фунгіцидом (досліджено на зразках біодизелю, зараженого спорами Pseudallescheria boydii) за концентрацій 0,25 – 0,5 г/л.

Також для біцидної обробки палива використовують МВО (3,3-метиленбіс(5-метилоксазолідин)). В роботі [80] оцінювали ефективність дизельного палива та МЕЖК при додаванні двох концентрацій даного біоциду (400 та 1000 ppm) за різних умов. При концентрації 400 ppm в лабораторних умовах біоцид пригнічував утворення біомаси в діапазоні 40%..60%. За тих самих умов передозування (1000 ppm) має зворотній вплив. В польових умовах при концентрації 1000 ppm було зафіксовано біоцидну дію через 7 днів у резервуарах із низьким мікробним забрудненням. Концентрація в 500 ppm значно зменшувала мікробіологічне ураження за 28 днів, але через 60 днів фіксувалося відновлення сімейств мікроорганізмів, що означає стійкість деяких штамів до дії біоциду [81], крім того використання сублетальних концентрацій викликає адаптацію мікроорганізмів та веде до зниження ефективності біоциду [73].

Автори дослідження [82] синтезували іміновий продукт за допомогою гідроформілювання подвійних зв’язків, присутніх у вуглеводневому ланцюзі метилових ефірів жирних кислот соєвої олії, з подальшою конденсацією n-бутиламіну. Біоцидну дію оцінювали на штамах грибів і бактерій, які зазвичай присутні в паливних резервуарах. Додавання 5% імінового продукту в соєвий МЕЖК продемонструвало позитивну антимікробну активність як у тесті на дифузію в агарі, так і в тесті на антимікробну чутливість для грибів Candida krusei, Candida parapsilosis, Candida albicans, Aspergillus niger, Aspergillus fumigatus і Saccharomyces cerevisae, а також для бактерій Escherichia coli, Bacillus subtillis і Staphylococcus aureus.

Існують дослідження про застосування в якості біоциду s-етил-4-амінобензентіосульфонату [83]. Недоліком даної добавки є висока вартість та погана біорозкладність при розливі нафтопродуктів.

Проводилися дослідження ефективності різних біоцидів з наступними функціональними групами: ізотіазолон, оксазолідин, тіоціанат, морфолін, тіокарбамат і оксаборинан [84]. Водорозчинні біоциди, особливо з оксазолідином

виявилися більш ефективними для пригнічення росту мікроорганізмів в паливних резервуарах. Однак ефективність біоцидів значною мірою залежить від різноманіття мікроорганізмів та умов довкілля (клімат, склад ґрунту тощо), отже, дані фактори необхідно враховувати при корекції концентрації біоцидів.

Автори [85] досліджували вплив антиоксидантів фенольного типу на мікробну стабільність МЕЖК з оливкової та соєвих олій. Використовували наступні десять присадок синтетичного або природного походження: бутилгідроксіанізол, бутилований гідрокситолуол, трет-бутилгідрохінон, пропілгаллат, пірогалол, 4-метилкатехол, 4-трет-бутилкатехол, кавова кислота, гентизинова кислота та протокатехінова кислота. Трет-бутилгідрохінон, 4-метилкатехол та 4-трет-бутилкатехол виявили досить високу біоцидну ефективність в МЕЖК та сумішевому паливі в діапазоні концентрацій 50–1000 мг/кг. Якщо враховувати одночасну антиоксидантну активність дані присадку можна розмістити в ряді 4-метилкатехол>трет-бутилгідрохінон. Кавова кислота показала високу антиоксидантну активність та помірний рівень біоцидної активності.

З огляду на наведене вище можна констатувати, що розвиток біоцидних присадок в світовій науці йде шляхом синтезу індивідуальних сполук, або сумішей з невеликою кількістю компонентів, які мають виражену біоцидну дію за малих концентрацій. Загальними недоліками розроблених присадок є висока ціна, необхідність точно дотримуватися концентрацій введення, а також небезпека зниження ефективності при повторному застосуванні в тій самій партії палива. Водночас, можливість використання в якості біоцидних присадок побічних, а отже недорогих продуктів органічного синтезу та хімічної промисловості вцілому майже не розглянута в літературі, а отже, є перспективним напрямком подальших досліджень.

– Методи визначення мікробіологічного ураження моторного палива мають забезпечувати виявлення активних культур мікроорганізмів, враховуючи специфічні умови середовища. Ключовими вимогами до таких методів є: надійність, швидкість виявлення, здатність відрізняти життєздатні клітини від

мертвих, адаптованість до особливостей паливної матриці (емульсійність, гідрофобність тощо).

До основних методів виявлення мікробіологічного забруднення палива належать:

– Метод безпосереднього підрахунку клітин під мікроскопом. Цей метод передбачає спостереження зразка палива (або водної фази) під мікроскопом із використанням спеціальних барвників.

Недоліки: рідко застосовується через емульсійність середовища, яка ускладнює фіксацію; нерівномірний розподіл мікроорганізмів у зразку; неможливість відрізнити живі клітини від мертвих без додаткових методів (наприклад, з використанням флуоресцентних маркерів); складність і трудомісткість виконання [86, 87].

– Одним з варіантів є готові тест-набори, котрі складаються з флакону з потрібним середовищем та інструкцією, наприклад MicrobMonitor2. Даний метод приблизну оцінку кількості мікробіологіного ураження та підходить, як ескпрес тест на місці [73].

– Гравіметричний метод, що передбачає фільтрацію паливної суспензії під вакуумом для вилучення мікробної біомаси, переважно міцелію грибів. Після фільтрації отриману масу промивають, висушують і доводять до сталої ваги з метою подальшого зважування. Метод є ефективним лише за наявності значного мікробного ураження, видимого неозброєним оком.

– Метод центрифугування. Базується на попередньому гомогенізуванні зразків зараженого палива з подальшим центрифугуванням. Результати оцінюються за довжиною осадових шарів у пробірках, що порівнюються з калібрувальним графіком. Метод дозволяє оперативно оцінити ступінь забруднення, проте його точність залежить від якості гомогенізації зразка.

– Метод підрахунку мікроорганізмів на фіксованих мазках, забарвлених за Грамом, застосовується для морфологічної оцінки мікрофлори. Незважаючи на інформативність щодо типу мікроорганізмів, метод має суттєві обмеження:

нерівномірний розподіл емульсії на предметному склі та труднощі у приготуванні мазка сталої площі знижують точність результатів. [88].

– Непряме визначення наявності мікроорганізмів шляхом аналізу змін фізико-хімічних показників палива, таких як: pH водної фази, загальна кислотність, вміст сульфідів, компонентний склад, концентрація металів, температура спалаху, в'язкість тощо. Незважаючи на простоту реалізації, цей метод надає лише орієнтовну інформацію, оскільки базується на непрямих ознаках життєдіяльності мікроорганізмів. [89].

– Індикаторні методи передбачають пряме виявлення мікроорганізмів у паливі за допомогою хімічних реактивів. Наприклад, при використанні нінгідрину клітини мікроорганізмів вступають у реакцію з утворенням характерного забарвлення — від синього до рожевого, що вказує на наявність аміногруп, типових для білків мікробної біомаси. Метод дозволяє швидко і візуально оцінити наявність мікрофлори, однак не надає кількісної характеристики. [90]. Хлористий трифенілтетразолій (ТТХ) в присутності бактерій перетворюється в нерозчинний пігмент червоного кольору формазан. В даному випадку концентрація бактерій визначається через порівняння інтенсивності забарвлення дослідних та контрольних проб [91]. Барвник Кумасі Ж-250 набуває синє забарвлення. Серед індикаторних методів окремо виділяють метод Лоурі, який ґрунтується на хімічній взаємодії білкових молекул з реактивом Фоліна-Чокальтеу. У результаті цієї реакції розчин набуває характерного блакитного забарвлення, інтенсивність якого є непрямим показником кількості білків, що виробляються мікроорганізмами у процесі їх життєдіяльності [92]. Індикаторні методи забезпечують переважно якісну оцінку мікробіологічного забруднення, не дозволяючи точно визначити кількісний вміст мікроорганізмів у паливі. Радіометричний метод. Вимірювання інтенсивності β радіоактивного ізотопу (індикатора), що накопичується в мікроорганізмах. Інтенсивність випромінювання прямо пропорційна розміру біомаси.

– Одним із перспективних напрямів у дослідженні мікробіологічного ураження моторного палива є визначення продуктів метаболізму мікроорганізмів.

Цей підхід дозволяє виявити не лише наявність самих мікроорганізмів, але й оцінити ступінь їхньої біологічної активності. До таких методів належать: ІЧ-спектроскопія (виявлення білкових сполук, що є одним із продуктів життєдіяльності мікроорганізмів), хроматографічний аналіз (виявлення низькомолекулярних метаболітів, зокрема карбонових кислот), спектрофлуоресцентний метод (вміст вітаміну B_6, який активно синтезується низкою мікроорганізмів), біохімічні методи (виявлення ферментів, характерних для мікробної активності) [93];

– Люмінесцентний метод, що базується на опроміненні зразка ультрафіолетовим світлом у діапазоні довжин хвиль 360–365 нм після попереднього фарбування мікроорганізмів флуорохромами. У разі наявності активних клітин спостерігається зелене світіння, яке свідчить про наявність метаболічно активних мікроорганізмів [**Ошибка! Закладка не определена.**].

На сучасному етапі ведуться активні дослідження в галузі створення експрес-методів, здатних значно скоротити час аналізу та полегшити процедуру виявлення мікробіологічного ураження. Існуючі методики, хоч і забезпечують достатню інформативність, часто є тривалими, технічно складними та потребують спеціалізованого лабораторного обладнання й кваліфікованого персоналу.

На сьогоднішній день найбільш поширеними залишаються індикаторні методи, що дозволяють швидко встановити факт наявності мікробного забруднення. Проте ці методи, як правило, надають лише якісну оцінку, що не дозволяє об'єктивно визначити ступінь зараження та кількість мікроорганізмів у паливному середовищі[54].

1.8 Руйнівний вплив на полімерні матеріали

В ряді досліджень показано стійкість ущільнювачів, шлангів, прокладок в дизельному паливі [94, 95]. Однак доступної інформації стійкості полімерних матеріалів паливної системи при контакті з МЕЖК та сумішевими паливами набагато менше. Дизельне паливо та МЕЖК по-різному взаємодіють з конструкійними матеріалами через відмінності у хімічному складі [18]. Численні

дослідження показали, що руйнування конструкційних матеріалів є важливою проблемою, пов’язаною з нестійкістю конструкційних матеріалів, зокрема полімерних, при використанні МЕЖК [96, 97]

Для дизельних двигунів шланги зазвичай виготовляють із поліолефінів, модифікованих каучуком, тоді як прокладки виготовляють із полімерного безазбестового матеріалу, полімерного матеріалу на основі етилен-пропілен-дієнового каучуку, бутадієн-нітрильного, фторкуачуку поліхлоропрену та силікону. Звичайними матеріалами ущільнювачів є поліуретан, матеріали на основі бутадієн-нітрильного та силіконового каучуків, первинний політетрафторетилен та ін. [98 , 99]. Більшість з цих матеріалів, що використовуються в дизельному двигуні, не стійкі до дії МЕЖК. При тривалому контакті з прокладками, ущільнювачами та на неадаптованих автомобілях МЕЖК розчиняє полімерні деталі двигуна (викликаючи їх набрякання та розтріскування) [100].

Через різний склад вихідної сировини для МЕЖК, відрізняється вплив на полімерні матеріали. На швидкість набрякання впливає ряд факторів, таких як концентрація МЕЖК у сумішевих паливах, вміст води, карбонової кислоти, температура та тривалість занурення, склад полімерного матеріалу [101].

Полімерний матеріал на основі бутадієн-нітрильного каучуку має високу стійкість до мінеральних олив і неполярних розчинників завдяки наявності в його структурі нітрильних груп. Його використовують в двигуні для виготовлення деталей, які постійно контактують з паливом [102]. Руйнування бутадієн-нітрильного каучуку відбувається різними шляхами, включаючи зміни в сітці поперечних зшивок, реакції з подвійними зв'язками полімерного матеріалу , а також пришвидшення процесу термічного окиснення каучуку у присутності технічного вуглецю[103,104, 105].

Співвідношення акрилонітрилу та бутадієну є основним фактором, що визначає фізичні властивості бутадієн-нітрильного каучуку. Бутадієн сприяє гнучкості при низьких температурах, в той час як акрилонітрил забезпечує хімічну стійкість, особливо до традиційних палив. Ця стійкість обумовлена відмінністю високополярної молекули акрилонітрилу із неполярною природою нафтового

палива. Акрилонітрнил має набагато більшу полярність, ніж бутадієн, тому їх співвідношення значно впливає на загальну розчинність полімерного матеріалу [96]. Збільшення вмісту акрилонітрилу від 20 до 50 % значно зменшує руйнування (набрякання) полімерного матеріалу в паливі [102]

Дослідження стійкості будь-яких полімерних матеріалів з ЕЖК та сумішевими паливами проводять спостерігаючи за змінами набрякання та механічних властивостей після статичного та/або динамічного занурення в різні типи середовищ при різних температурах [106,98].

В роботі [107] досліджено вплив сумішевого дизельного палива з добавкою метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) на такі характеристики поширених полімерних матеріалів, як: міцність при розтягуванні, подовження при розриві, твердість і набрякання. У полімерного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного каучуку, нейлону і поліпропілену високої щільності фіксувалися зміни фізичних властивостей, тоді як тефлон, Viton 401-C(кополімер із гексафторпропілену та вініліденфториду, а також хімікатів для отвердження) і Viton GFLT(продукт полімеризації мономеру фторованого вінілового ефіру у присутності пероксиду при низьких температурах) залишилися майже незмінними. Використання сумішевого палива з 10-20% добавкою ЕЖК не зменшує стійкість полімерного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного каучуку [99].

Ситуація ускладнюється тим, що при дослідженні впливу МЕЖК на полімерні матеріали можуть перебігати паралельно різні процеси: набрякання, розчинення, вилучення розчинних компонентів зі структури полімерного матеріалу , таких як пластифікатори, одночасні структурні зміни, зміна об’єму зі зміною маси, зміна міцності при розтягуванні, подовження при розриві, твердість [108]. Незалежно від таких факторів стійкість різних полімерних матеріалів у МЕЖК має певну роль .

В роботі [109] досліджували вплив сумішевого палива на характеристики полімерного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного каучуку. Було зроблено висновки, що дифузія МЕЖК зі збільшенням її концентрацій призводить до зниження механічних властивостей полімерних матеріалів і як наслідок до

затвердіння паливного шлангу, його раптового розтріскування та розливу нафтопродукту.

На даний момент прогнозування придатності різних видів полімерних матеріалів до використання в двигунах, які працюють на сумішевому паливі, ускладнене через недостатню вивченість основних процесів, які перебігають при взаємодії МЕЖК з конструкційними матеріалами, зокрема кінетики набрякання останніх.

Руйнування полімерних матеріалів може бути кількісно виражена у вигляді маси, обсягу, розмірів, межі міцності при розтягуванні, зміна міцності та твердості [18].

МЕЖК може викликати зміну механічних та фізичних властивостей полімерних матеріалів, зокрема зміна маси, об’єму, твердості, умовної міцності при розтягуванні. Зменшення умовної міцності при розтягуванні вказує на більшу втрату поперечних зв’язків між елементами полімеру під час контакту із сумішевим паливом. Відносно невелике розчинення компонентів полімерного матеріалу може призвести до незначного зниження міцності при розтягуванні, тоді як механічні характеристики погіршуються в більшій мірі [109].

Іммерсійний метод повного занурення є основним для дослідження руйнівного впливу МЕЖК на полімерні матеріали. Зразки полімерних матеріалів містяться в ємності з паливом за певної температури і витримується певний час (години, дні). Для наближення випробувань до реальних умов роботи дизельного під час експерименту періодично змінюють температури та оновлюють паливо у ємностях[110].

Дослідження, присвячені рунівному впливу на полімерні матеріали , показали, що більшість складів полімерних матеріалів, які демонструють гарну сумісність із дизельним паливом, зазнали руйнування під впливом МЕЖК [107, 109].

Більшість досліджень сумісності МЕЖК проводяться при кімнатній температурі (25 °C) [109], але у реальних умовах системи подачі палива дизельного двигуна температура палива значно змінюється від паливного бака до паливної

форсунки. З поглибленням досліджень почали детальніше звертати увагу на сумісність полімерних матеріалів з МЕЖК при різних температурах, але на даний момент існує мало досліджень щодо стійкості полімерних матеріалів при високих температурах [99, 111].

При підвищенні температури спостерігається прискорення набрякання через більшу швидкість дифузії МЕЖК в полімерний матеріал. Оскільки робоча температура палива в дизельному двигуні становить 80-100°C, можна очікувати високий ступінь руйнування полімерних матеріалів при використанні МЕЖК. Деградація полімерного матеріалу постійно збільшується до виходу з ладу через розрив чи поломку. Присутність води опосередковано впливає на руйнування полімерних матеріалів.

Ступінь руйнування полімерних матеріалів збільшується в ряді: нейлон, фторкаучук, силіконовий каучук і бутадієн-нітриловий каучук. Ця тенденція може пояснюватися різницею полярностей полімерного матеріалу та палива. Деградація та набухання полімерних матеріалів у МЕЖК відбувається через реакції між полімерними ланцюгами та поперечними зв'язками або з наповнювачем у матриці. Бутадієн-нітрильний каучук демонструє слабку полярність, оскільки дизельне паливо неполярне, велика різниця в полярності призводить до меншого руйнівного впливу та набрякання. Навпаки, оскільки молекули МЕЖК слабополярні, маленька різниця у полярності призводить до більшого ступеня руйнування. Що стосується фторкаучуку, велика різниця в полярності призводить до меншого набрякання [112].

У роботі [113] було доведено, що зміни маси, об'єму та механічних властивостей бутадієн-нітрильного каучуку зменшуються зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга та збільшуються зі збільшенням числа подвійних зв'язків у складних ефірах. Ключові фактори, які впливають на руйнування полімерних матеріалів, включають наявність розчиненого кисню, вологи, гліцеридів, ступінь ненасиченості молекул тощо [106].

Процеси руйнування є незворотними, включаючи зміни в полімерному матеріалі через втрату його хімічної структури. Полярність МЕЖК підвищує його

розчинність та полегшує проникнення та екстракцію. Вплив МЕЖК на полімерні матеріали відбувається двома шляхами: по-перше, через поглинання рідини полімерними матеріалами і, по-друге, через руйнування розчинних компонентів полімерних матеріалів у рідкому середовищі [108].

Вплив МЕЖК з бавовняної олії на натуральний каучук та поліхлоропреновий каучук призводить до значного збільшення об’єму матеріалу. Високий вміст наповнювача демонструє більш високу стійкість до набрякання [100].

Виходячи з результатів представлених у досліджені [49] можна зробити висновок, що фторвуглеці, тефлон, ацетол і вітрон практично не зазнають руйнування в середовищі МЕЖК. На бензо-оливо стійкі поліуретанові деталі, фторопласт, тефлон, бутадієн – нітрильний каучук та фторкаучук МЕЖК руйнівного впливу не виявляє [100].

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика об'єктів, методи їх аналізу

2.1.1. Характеристика та методи аналізу дизельного палива

Як базове паливо використовували дизельне паливо гідроочищене без присадок (ДП), як добавку - метилові естери жирних кислот нехарчової соняшникової та ріпакової олій. Фізико-хімічні характеристики дизельного палива та методики визначення показників наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні характеристики дизельного палива

Показник	Значення	Методика визначення
Густина за 20°С, кг/м^3	827	ДСТУ ГОСТ 31072:2006 [114]
Кінематична в'язкість за 20°С, мм^2/с	2,9	ДСТУ ГОСТ 33:2003 [115]
Цетанове число	51	ДСТУ 8735:2017 [116]
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	62	ДСТУ ISO 2719:2006[117]
Гранична температура фільтрації, °С	-8	ДСТУ EN 116:2012 [118]
Вміст сірки, ppm.	350	ГОСТ 19121-73 [119]
Груповий склад: Вміст алканів, % об. Вміст нафтенів, % об. Вміст аренів, % об.	 14 59 27	Метод n-d-M [120]

Для розрахунку групового складу дизельного палива за методом n-d-M визначено показник заломлення згідно ASTM D1218-02(2007) [121]. Середню молекулярну масу палива визначали кріоскопічним методом.

Суть кріоскопічного методу полягає у вимірюванні зниження температури кристалізації розчину досліджуваної речовини порівняно з розчинником у чистому вигляді із наступним обчисленням молекулярної маси речовини.

Як розчинник використали бензол, оскільки він є найдешевшим реактивом, здатним добре розчиняти вуглеводні.

Молекулярна маса розрахована за формулою:

$$M = \left(\frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t} \right), \qquad (2.1)$$

де К – кріоскопічна константа бензолу, 5,49 °С*кг/моль;

g – маса розчиненої досліджуваної речовини, г;

G – маса розчинника, г;

Δt – депресія температури утворення кристалів, °С.

2.1.2. Характеристика та методи аналізу метилових естерів жирних кислот

Приблизні хімічні формули основних компонентів та їх вміст у МЕЖК із соняшникової та ріпакової олій наведена на рис.2.1.

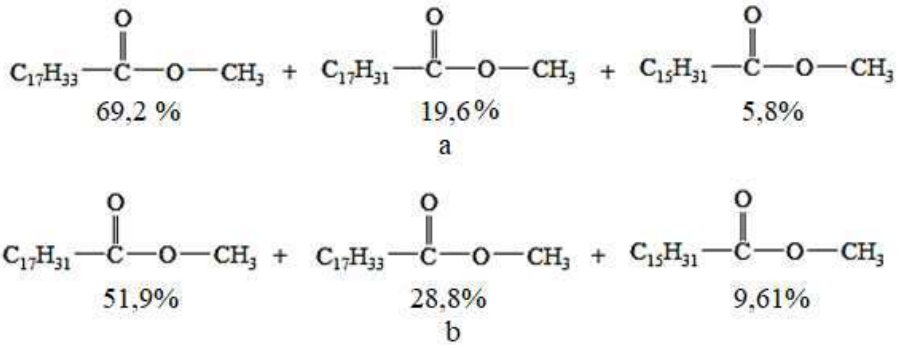


Рисунок 2.1 – Хімічні формули основних компонентів метилових естерів жирних кислот та їх вміст : а – соняшникова олія; b – ріпакова олія

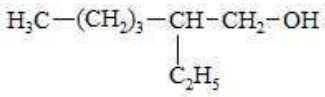
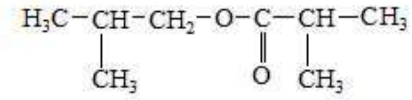
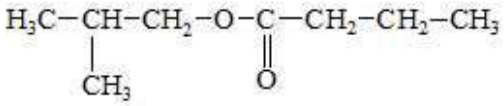
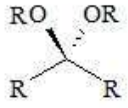
Фізико-хімічні показники МЕЖК із соняшникової олії – в’язкість, межі википання, густину, температуру застигання наведені в таблиці 2.2. Методики визначення фізико-хімічних показників аналогічні наведеним у таблиці 2.1.

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні показники МЕЖК соняшникової і ріпакової олії

Показник	Значення	
	МЕЖК з соняшникової олії	МЕЖК з ріпакової олії
Густина за 20°С, кг/м^3	899,0	887,5
Кінематична в'язкість за 20°С, мм^2/с	5,4	5,5
Цетанове число	53	51
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	154	183
Гранична температура фільтрації, °С	-1	-1
Вміст сірки, % мас.	0	0

Вміст основних компонентів КЗРБС визначений за допомогою газового хроматографа NeoCHROM ClassC та наведений в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Вміст основних компонентів КЗРБС

Компонент	Формула	Вміст, % мас.
Спирти C_8 в т.ч. 2-етилгексанол	- 	61,8 32,5
Ізобутилізобутират		21,2
н-бутилбутират		10,5
Ацеталі		4,8

2.1.3. Характеристика та методи аналізу полімерних деталей паливної системи

Для досліджень впливу МЕЖК на неметалеві деталі двигуна були використані наступні зразки:

– наповнений оливобензостійкий полімерний матеріал шифру 7-3825 на основі бутадієн-нітрильного каучуку з низьким вмістом акрилонітрилу (БНК-18);

– наповнений оливобензостійкий полімерний матеріал на основі бутадієн-нітрильного каучуку з середнім вмістом акрилонітрилу (БНК-26) виробництва ТОВ «Нові технології», м. Дніпро;

– наповнений оливобензостійкий полімерний матеріал на основі поліхлоропрену виробництва ТОВ «Нові технології», м. Дніпро;

– композиційний матеріал на основі литтєвого жорсткого поліуретану марки Neuthane 128S, виробництво фірми Notedome LTD (Великобританія), який одержували при взаємодії преполімеру PTMEG з вмістом 2,8% мас. ізоціанатних груп з отверджувачем CA6 при масовому співвідношенні компонентів 100:6,8 і отвердженні за режимом: 100 ^{o}C×16 год.;

– композиційний матеріал на основі жорсткої полісечовини марки EPAPROOF FPCS07 виробництва фірми EPAFLEX POLYURETNANES, Італія (двокомпонентна система: компонент А – ароматичні діізоціанати + компонент В – ди- і поліамини на основі аліфатичних олігомерних поліефірів з в'язкістю при 25°C 680 мПа·с), яку одержували при об'ємному змішувані компонентів 1:1 в установці Reactor A-XP1 фірми GRACO (США) при 70 °C з отвердженням при 20 ^{o}C×24 год.

Характеристику досліджених зразків полімерних матеріалів наведено в таблиці 2.4., хімічні формули полімерів представлені на рисунку 2.2.

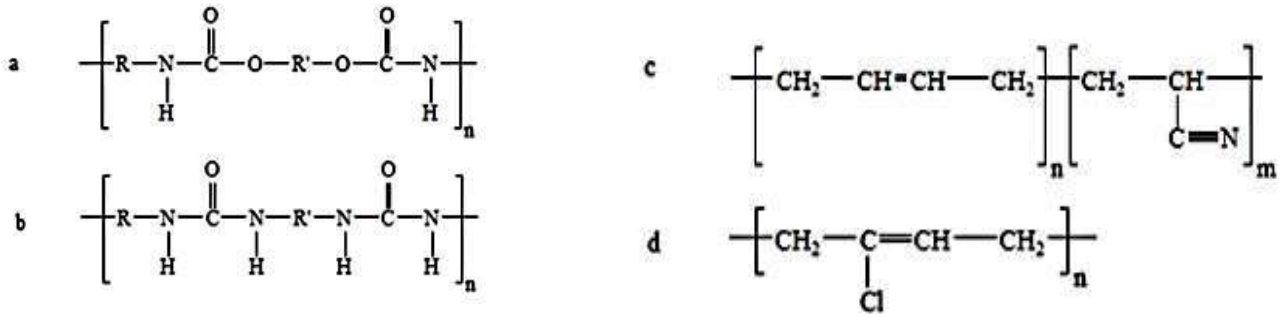


Рисунок 2.2 – Хімічні формули полімерів в полімерних матеріалах: a – поліуретан; b – полісечовина; c – БНК-18, БНК-26 ; d – поліхлоропрен

Таблиця 2.4 – Характеристика полімерних матеріалів

Зразок	Гума 7-3825 на основі БНК-18	Полі-уретан	Полі-сечовина	БНК-26	Полі-хлоро-прен	Метод визна-чення
Щільність, кг/м^3	1380	1120	1070	1400	1400	
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	9,96	35,6	26,3	12,9	13,8	ГОСТ 270-75 [122]
Відносне подовження на розрив, %	200	520	310	445	290	
Твердість за Шором А, ум.од.	70	82	95	70	67	ГОСТ 263-75[123]

2.2 Методики визначення мікробіологічного ураження палива

Існуючі якісні методики за допомогою індикаторів (нінгідрину, хлористого трифенілтетразолію, барвника Кумасі Ж-250 та методу Лоурі) дають тільки якісну оцінку, дозволяють визнчити факт наявності мікроорганізмів.

До основних методів оцінки мікробіологічного ураження моторного палива належать гравіметричний та мікробіологічний методи, які забезпечують базовий рівень точності при наявності видимого або активного забруднення.

Гравіметричний метод. Цей метод полягає у вилученні грибного міцелію з паливного середовища шляхом фільтрації під вакуумом. Отриману мікробну біомасу промивають, висушують до сталої маси й зважують з метою кількісної оцінки.

Метод забезпечує достатньо високу точність, проте ефективний лише у разі суттєвого мікробного ураження, коли забруднення є видимим неозброєним оком. У випадках початкових або прихованих форм зараження чутливість методу значно знижується.

У ході виконання роботи було удосконалено методику кількісного підрахунку колоній мікроорганізмів, що містяться в паливі, шляхом поєднання елементів існуючих аналітичних підходів.

Запропонована комбінована методика передбачає використання паперових фільтрів, такий підхід дозволяє значно підвищити точність мікроскопічного дослідження, мінімізуючи похибки, пов’язані з нерівномірним розподілом мікроорганізмів у паливній емульсії.

У подальшому фільтри зі зразками піддаються висіву у чашки Петрі на заздалегідь нанесене тверде поживне середовище. Така методика дає змогу ідентифікувати та підрахувати колонії життєздатних мікроорганізмів, здатних рости за певних умов температури та складу середовища. Метод можна застосовувати навіть за умови низьких концентрацій колоній, які неможливо зафіксувати традиційними гравіметричними методами.

Таким чином, удосконалена методика об'єднує переваги мікроскопічного аналізу з високою чутливістю культурального методу, забезпечуючи надійнішу оцінку ступеня забруднення зразків палива мікроорганізмами.

Визначення ступеня забруднення проводилося для зразків ДП та МЕЖК із соняшникової та ріпакової олій.

Реактиви, використані у дослідженні: етанол, пептон ферментативний, розчин глюкози 5%., агар мікробіологічний, цитрат натрію, сухі дріжджі, розчин соляної кислоти (1 моль/л), розчин Натрію гідроксиду 10%.

Використане лабораторне обладнання:

- скляні мірні циліндри об’ємом 100 мл, 400 мл, 1000 мл зі скляними кришками;
- скляні пляшки (ємність 1000 мл);
- стерильні піпетки на 1 мл та 2 мл з градуюванням 0,1 мл;
- одноразові стерильні пластикові наконечники;
- паперові фільтри «Синя стрічка» з розміром пор 3–5 мкм;
- лабораторні щіпці з тупими наконечниками;
- термостат, здатний підтримувати температуру 25 °C ± 2 °C;
- сушильна шафа (температура стерилізації 180 °C ± 5 °C);
- спиртовий пальник;
- мікроскоп “Біолам” С-11;
- скляні шпателі;
- алюмінієва фольга, стерильна вата;
- паперові стікери та маркер для маркування;
- пергаментний папір.

Етапи експерименту:

1. Базові приготування, стерилізація обладнання та матеріалів.
2. Визначення ступеня біологічного забруднення.
3. Оцінка впливу біоцидної присадки.

2.2.1 Базові приготування та стерилізація

На початковому етапі експерименту здійснювалося попереднє обстеження палива. Після витримування зразків протягом 1 години проводився візуальний огляд на наявність домішок води та твердих частинок. У разі виявлення сторонніх включень паливо піддавали очищенню та зневодненню. Після цього проводилося ретельне перемішування зразків для забезпечення рівномірного розподілу мікроорганізмів у середовищі.

Підготовка лабораторного інструментарію здійснювалась відповідно до загальноприйнятих методик термічної та хімічної стерилізації. Скляний лабораторний посуд (циліндри, пляшки, піпетки тощо) загортали в пергаментний папір, для закриття отворів піпеток використано ватяні пробки. Паперові фільтри загорталися індивідуальні пергаментні конверти. Упаковані компоненти піддавалися прожарюванню в сушильній шафі за температури 180±5 °C. Для забезпечення повної стерилізації час прожарювання становив 2 години. Металеве приладдя (щіпці, шпателі тощо) стерилізували шляхом занурення повного занурення робочих частин в склянку з етиловим спиртом. Перед використанням інструменти обробляли полум’ям спиртового пальника для забезпечення стерильності.

2.2.2 Визначення мікробіологічного забруднення

2.2.2.1 Приготування середовища

Для культивування мікроорганізмів було використано середовище, яке готували шляхом суспендування 60 г сухої поживної суміші, яка складається із глюкози, агару та пептону у 1 літрі дистильованої води. Отриману суспензію нагрівали до утворення однорідної прозорої рідини.

Середовище піддавали розплавленню за температури 70°C, що дозволяло знищтит всі вегетативні клітини мікроорганізмів, після чого розливали у заздалегідь стерилізовані чашки Петрі, де воно застигало при кімнатній температурі. Після повного тверднення проводили контроль значення pH за допомогою pH-метра. Найбільш сприятливим для зростання більшості видів

мікроорганізмів вважався діапазон pH=5,4±0,2. У разі відхилення від цього діапазону значення pH коригували шляхом додавання 1 М розчину соляної кислоти або 10% розчину NaOH до досягнення необхідного рівня. Для пригнічення проростання спор цикл нагріву та охолодження повторювали тричі з інтервалом в одну добу [124].

Після останнього нагрівання на поверхню середовища стерильними щипцями встановлювали попередньо прожарений фільтр «синя стрічка». Це дозволило компенсувати ліофобність поверхні агару по відношенню до палива, яка, в свою чергу, могла спричинити нерівномірний розподіл клітин мікроорганізмів на поверхні середовища та зменшити точність методу,

Для запобігання утворенню конденсату на поверхні живильного середовища, чашки залишали відкритими до повного застигання та випаровування води. Далі чашки витримували протягом трьох діб за температури 25°C±2°C у перевернутому положенні. Це забезпечувало перевірку стерильності середовища — у разі появи мікрофлори чашка вважалася непридатною до подальшого використання. Для ідентифікації дослідних зразків кожна чашка піддавалася маркуванню.

2.2.2.2 Інкубація мікроорганізмів

Для висіву мікроорганізмів на тверде живильне середовище використовували попередньо перемішане паливо, з якого відбирали відомий об’єм за допомогою стерильної піпетки. Відібраний зразок наносили на фільтр, розташований в агаризованому середовищі, після чого розподіляли стерильним скляним шпателем для досягнення рівномірного шару. Розподіл здійснювали рухами по колу по поверхні агару, із постійним обертанням чашки — це забезпечувало максимально рівномірне нанесення зразка та сприяло точнішому обліку колоній у подальшому.

Використані інструменти перед кожним використанням стерилізуцвали шляхом занурення в етиловий спирт, із наступним прожарюванням в полум’ї спиртового пальника. Аналогічна процедура виконувалася після завершення кожної операції з інструментом для забезпечення повної стерильності.

Чашки Петрі, на які було здійснено висів, витримували у термостаті за температури 25°C±2°C протягом 7 діб. З метою уникнення повторного забруднення середовища грибковими спорами з повітря, чашки зберігалися закритими, що забезпечувало додатковий захист від контамінації під час інкубації.

2.2.2.3 Підрахунок кількості колоній утворюючих елементів

Протягом усього інкубаційного періоду, а також після його завершення, здійснювався візуальний підрахунок кількості колоній мікроорганізмів кожного класу (бактерій та грибів), що виросли на живильному середовищі. На основі отриманих даних визначали кількість життєздатних клітин у заданому об’ємі вихідного зразка палива.

- Бактеріологічне забруднення оцінювалося через 48 годин інкубації.
- Мікологічне забруднення — через 7 діб інкубації за температури 25 °C ± 2 °C.

Підрахунок кількості колонієутворюючих елементів (КУЕ) проводили вручну. Для цього чашку Петрі розміщували на світлому фоні, після чого неозброєним оком рахували всі видимі колонії, відзначаючи кожну по мірі обліку маркером на нижній частині чашки, аби уникнути повторного підрахунку (особливо у випадках зростання колонії у розмірах).

Для визначення кількості життєздатних мікроорганізмів у 1 літрі вихідної суспензії, використовували результати паралельних висівів, підсумовували кількість колоній та обчислювали середнє арифметичне значення за наступною формулою [125]:

$$M = \frac{a*1000}{V} . \quad (2.2)$$

де а – середня кількість колоній в чашках,

V – об’єм палива, нанесений на агар, мл.

Для підвищення точності визначення кількості КУЕ за результат бралося середнє значення із трьох паралельних дослідів. Точність методики залежить від кількості колоній, що утворюються на чашці з щільним живильним середовищем. Точність можна вказувати за допомогою 95% довірчого інтервалу. Ці межі

визначають діапазон, в якому, з ймовірністю 95%, знаходиться кількість колоній. Розподіл організмів у зразку палива є випадковим та відповідає серії Пуассона.

2.2.2.4 Ідентифікація та морфологічна характеристика мікроорганізмів

Рід і представник бактеріальних ізолятів визначався оцінкою морфологічно-культуральних характеристик (забарвлення за Грамом, форма і розмір клітин, рельєф). Для визначення морфологічних особливостей та приготування препаратів зразки культивували на щільних живильних середовищах.

Для різних класів мікроорганізмів використовувалися спеціальні поживні середовища. Сабуро агар з глюкозою – для визначення одноклітинних та міцеляльних грибів. Агар Чапека-Докса з глюкозою використовувся для культивування грибів та дріжджів. Особливістю даного поживного середовища є повільний рост мікроорганізмів, завдяки чому зручно спостерігати за процесом розвитку культури, та ізолювати окремі колонії.

Для попередньої класифікації та виявлення характерних форм росту колоній мікроорганізмів чашки Петрі після завершення інкубаційного періоду оглядали візуально за допомогою лупи. Надалі чашки перевертали догори дном і оглядали під мікроскопом при невеликому збільшенні та звуженій діафрагмі для покращення контрастності.

Опис колоній здійснювали з використанням кольорової шкали, фіксуючи:

- пігментацію колоній та зміну кольору навколишнього агару;
- морфологічні ознаки — форму, край, підняття, прозорість, блиск;
- розміри колоній, а також специфічні особливості, притаманні певним родам бактерій чи грибів.[126].

Для мікроскопічної ідентифікації мікроорганізмів за допомогою стерильного шпателя або бактеріологічної петлі відбирали невелику кількість біоматеріалу з найбільшої характерної колонії та рівномірно розподіляли по стерильному предметному склу. Отримані мазки фіксували шляхом обережного проведення предметного скла над полум’ям спиртового пальника, що забезпечувало знищення вегетативних форм без руйнування клітинної структури. Далі мазки досліджували

за загальноприйнятими методиками імімерсійного мікроскопування із застосуванням об’єктива з імерсійною оливою.

Грам-позитивних і Грам-негативних бактерій застосовували метод фарбування за Грамом. Методика передбачає використання двох фарбників — основного та додаткового. У результаті фарбування Грам-позитивні бактерії набували фіолетового кольору внаслідок утримання основного кристалвіолетового барвника в товстому шарі пептидоглікану; Грам-негативні бактерії набували червоного або рожевого кольору внаслідок знебарвлення при обробці спиртом і повторного зафарбування додатковим барвником (сафраніном) [127].

Гриби (плісняві та дріжджі) були ідентифіковані на основі морфологічних характеристик їх колоній, а також особливостей будови міцелію, помітних підмікроскопом. Для цього використовували методику посівного культивування на щільному агаризованому середовищі та подальше мікроскопічне дослідження, яке включало опис таких характеристик: розмір та форма колоній, колір і пігментація, структура (гладенька, зморшкувата, пушиста тощо), рельєф та край колонії. Оцінку рельєфу поверхні та контурів колоній проводили за допомогою лупи. Колонії, які відрізнялися хоча б однією морфологічною ознакою, класифікували як представників різних типів. Для підтвердження родової та видового належності грибів використовували мікологічний атлас [128].

Після 48 годин інкубації за температури 25 °C спостерігався ріст грибкових колоній діаметром 1–5 мм, що дозволяло провести первинне типування ізольованих культур. Оскільки кожен вид мікроорганізмів формує характерну колоніальну морфологію, саме кількість морфологічно відмінних типів колоній дозволяла оцінити рівень мікробіологічного різноманіття у досліджуваних зразках палива.

2.2.3 Вплив біоцидної присадки на ступень біологічного забруднення

Оцінку ефективності розробленої біоцидної присадки до палива здійснювали методом культивування мікроорганізмів на щільному живильному середовищі з використанням стерильного фільтрувального паперу як носія зразків. Попередньо

нарізаний на рівні смужки папір піддавали стерилізації в сушильній шафі за температури 180 °С. Час стерилізації тсановив 2 години.

У дослідженні використовували такі види палива: МЕЖК, виготовлені із соняшникової та ріпакової олій, а також ДП.

Для кожного виду палива готували дослідні зразки з різною концентрацією біоцидної присадки: 1%, 3%, 5%, 7% та 10%. Контрольним варіантом слугувало паливо без присадки.

Паливо попередньо перемішували, після чого брали краплю та рівномірно наносили на стерильну смужку фільтрувального паперу за допомогою стерильного шпателя. Смужки із зразками поміщали в чашки Петрі та інкубували мікроорганізми протягом 7 діб за температури 25°С±2°С в захищеному від сонця місці. Кожен дослід проводили у трьох повтореннях для забезпечення статистичної достовірності та відтворюваності результатів.

Упродовж інкубаційного періоду, а також по його завершенню здійснювали візуальну оцінку ступеня мікробіологічного ураження з метою аналізу швидкості росту колоній, ступенья покриття поверхні колоніями, щільності і морфологічних характеристик росту.

Після семиденної інкубації робили висновки щодо ефективності дії біоцидної присадки для кожного типу палива та концентрації.

Крім того, для оцінки довготривалої стійкості до мікробіологічного ураження, дослідні зразки палива зберігали протягом трьох місяців у стандартних умовах. Після цього проводили аналіз прозорості зразків та перевіряли наявність осаду, що також виступали як непрямі критерії ефективності біоцидного захисту.

Статистична обробка результатів експериментів з визначення ступення мікробіологічного зубруднення сумішевих палив та розробка чисельного методу визначення мінімально необхідної клонцентрації біоциду проводилася методом регресійного аналізу за допомогою пакету STATISTICA 10.0[129].

2.3 Методики оцінювання впливу на полімерні матеріали

Оцінювання впливу сумішевих палив на полімерні матеріали щодо збільшення об’єму, зміни маси та міцності матеріалів після контакту з паливом здійснювали відповідно до ДСТУ ISO 1817:2019 [130].

2.3.1 Міцність при розтягуванні

Проводилося визначення впливу сумішевого дизельного паливо з добавкою 30% МЕЖК з соняшникової олії на зміну умовної міцності при розтягуванні полімерних матеріалів протягом 10 та 30 діб В роботі використовувалися полімерні матеріали на основі: поліуретану, полісечовини, БНК-26 та поліхлорпрену. Для випробування було виготовлено зразки полімерних матеріалів у формі двосторонніх лопаток. Підготовлені зразки витримувалися в ємностях з паливом за температури 25 ºС.

Було досліджено вплив вихідної сировини МЕЖК на ступінь набрякання полімерного матеріалу . В роботі використовувалися наступні дослідні зразки: дизельне паливо (ДП), МЕЖК з соняшникової олії (МЕЖК-1), МЕЖК з ріпакової олії (МЕЖК-2) та сумішеві палива з 15% добавкою даних МЕЖК

Було проведено дослідження впливу МЕЖК та сумішевих палив на зміну умовної міцності при розтягуванні полімерного матеріалу. Для проведення досліджень використовувався оливобензостійкий полімерний матеріал на основі бутадієн-нітрильного каучуку.

Для випробування на міцність було виготовлено зразки полімерних матеріалів у формі двосторонніх лопаток. Підготовлені зразки витримувалися в пробірках з паливами за температури 25ºС протягом 10 днів. Проводилося 5 паралельних випробувань та визначалося середнє значення.

2.3.2 Набрякання

Визначали стійкість полімерних матеріалів в ненапруженому стані до дії рідких агресивних середовищ, до яких відносяться палива, що містять додатково метилові естери жирних кислот. Для визначення зміни маси зразки дослідних

полімерних матеріалів були виготовлені з вулканізованих пластин товщиною 2,0 мм та мали площу 4,0 см^2. Наважки зразків виконували на торсіонних вагах з точністю виміру 1 мг (ISO 1817- 2016).

Для випробувань були підготовлені зразки полімерних матеріалів у вигляді квадратів з довжиною сторони 20 мм і товщиною 2±0,2 мм, на кожному зразку була проставлена ідентифікаційна мітка. Підготовлені зразки поміщали в герметичні стакани (для запобігання потрапляння повітря), які були наповнені сумішевим паливом та витримували протягом 30 діб за температур 25 та 120±2°С.

Через кожні 12-24 години зразки полімерних матеріалів виймали з палива, швидко видаляли надлишок палива з поверхні за допомогою беззольного паперового фільтра, одразу після зважували на аналітичних вагах ANG-200C з точністю до 0,0002 г та повертали в герметичні стакани для подальшого дослідження.

Ступінь набрякання оцінювали за формулою [100]:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \qquad (2.3)$$

де α – ступінь набрякання, % мас.;

m_1– початкова маса зразка, г;

m_2– маса зразка після набрякання, г.

Дослідження проводили за температури 25 та 120 ºС, яка стабілізувалась термостатом. Високе значення температури та тривалість дослідження обумовлені необхідністю визначення поведінки полімерних матеріалів при контакті з сумішевим паливом за умов, жорсткіших за звичайні умови роботи двигуна (вихід з ладу системи охолодження тощо).

Процес набрякання [131]полімерних матеріалів, який з позиції формальної кінетики відповідає першому порядку реакції, добре описується наступним рівнянням:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot (\alpha_{max} - \alpha_\tau) \qquad (2.4)$$

де $\frac{dx}{d\tau}$ – швидкість набрякання, год.$^{-1}$;

k – константа швидкості процесу, год.$^{-1}$;

α_{max} – ступінь набрякання полімерного матеріалу в кінці експерименту, %;

α_{τ} – ступінь набрякання полімерного матеріалу в даний період часу, %.

Спираючись на рівняння (2.4), знаходили константу шивдкості за наступним рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau}\ln\left(\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max}-\alpha_{\tau}}\right) \quad (2.5)$$

де τ – тривалість процесу, год.

Для характеристики швидкості реакцій першого порядку поряд з константою швидкості користувались додатковою величиною - періодом напівперетворення. Ця величина відповідає співвідношенню $\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max}-\alpha_{\tau}} = 2$, отже, відповідно до рівняння (2.5) отримуємо:

$$\tau_{1/2} = \frac{ln\,2}{k} \quad (2.6)$$

Формула (2.6) дозволяє визначити час, за який полімерний матеріал набрякає на 50% від максимально можливого ступеня.

Для прогнозування швидкості набрякання полімерних матеріалів за будь-якої температури була застосована кінетична модель, заснована на рівняні Арреніуса [132]:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (2.7)$$

де А – передекспоненційний множник;

Е – енергія активації процесу, Дж/моль;

R – універсальна газова стала, Дж/(моль*К);

Т – температура, К.

Енергію активації Е визначали за результатами двох серій дослідів за різної температури з застосуванням наступного рівняння [133]:

$$E = \frac{-R \cdot (\ln k_2 - \ln k_1)}{T_1^{-1} - T_2^{-1}}, \quad (2.8)$$

де k_2 та k_1 – константи швидкості процесу набрякання, год.$^{-1}$, за температури T_2 та T_1, відповідно 120 та 25°С (393 та 298К).

РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ СУМІШЕВОГО ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

3.1 Результати визначення ступеня мікробіологічного забруднення

Ступінь мікробіологічного забруднення було визначено для зразків МЕЖК, виготовлених із соняшникової та ріпакової олії, а також для зразків мінерального ДП.

Для кожного типу палива проводили три паралельні посіви зразків на щільне живильне середовище, використовуючи різні об’єми: 0,15 мл, 0,20 мл та 0,24 мл відповідно. Вибір таких об’ємів здійснювався експериментально шляхом попередньої серії посівів, що дозволило визначити оптимальний діапазон інокуляції, при якому колонії добре розрізняються, не зливаються між собою і можуть бути точно підраховані.

Цей підхід дав змогу уникнути надмірного або недостатнього засіву чашок Петрі, що особливо важливо для коректного визначення КУЕ та подальшого розрахунку ступеня забруднення з високою точністю. В розрахунках враховували лише ті чашки Петрі, які містили не менше 20 та не більше 300 колоній мікроорганізмів. Верхня межа обумовлена можливістю розрізняти неозброєним оком окремі колонії.

Результати дослідження ступеня бактеріологічного та мікологічного ураження кожного зразка палива представлені на рисунках 3.1 та 3.2.

З результатів, наведених на рисунках, видно, що ДП та МЕЖК на основі соняшникової олії характеризуються середнім ступенем забруднення грибковими спорами та сильне забруднення бактеріями. Водночас, МЕЖК на основі ріпакової олії характеризуються сильним забрудненням бактеріями та спорами грибів.

Слід зазначити, що загальноприйнятих меж щодо величини мікробіологічного забруднення моторних палив не існує. Кількість КУЕ залежить від низки чинників, але є орієнтовні межі помірного і сильного мікробіологічного забруднення. Помірне забруднення від 4000 до 20 000 КУЕ/л, сильне забруднення більше 20 000

КУЕ/л. Дані межі призначені для завчасної вказівки те що, що у паливі відбувається ріст мікроорганізмів.

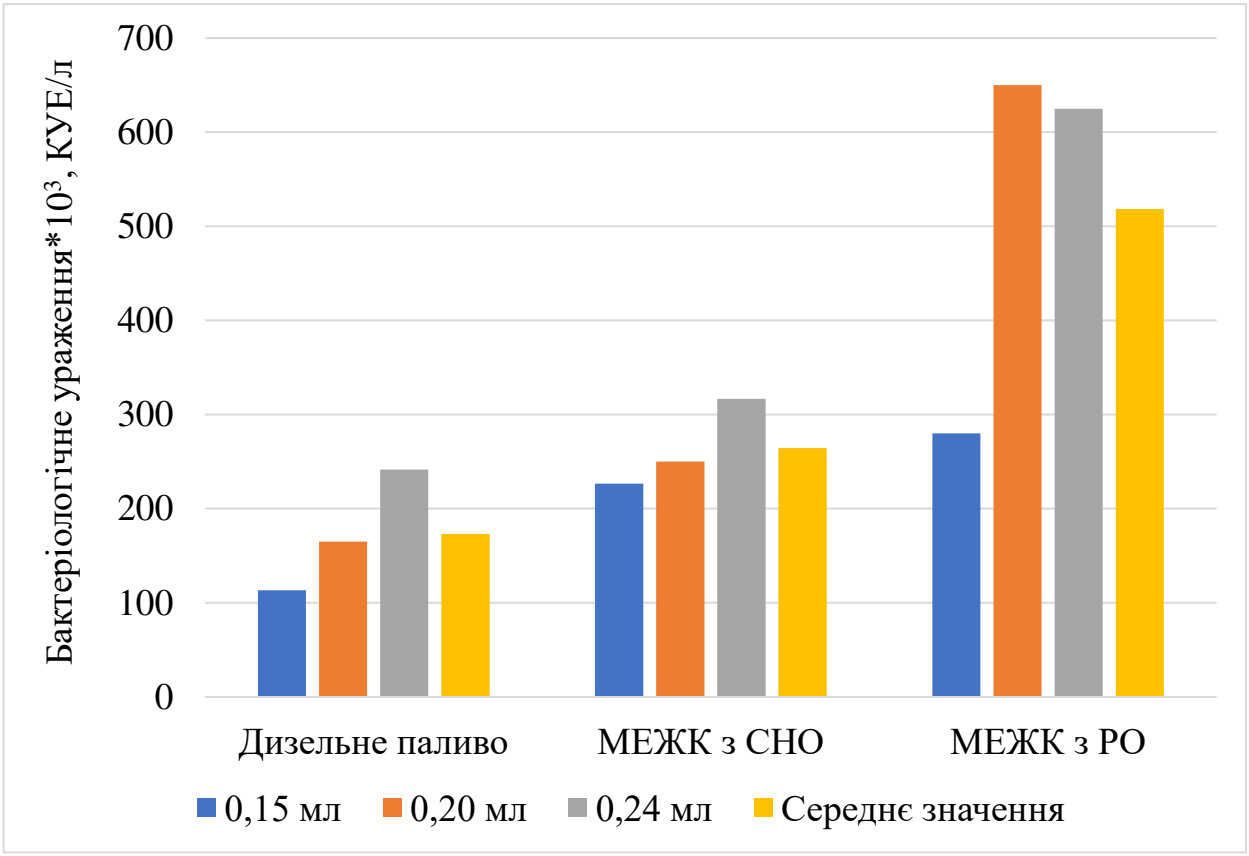


Рисунок 3.1 – Ступінь забруднення бактеріями різних видів палива

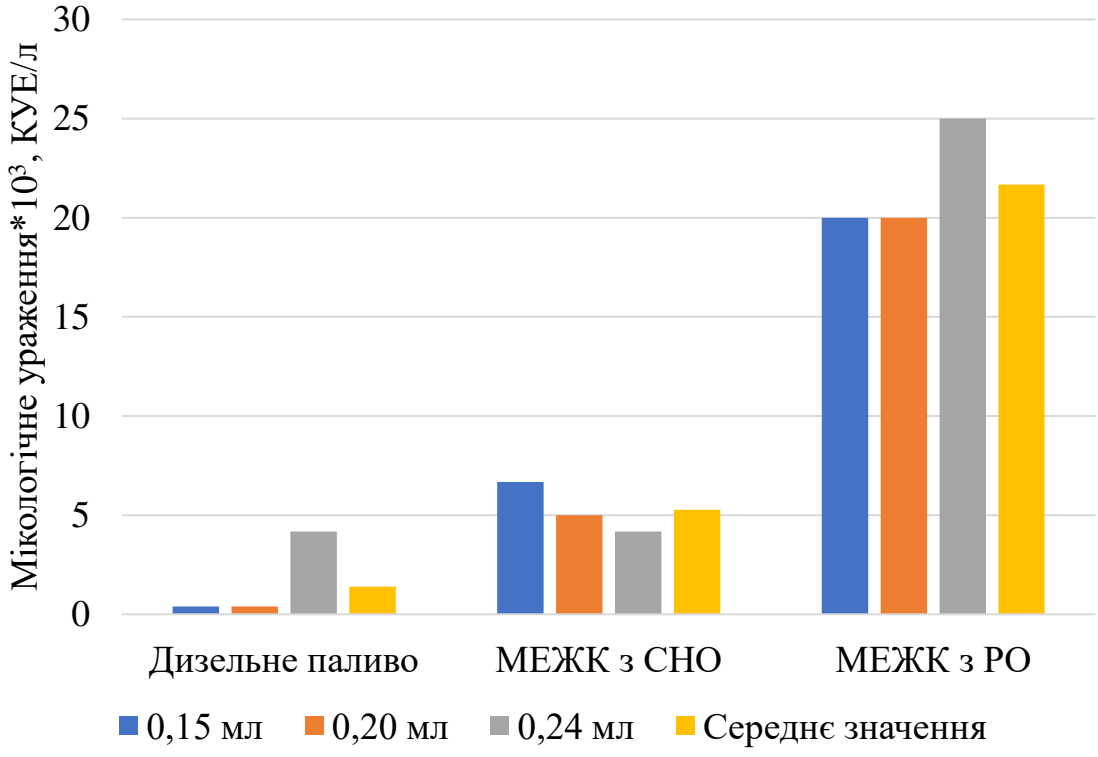


Рисунок 3.2 – Ступінь мікологічного забруднення різних видів палива

Як правило, для того, щоб почалися експлуатаційні проблеми або був негативний вплив на придатність палива для використання, потрібні вищі рівні забруднення, але при використанні МЕЖК дані проблеми стоять гостро і можуть викликати серйозні проблеми.

3.2 Результати ідентифікації ізолятів мікроорганізмів

Фотознімки відображають динаміку розвитку мікроорганізмів в зразках палива протягом інкубаційного періоду наведені на рисунках 3.3.-3.5.

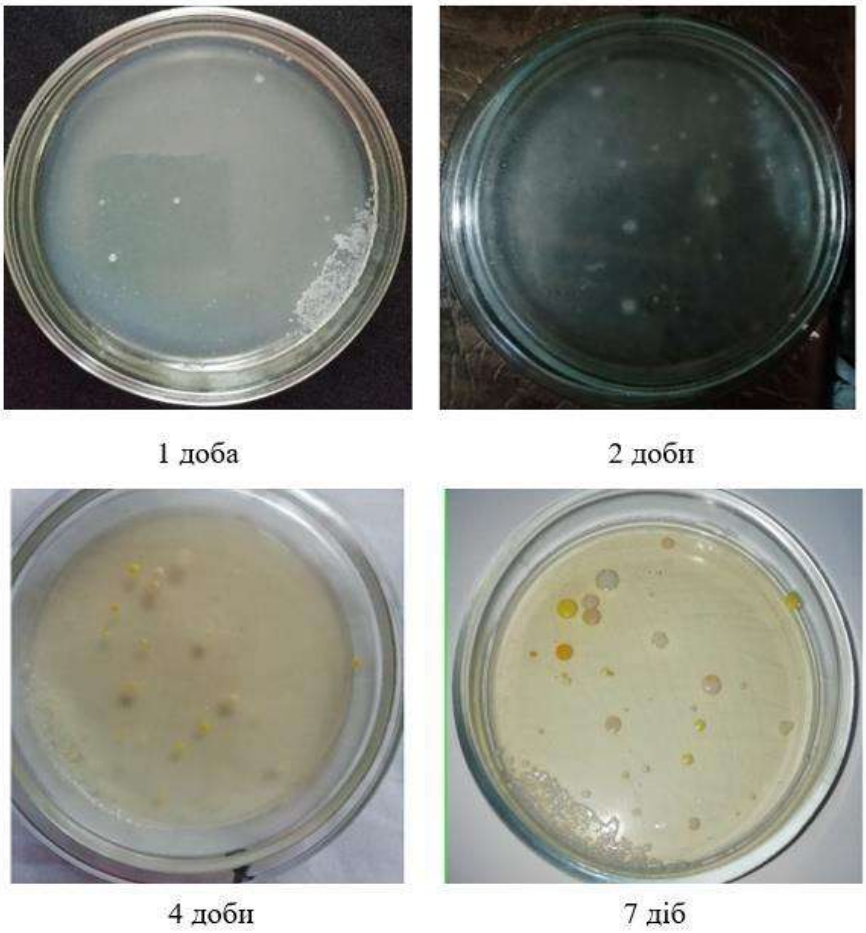


Рисунок 3.3 – Зміна ступеня мікробіологічного забруднення ДП в реальному часі

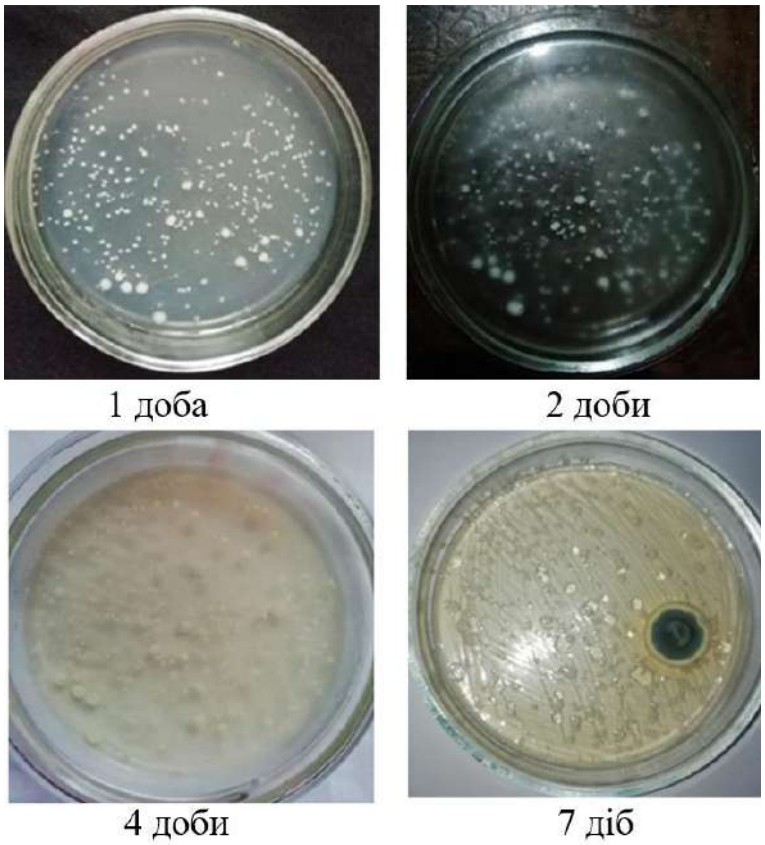


Рисунок 3.4 – Зміна ступеня мікробіологічного забруднення МЕЖК із СНО в реальному часі

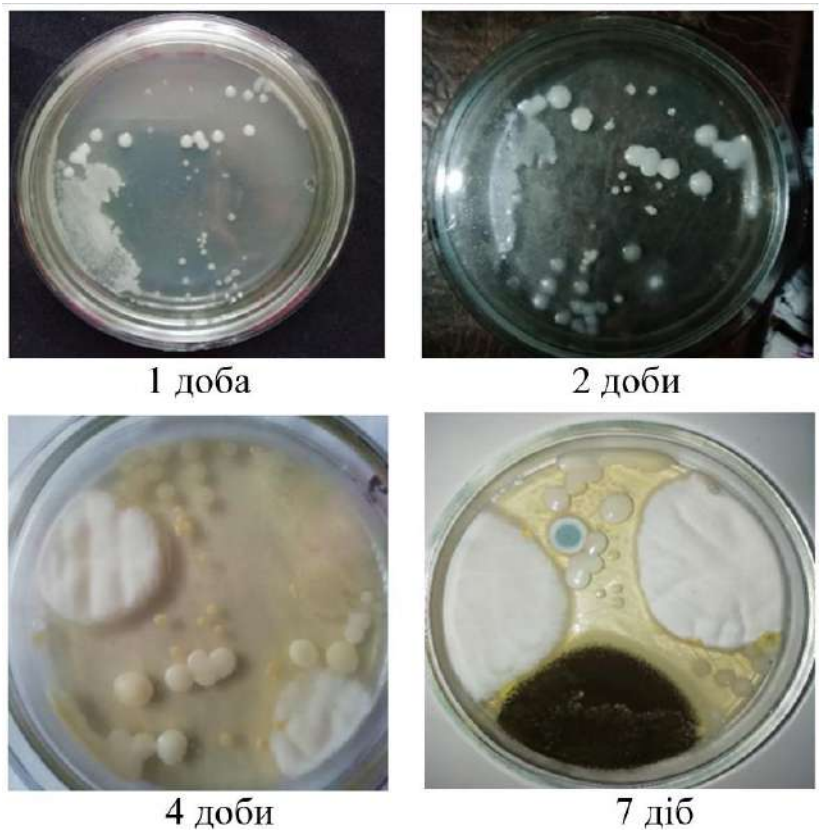


Рисунок 3.5 – Зміна ступеня мікробіологічного забруднення МЕЖК із РО в реальному часі

Фотознімки зовнішнього вигляду ізольованих бактеріальних культур, виявлених у різних зразках палива, наведено на рисунку 3.6, а їх морфологічна характеристика узагальнена у таблиці 3.1.

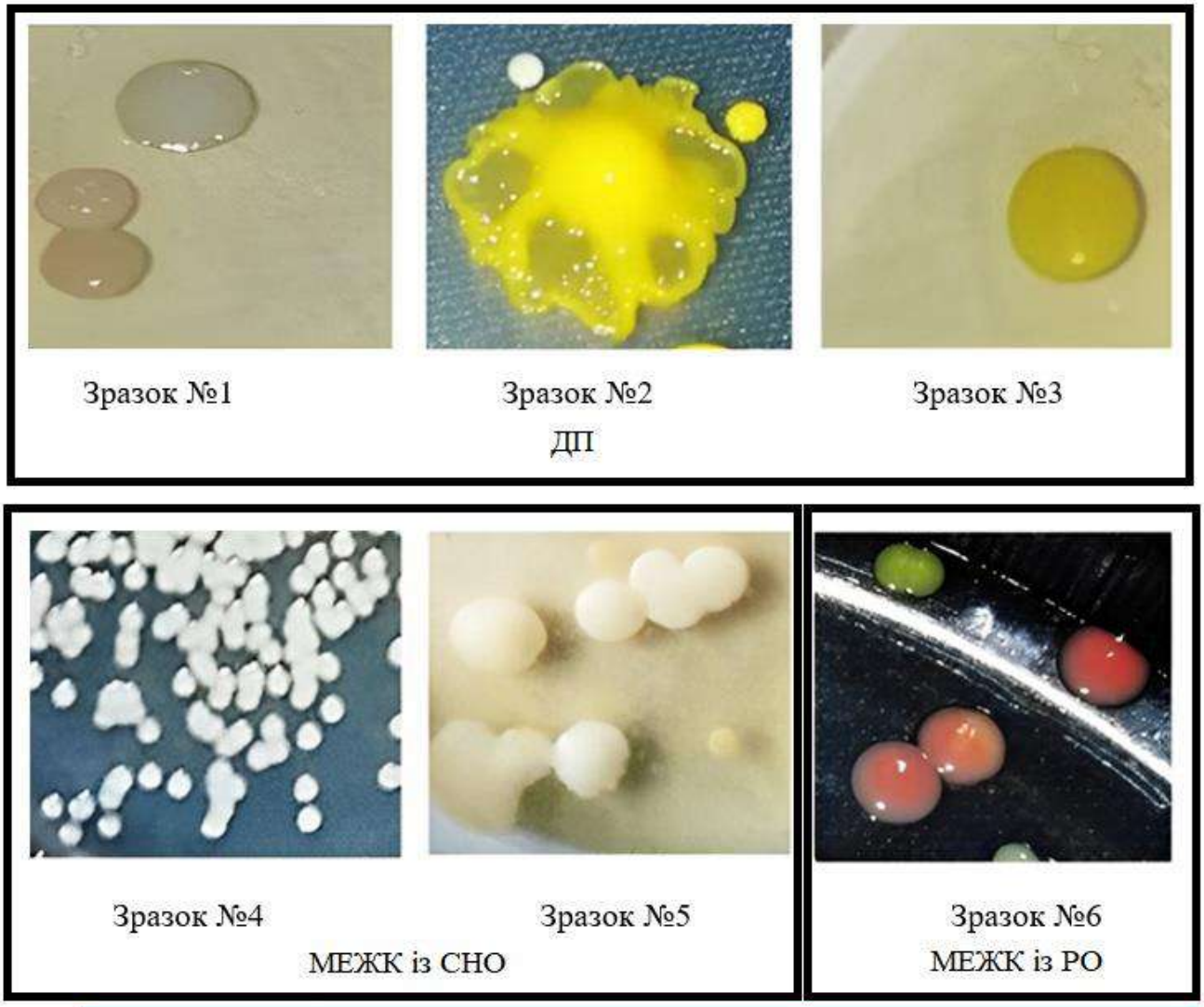


Рисунок 3.6 – Зовнішній вигляд бактеріальних ізолятів, виділених з різних видів палива

Бактерії роду Pseudomonas здатні розкладати вуглеводі для вуглецю необхідного для їх життєдіяльності. До основних культуральних та морфологічних особливостей даного роду відносяться: округла форма, блідий колір та випукла поверхня.

Таблиця 3.1 – Опис морфології бактеріальних ізолятів

№	Форма колонії	Розмір колонії	Поверхня колонії	Забарвлення	Рід та представник
1	Округла	Маленькі (1-2мм)	Горбиста	Світло-рожева	Pseudomonas chlororaphis
2	Нерегу-лярна	Великі (4-6 мм)	Горбиста з піднятим центром	Лимонна	Pseudomonas Putida
3	Округла	Маленькі	З піднятим центром	Лимонна	Micrococcus luteus
4	Округла	Маленькі	Пласка	Прозора, каламутна	Alcaligenaceae
5	Округла	Великі	Куполоподібна	Кремова	Klebsiella aerogenes
6	Округла	Середні (2-4 мм)	Опукла	Червонувато-рожева	Serratia marcescens

Аналіз рисунку 3.6 свідчить про те, що у всіх досліджуваних зразках наявні бактерій роду Pseudomonas. Ці мікроорганізми не чинять суттєвого впливу на основні експлуатаційні показники ДП, зокрема не викликають значного погіршення його фізико-хімічних параметрів у короткостроковій перспективі.

Рисунок 3.7 ілюструє зовнішній вигляд усіх грибкових ізолятів, ідентифікованих у процесі дослідження, а їх морфологічні характеристики систематизовано в таблиці 3.2.

У процесі дослідження відзначено різноманітне забарвлення колоній грибів, що у більшості випадків було видоспецифічним і стало додатковою ознакою для ідентифікації. Відповідні дані узагальнено в таблиці 3.2.

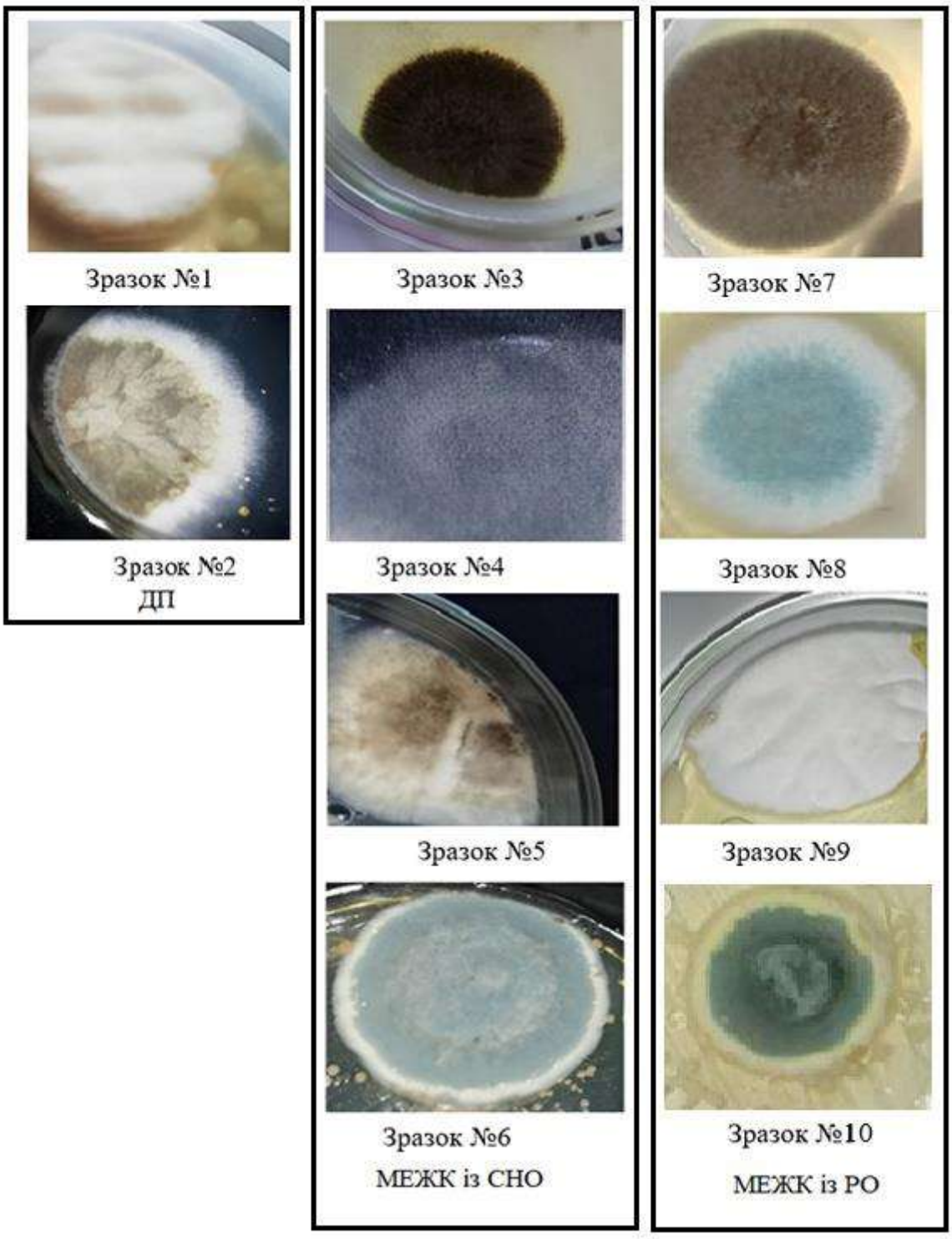


Рисунок 3.7 – Зовнішній вигляд грибкових ізолятів, виділених з різних видів палива

Таблиця 3.2 – Опис морфології грибних ізолятів

№	Поверхня колонії	Забарвлення	Форма країв	Рід та представник
1, 9	Сітчата, горбиста	Білувате	Нечіткий	Aspergíllus candidus
2, 5	Хвиляста, з опуклим центром	Світло жовтие з коричневими вкрапленнями та білим обідком	Хвилястий	Aspergillus baeticus
3, 7	З піднятим центром, хвилястість від центру	Чорне с напівпрозорим білий краєм	Рівний	Aspergillus niger
4	Неодно-значна	Напівпрозоре, темно-сіре	Хвилястий	Rhizopus sp
6, 10	З підняттям у центрі	Темно-зелене зі світлим краєм	Хвилястий	Cladosporium Resinae
8	Шорстка	Сіро-блакитне з білим обідком	Рівний	Penicillium commúne

Було встановлено, що деякі представники пліснявих грибів виявлялися одинично у певних зразках палива, водночас, інші види мікроміцетів виявлялися у двох і більше зразках, що може свідчити про їх вищу адаптивність до паливного середовища або ширший спектр деструктивної активності.

Зокрема у зразках МЕЖК з соняшникової олії та МЕЖК з ріпакової олії було виявлено гриб Cladosporium resinae. У МЕЖК з ріпаку також ідентифіковано представників роду Aspergillus.

Ці роди грибів відомі своєю високою деструктивною здатністю, оскільки спричиняють біодеградацію палива, а також пошкодження конструкційних матеріалів паливної системи й елементів двигуна внаслідок утворення кислот, слизових плівок та біомаси.

Особливо важливо підкреслити, що гриби роду Aspergillus не лише руйнують технічні системи, а й можуть бути патогенними для людини, викликаючи алергічні реакції, що робить їх присутність у паливних системах потенційно небезпечною не тільки для техніки, але й для обслуговуючого персоналу.

3.3 Результати визначення впливу додавання біоцидної присадки

Раніше проведені дослідження з використанням КЗРБС в якості низькотемпературного компонента [134] показали, що його додавання до ДП у кількості (0,01-0,1% об.) не погіршує основні експлуатаційні показники останнього. Виходячи із цього, наступним етапом дослідження стала перевірка біоцидної ефективності КЗРБС.

На рисунку 3.8 представлено зразки пального після тривалого зберігання у чистому вигляді та із додаванням КЗРБС. Ступінь мікробіологічного забруднення різних видів пального з додаванням різної кількості КЗРБС після 7 діб інкубаційного періоду наведено на рисунках 3.9–3.11. Смужки №№ I, II, III, IV, V відповідають зразкам, що містять КЗРБС у концентраціях 1, 3, 5, 7 та 10% об. відповідно.

Рисунок 3.8 – Зразок МЕЖК після тривалого зберігання: без додавання КЗРБС (ліворуч) та з його додаванням (праворуч).

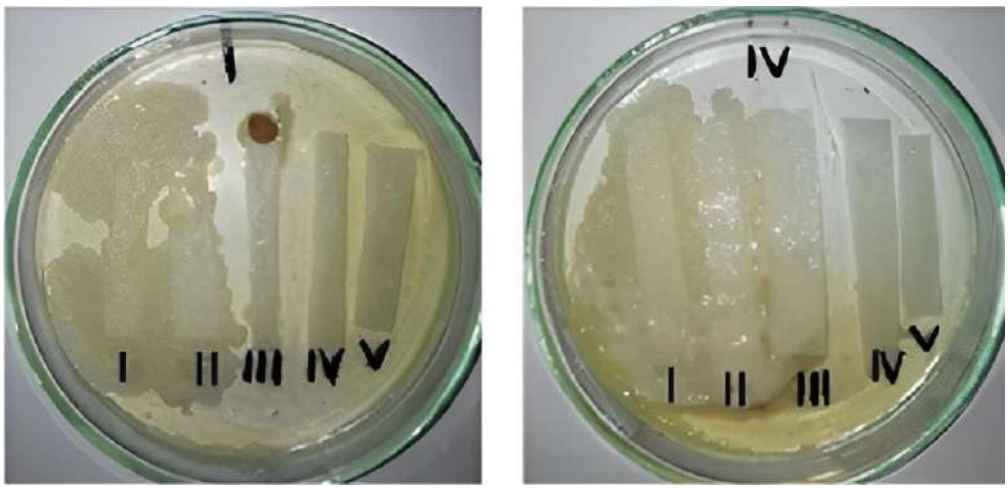


Рисунок 3.9 – Вплив КЗРБС на мікробіологічне забруднення МЕЖК із СНО.

Рисунок 3.10 – Вплив КЗРБС на мікробіологічне забруднення МЕЖК із РО.

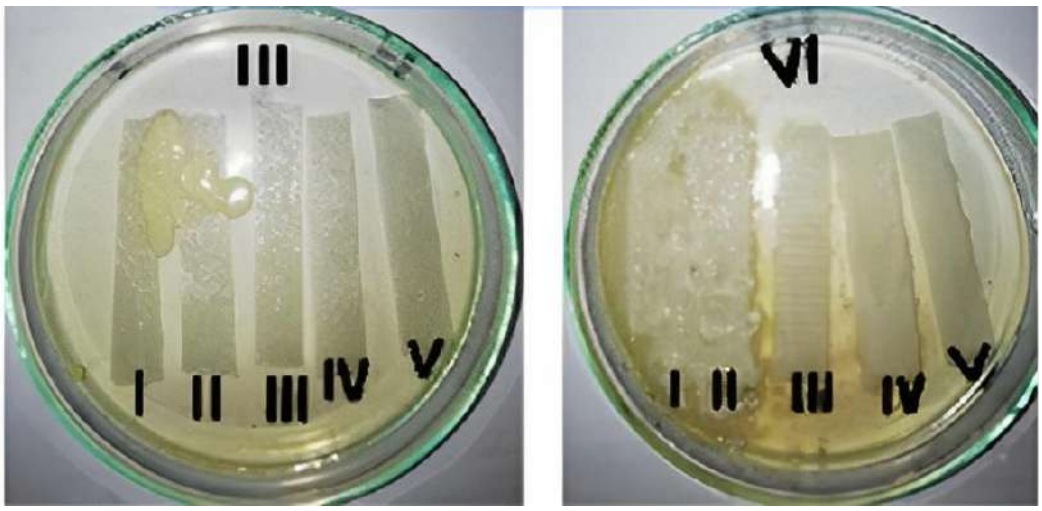


Рисунок 3.11 – Вплив КЗРБС на мікробіологічне забруднення ДП

Як видно з рисунків 3.9-3.11 та таблиці 3.3 в більшості випадків присадка повністю придушувала зростання мікроміцетів грибів та бактерій при мінімальній концентрації 7 % мас. Оцінка біоцидної дії присадки наведена в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Обробка результатів випробування присадки

Кількість доданого КЗРБС, %	Наявність мікробіологічного ураження		
	ДП	МЕЖК зСНО	МЕЖК з РО
0	так	так	так
1	так	так	так
3	так	так	так
5	ні	так	так
7	ні	ні	ні
10	ні	ні	ні

Ефективність широкого спектру біоцидів щодо пригнічення зростання різних видів бактерій було описано у статтях [135,136]. Попередні дослідження показала, що низка параметрів може впливати на ефективність рідких біоцидів, таких як час контакту, концентрація та температура [137, 138]. Як правило, кількість біоциду, що застосовується, підтримується на мінімальному рівні, щоб знизити вартість композиції та мінімізувати його вплив на навколишнє середовище [139]. В результаті, ефективна концентрація біоциду в системі може бути нижчою за необхідну, і, отже, бактеріальні та грибні колонії зазнають впливу субінгібіторних концентрацій біоцидів [140].

У цьому дослідженні вивчено вплив біоциду на основі КЗРБС на розвиток грибних ізолятів у сумішевому паливі з використанням широкого діапазону концентрацій біоциду.

Проведено серію дослідів, направлених на визначення кількості КУЕ грибів в зразках сумішевих палив, які містять від 0 до 30 % об. МЕЖК та від 0 до 10 % об. КЗРБС. Інкубаційний період становив 7 днів в оптимальних умовах для зростання мікроорганізмів (25°С). Рисунки 3.12, 3.13, отримані за допомогою пакету STATISTICA 10.0, ілюструють інгібуючий ефект додавання КЗРБС на процес утворення нових колоній мікроорганізмів в зразках сумішевого палива, яке містить МЕЖК із соняшникової та ріпакової олії відповідно.

Точками на діаграмах позначені значення КУЕ мікроорганізмів, отримані експериментальним шляхом, кольоровими смугами – результати апроксимації результатів експерименту за допомогою вбудованого в пакет STATISTICA 10.0 регресійного аналізу. Результати показують, що КЗРБС ефективний проти всіх видів бактерій і грибів, що мешкають у сумішевому паливі, при цьому інгібуючий ефект збільшується зі збільшенням концентрації біоциду в діапазоні від 1 до 7%.

За допомогою регресійного аналізу також виведені апроксимаційні рівняння на основі поліномів Шеффе другого порядку, які визначають залежність ступеня мікологічного забруднення палива від кількості доданого КЗРБС та МЕЖК з СНО (3.1) та МЕЖК з РО (3.2).

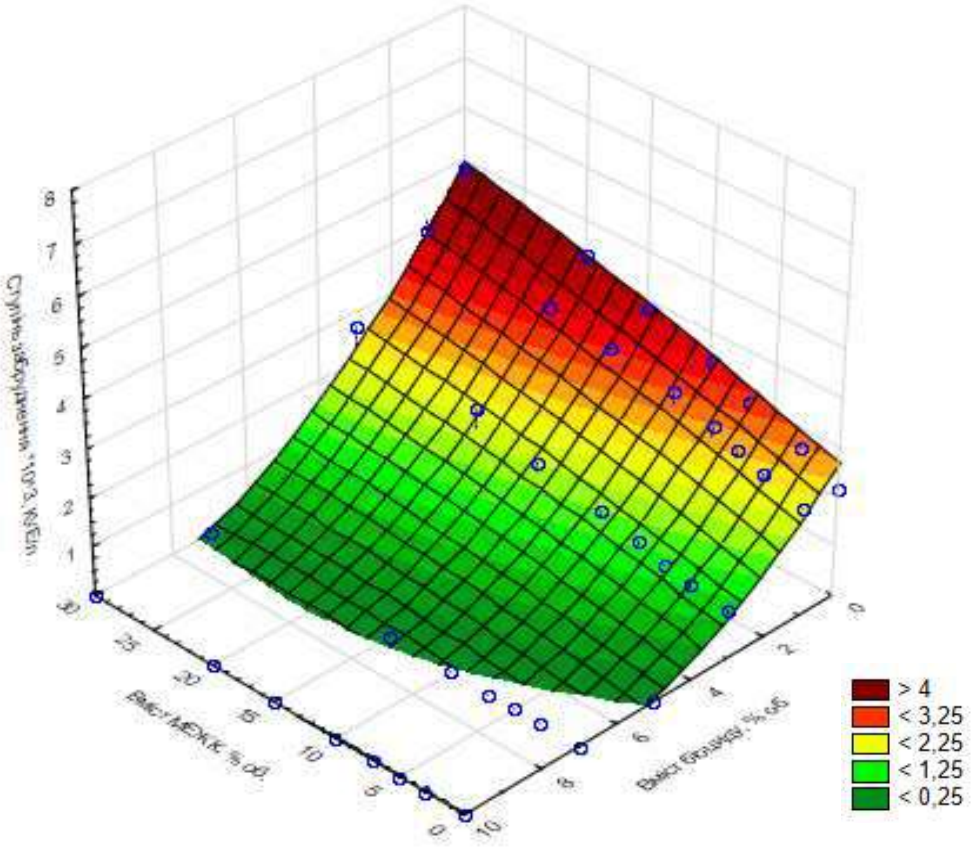


Рисунок 3.12 – Залежність ступеня мікологічного забруднення сумішевих палив від кількості доданих МЕЖК з СНО та КЗРБС

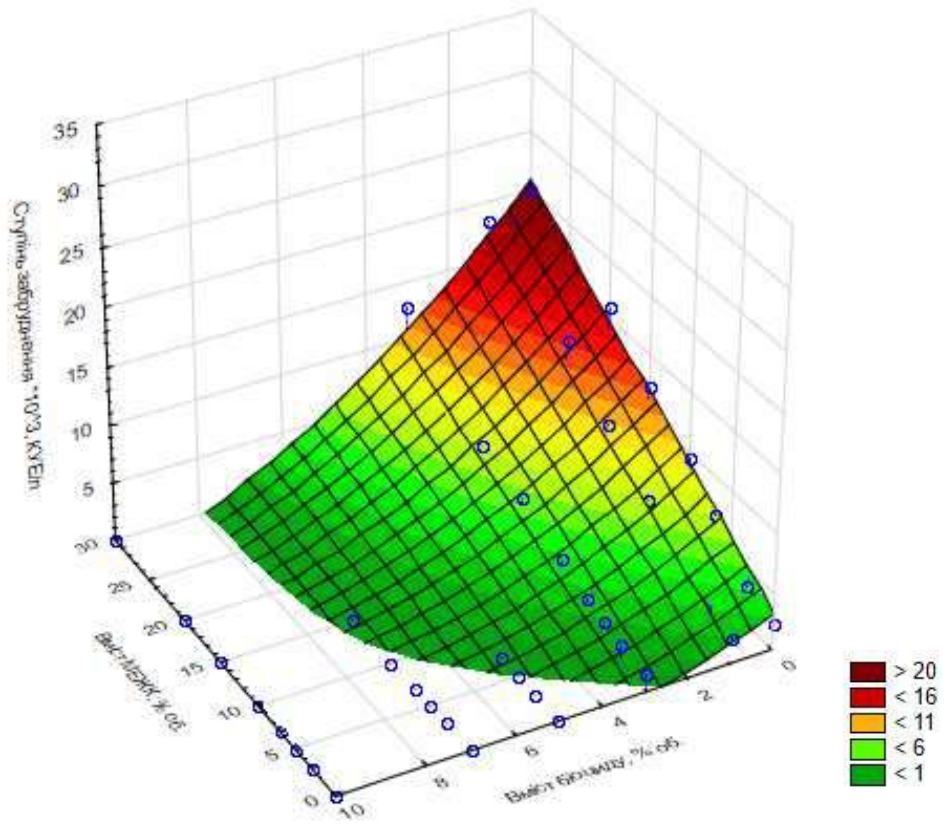


Рисунок 3.13 – Залежність ступеня мікологічного забруднення сумішевих палив від кількості доданих МЕЖК з РО та КЗРБС

$$M \cdot 10^3 = 2{,}7043 + 0{,}0933 \cdot X_{\text{МЕЖК}} - 0{,}7967 \cdot X_{\text{КЗРБС}} - 0{,}0006 \cdot {X_{\text{МЕЖК}}}^2 - \\ -0{,}009 \cdot X_{\text{МЕЖК}} \cdot X_{\text{КЗРБС}} + 0{,}0532 \cdot {X_{\text{КЗРБС}}}^2; \quad (3.1)$$

$$M \cdot 10^3 = 3{,}2015 + 0{,}5908 \cdot X_{\text{МЕЖК}} - 1{,}5782 \cdot X_{\text{КЗРБС}} - 0{,}0002 \cdot {X_{\text{МЕЖК}}}^2 - \\ -0{,}0722 \cdot X_{\text{МЕЖК}} \cdot X_{\text{КЗРБС}} + 0{,}1397 \cdot {X_{\text{КЗРБС}}}^2; \quad (3.2)$$

Де М – ступінь мікологічного забруднення, КУЕ/л;

$X_{\text{МЕЖК}}$ – вміст МЕЖК в паливі, % об;

$X_{\text{КЗРБС}}$ – вміст КЗРБС в паливі, % об.

Оцінка адекватності отриманих рівнянь проведена за допомогою визначення коефіцієнта парної кореляції між експериментальними та розрахунковими значеннями мікологічного забруднення зразків палива. Так, для рівняння (3.1) коефіцієнт кореляції R^2 становить 0,9662, для рівняння (3.2) – 0,9451.

Оскільки за результатами оцінки коефіцієнтів кореляції можна вважати рівняння (3.1) та (3.2) адекватними, наступним етапом стало їх розв’язання з метою

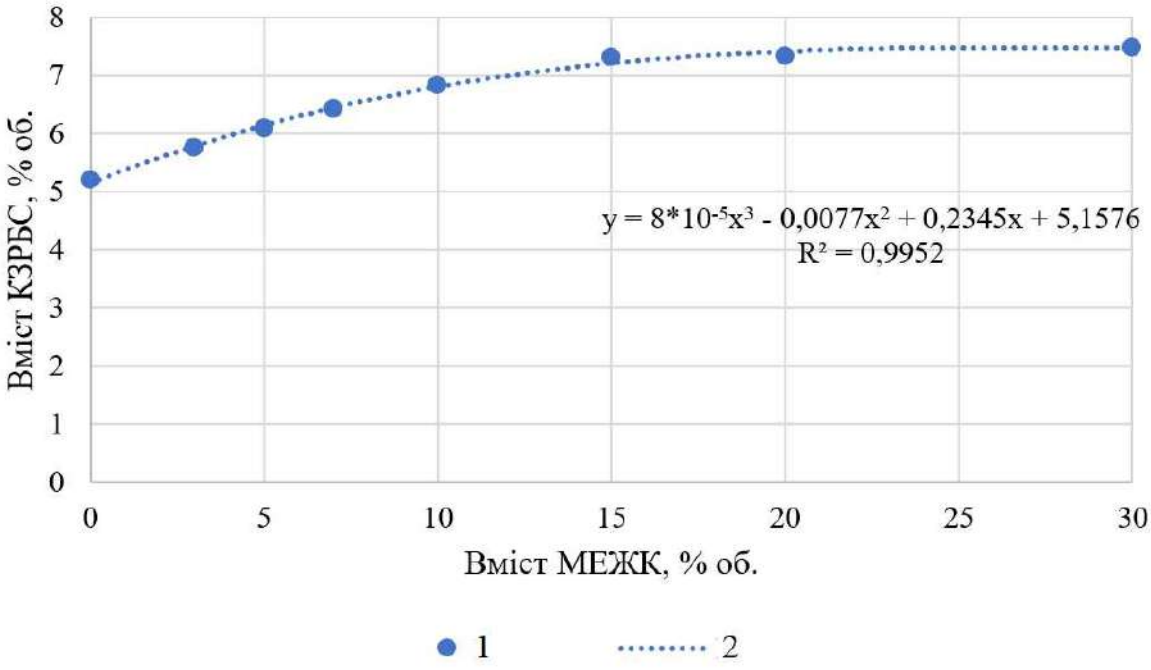
визначення залежності між вмістом МЕЖК та необхідною кількістю додавання КЗРБС для ефективного пригнічення розвитку мікроорганізмів у паливі.

Як видно з рисунків 3.12-3.13, криволінійні поверхні, які відповідають рівнянням (3.1) та (3.2) перетинають площину, яка характеризується відсутністю забруднення. Для точок, які належать кривій перетину даних поверхонь, справедливі рівняння (3.4) та (3.5) для МЕЖК з СНО та МЕЖК з РО відповідно:

$$2{,}7043 + 0{,}0933 \cdot X_{\text{МЕЖК}} - 0{,}7967 \cdot X_{\text{КЗРБС}} - 0{,}0006 \cdot {X_{\text{МЕЖК}}}^2 - \\ -0{,}009 \cdot X_{\text{МЕЖК}} \cdot X_{\text{КЗРБС}} + 0{,}0532 \cdot {X_{\text{КЗРБС}}}^2 = 0; \quad (3.4)$$

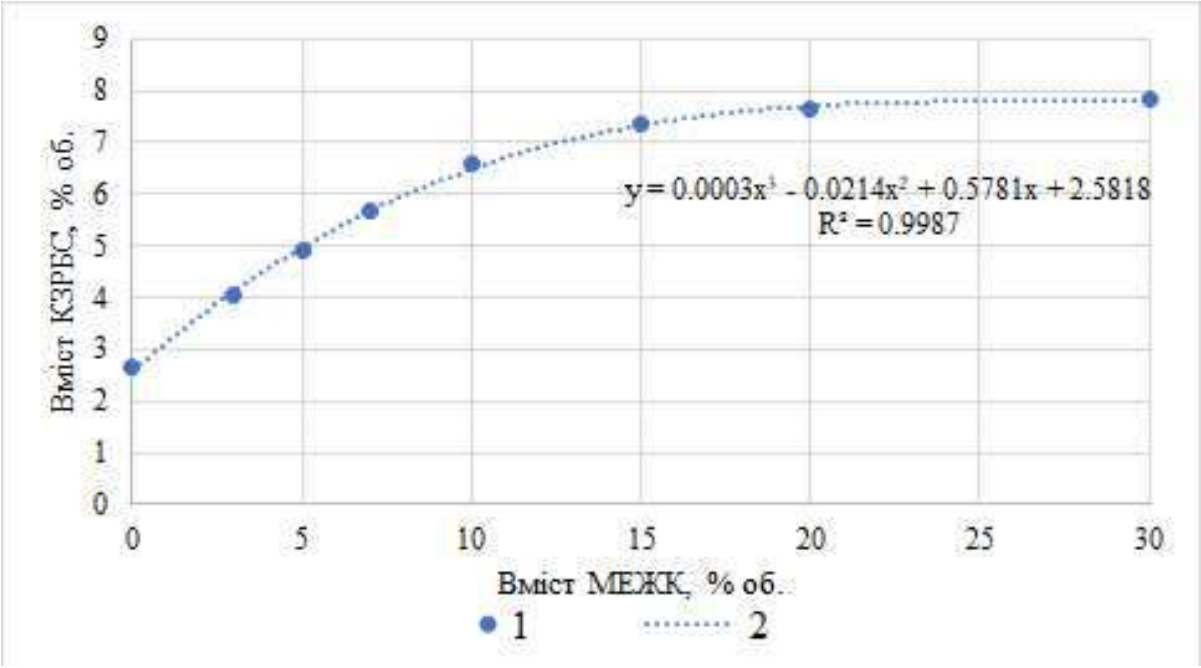
$$3{,}2015 + 0{,}5908 \cdot X_{\text{МЕЖК}} - 1{,}5782 \cdot X_{\text{КЗРБС}} - 0{,}0002 \cdot {X_{\text{МЕЖК}}}^2 - \\ -0{,}0722 \cdot X_{\text{МЕЖК}} \cdot X_{\text{КЗРБС}} + 0{,}1397 \cdot {X_{\text{КЗРБС}}}^2 = 0 \quad (3.5)$$

Для спрощення прогнозування кількості КЗРБС, необхідної для пригнічення зростання мікроорганізмів рівняння (3.4) та (3.5) були розв’язані для $X_{\text{МЕЖК}} = 0..30$ % об., отримані результати повторно апроксимовані (рисунок 3.14, 3.15).



1 – результати розрахунку за рівнянням (3.4), 2 – апроксимація отриманих результатів

Рисунок 3.14 – Апроксимація рівняння (3.4)



1 – результати розрахунку за рівнянням (3.5), 2 – апроксимація отриманих результатів

Рисунок 3.15 – Апроксимація рівняння (3.5)

Як видно з рисунків, рівняння третього порядку, які отримані при повторній апроксимації результатів розв'язання (3.4) та (3.5), мають коефіцієнти кореляції вище за 0,995, отже, повторна апроксимація не призвела до суттєвого збільшення похибки визначення необхідної кількості КЗРБС.

В загальному вигляді рівняння, яке дозволяє розрахувати кількість біоцидної присадки, має наступний вигляд:

$$X_{\text{КЗРБС}} = a \cdot X_{\text{МЕЖК}}{}^3 + b \cdot X_{\text{МЕЖК}}{}^2 + c \cdot X_{\text{МЕЖК}} + \text{d} \qquad (3.6)$$

Коефіцієнти a, b, c та d залежать від природи МЕЖК. Так, для МЕЖК з СНО $a=8\cdot10^{-5}$; b=-0,0077; c=0,2345; d=5,1576; для МЕЖК з РО a=0,0003; b=-0,0214; c=0,5781; d=2,5818.

Розроблена математична модель може бути чисельним методом, за допомогою якого можна реалістично розрахувати необхідну кількість біоциду за умови, що відома концентрація МЕЖК.

Таким чином, присадку на основі КЗРБС доцільно використовувати в процесі компаундування сумішевих палив з високим вмістом МЕЖК. Зважаючи на

схильність сумішевих МЕЖК до наявності мікробіологічного забруднення, для його профілактики в умовах резервуару рекомендовано проводити ряд заходів:

1. Періодично зливати відстій з паливних резервуарів.

2. Відбирати зразки палива з кожної нової партії для визначення ступеня мікробіологічного забруднення та ідентифікації потенційних деструкторів, в залежності від вмісту та природи МЕЖК визначити кількість доданого КЗРБС.

3. Раз на місяць проводити візуальний огляд паливних резервуарів з фіксуванням зміни кольору та прозорості палива, наявності розшарування, плівок, слизу та осаду.

4. В разі виявлення негативних змін зовнішнього виду палива, а також при транспортуванні та зміні кліматичних умов перевіряти наявність мікробіологічного забруднення та коригувати вміст КЗРБС.

5. Проводити повторні випробування палива на наявність ураження раз на три місяці при довготривалому зберіганні.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПАЛИВНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

4.1 Ранжування паливних композицій за агресивністю відносно полімерних матеріалів

Першим етапом дослідження впливу сумішевих палив на полімерні деталі паливної системи стало визначення виду МЕЖК, який найсильніше впливає на полімерні матеріали. Для цього проведено визначення міцності при розтягуванні на розрив зразків гуми 7-3825 після просочування різними видами палива протягом 10 днів за температури 25°С. Результати дослідження стійкості сирої гуми 7-3825 в різних видах палив наведені на рисунку 4.1.

В ході дослідження стійкості полімерних матеріалів спостерігалося руйнування зразків. Як видно з рисунку 4.1 найменша умовна міцність при розтягуванні була зафіксована при просочуванні полімерного матеріалу зразком МЕЖК з ріпакової олії (9,39 МПа). При випробуванні в середовищі мінерального дизельного палива показники зразка майже не змінювалися (9,94 МПа). Додавання МЕЖК в дизельне паливо призводило до більшого просочування та пришвидшення руйнування зразків полімерних матеріалів.

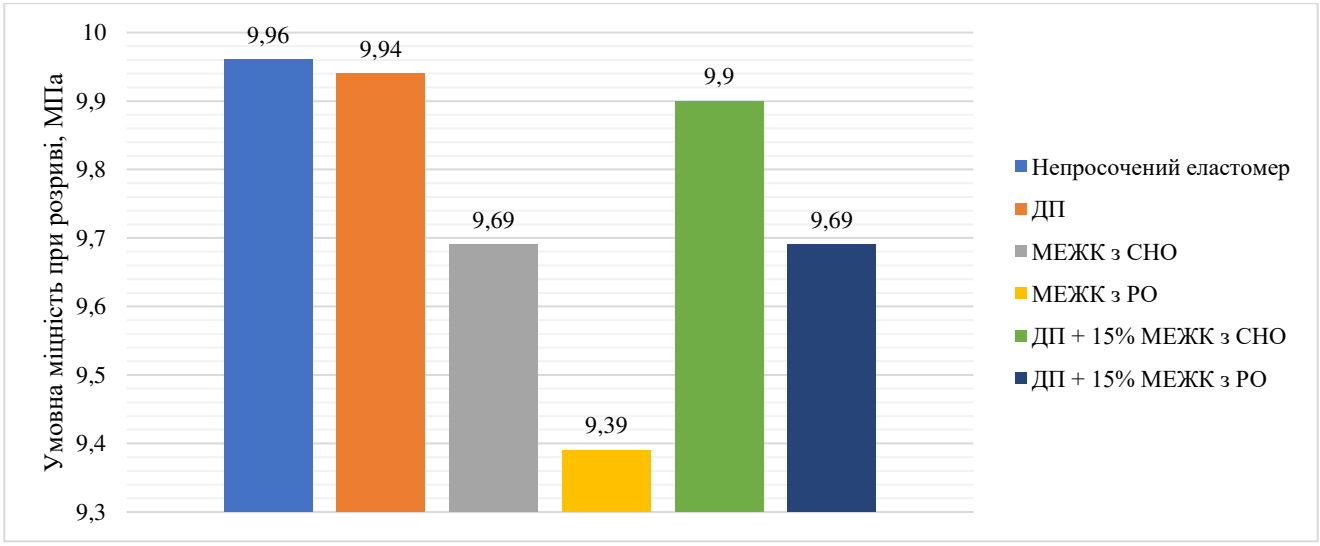


Рисунок 4.1 – Умовна міцність при розтягуванні полімерних матеріалів в різних видах палив, МПа

Наступним етапом дослідження стало визначення ступеня набрякання зразка полімерного матеріалу в наведених вище паливах. Експеримент проводився в статичних умовах за постійної температури. Результати випробувань наведені на рисунку 4.2.

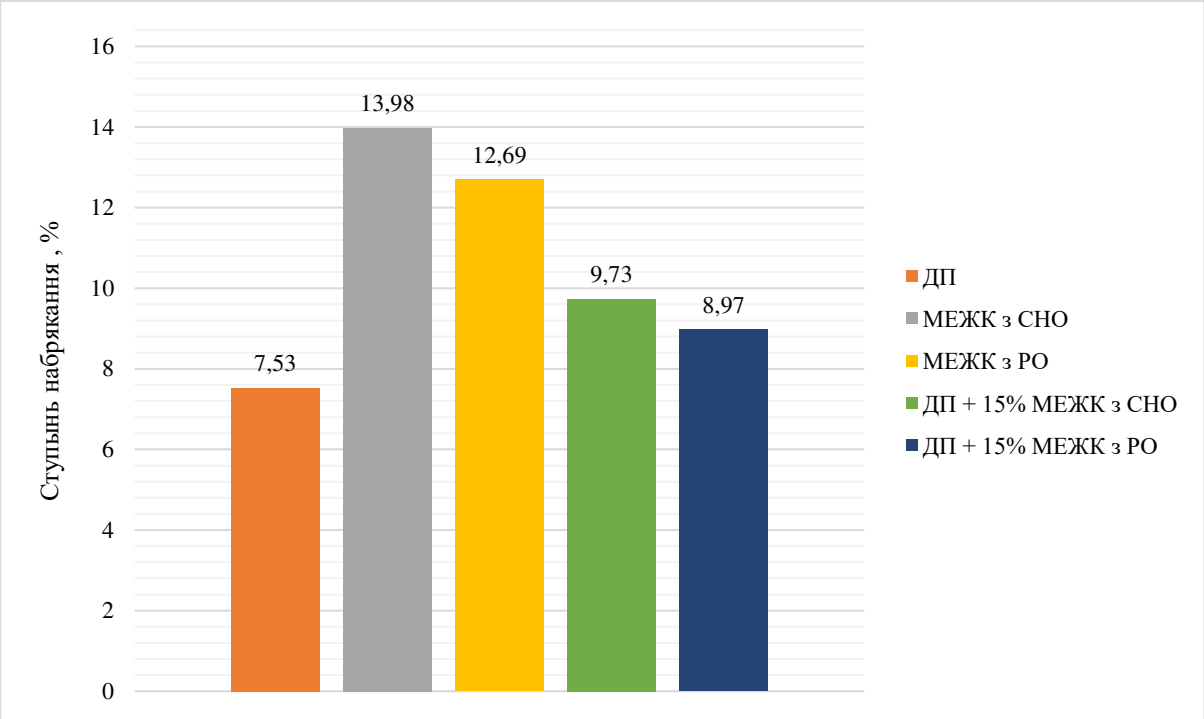


Рисунок 4.2 – Ступінь набряння полімерного матеріалу в різних паливах за температури 25°С протягом 10 днів

Маса зразків збільшується з часом занурення. Максимальне набухання відбувається швидко на ранній стадії занурення (через 72 години). Це може бути пов’язане з проникненням палива між макромолекулами полімерних матеріалів. Масове набрякання пов’язане також з розчиненням розчинних компонентів в полімерних матеріалах, таких як пластифікатори, стабілізатори або добавки.

Приріст ваги полімерних матеріалів коливався від 7,53 % (ДП) до 13,98% (МЕЖК з СНО). Також в ході випробувань фіксувалися деформації та зміни геометричних розмірів зразку. Такий високий ступінь набрякання полімерного матеріалу слід враховувати перед заміною дизельного палива на сумішеві палива з МЕЖК. Також слід зазначити, що даний зразок полімерного матеріалу не є стійким до агресивної дії МЕЖК та сумішевих палив з його додаванням.

Найменшим впливом на міцність зразка полімерного матеріалу при розтягуванні характеризується зразок сумішевого палива з додаванням МЕЖК із соняшникової олії (9,9 МПа в порівнянні з 9,96 МПа для непросоченого полімерного матеріалу), проте, дана паливна композиція характеризується найсильнішим впливом на набрякання полімерного матеріалу.

Традиційно для виробнитцва МЕЖК використовується ріпакова олія, але в Україні наявна велика кількість соняшникової олії, частину від якої складає технічна олія. Дана олія не придатна для виготовлнення іншої цільової продукції, тому її раціонально використовувати в якості сировини для виготовлення МЕЖК Тому, для подальших досліджень було обрано МЕЖК з технічної соняшникової олії.

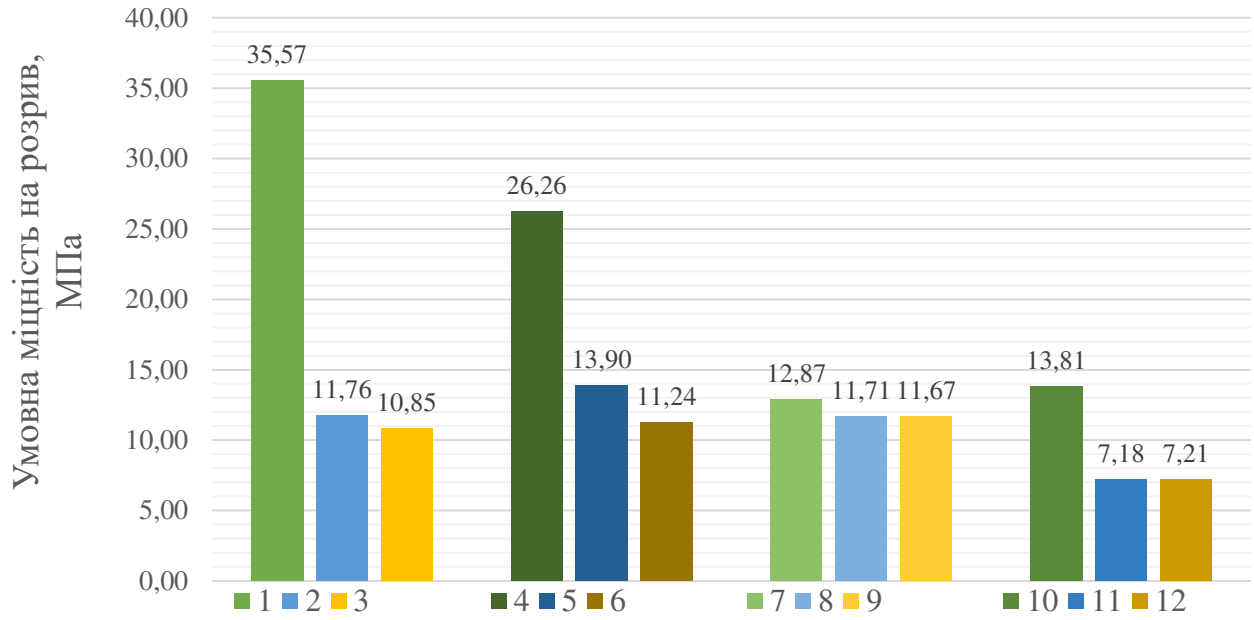
4.2 Підбір оптимальних полімерних композицій

Класичні гумовотехнічні вироби які використовуються в паливній системі автомобіля виготовляются з оливобензостійких еластомерів стійких в неполярних середовищах (мінеральне дизельне паливо). При добавці полярних МЕЖК необхідно перевірити стійкість даних еластомерів до сумішевого дизельного палива. Для дослідження були вибрані композиційні матеріали на основі різних полімерів які використовуються в паливній системі та двигуні, а також перпективні, для майбутнього використання при роботі з сумішевими паливами з підвищеним вмістом МЕЖК. БНК-26 та поліхлоропрен використовуються для виготовлення шлангів та ущільнювачів, поліуретан – для шлангів. Полісечовина використовується для захисту паливопроводів.

Для подальших випробувань використовувалося сумішеве дизельне паливо, яке складається з мінерального дизельного палива (ДП) та МЕЖК із соняшникової олії. Вибір даного сумішевого дизельного палива обумовлений результатами попередніх досліджень [141, 142], які показали, що використання даної композиції приводить до найменшої втрати міцності та найменшого збільшення масового набрякання полімерних матеріалів. Для більшої наочності отриманих результатів вміст МЕЖК збільшений до 30% об.

Результати дослідження стійкості полімерних матеріалів в отриманій паливній композиції наведені на рисунку 4.3.

З рисунку видно, що усі зразки після витримування в сумішевому паливі, яке містить 30% МЕЖК, виявили тенденцію до зниження умовної міцності при розтягуванні. Найбільш стійким до впливу сумішевого палива виявився зразок полімерного матеріалу на основі БНК-26, найменш стійким - поліуретан (зниження умовної міцності при розтягуванні після 10 днів випробування 9% та 67% відповідно, після 30 днів 9,3% та 70 % відповідно). Тенденція до сповільнення зменшення умовної міцності на розрив також є загальною для всіх зразків полімерних матеріалів. Результати показали несумісність полімерних матеріалів та МЕЖК, що спричинило значну втрату еластомерних властивостей і втрату фіксуючої здатності.



1 – Поліуретан до занурення; 2 – Поліуретан. Час занурення 10 діб ;
3 – Поліуретан. Час занурення 30 діб; 4 – Полісечовина до занурення;
5 – Полісечовина. Час занурення 10 діб; 6 – Полісечовина. Час занурення 30 діб;
7 – БНК-26 до занурення; 8 – БНК-26. Час занурення 10 діб; 9 – БНК-26. Час занурення 30 діб; 10 – Поліхлорпрендо занурення; 11 – Поліхлорпрен. Час занурення 10 діб; 12 – Поліхлорпрен.Час занурення 30 діб

Рисунок 4.3 – Умовна міцність при розтягуванні полімерних матеріалів в сумішевому дизельному паливі з додаванням 30% об. МЕЖК, МПа

Таку поведінку полімерних матеріалів можна пояснити руйнуванням більшої частки міжмолекулярних зшивок протягом 10 днів, при цьому початкова кількість таких зшивок зменшується в ряду поліуритан-полісечовина-поліхлоропрен-(БНК-26), про що свідчить початкове значення умовної міцності на розрив даних полімерних матеріалів. Метилові естери жирних кислот легше поглинаються полімерними матеріалами, які мають подібну полярність.

Характеристика запропонованого сумішевого дизельного палива наведена в таблиці 4.1 (значення всіх показників визначені згідно методик, наведених в таблиці 2.1).

Таблиця 4.1 – Фізико-хімічні характеристики дизельного палива, МЕЖК та досліджуваного сумішевого дизельного палива

Показник	Значення		
	ДП	МЕЖК	Сумішеве дизельне паливо 70%ДП+30%МЕЖК
Густина за 20°С, кг/м^3	827	899	849
Кінематична в'язкість за 20°С, мм^2/с	2,9	5,4	3,3
Цетанове число	51	53	52
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	62	154	121
Гранична температура фільтрації, °С	-8	-1	-5
Вміст сірки, ppm.	350	0	245

Першим етапом дослідження стало визначення кінетичних параметрів набрякання полімерних матеріалів за температури 25ºС, що відповідає режиму простою двигуна. Результати визначення ступеня набрякання наведені на рисунку 4.4.

Як видно з рисунку 4.4, ступінь набрякання зразків збільшується в ряду БНК-26 – поліхлоропрен – полісечовина – поліуретан, що повністю збігається із зменшенням міцності зразків при розтягуванні [142]. Також слід зазначити, що найбільша зміна ступеня набрякання спостерігається протягом перших 72 годин,

після чого процес суттєво сповільнюється. Із отриманих результатів можна зробити висновок, що більша частина міжмолекулярних зшивок, які присутні в полімерних матеріалах, руйнується протягом перших 72 годин контакту із сумішевим паливом, що також корелює із більш суттєвим зменшенням міцності при розтягуванні в початковий період експерименту. На основі отриманих результатів доцільно розглядати процес набрякання як двостадійний, який складається з активної (перші 72 години) та повільної стадії (72-720 годин).

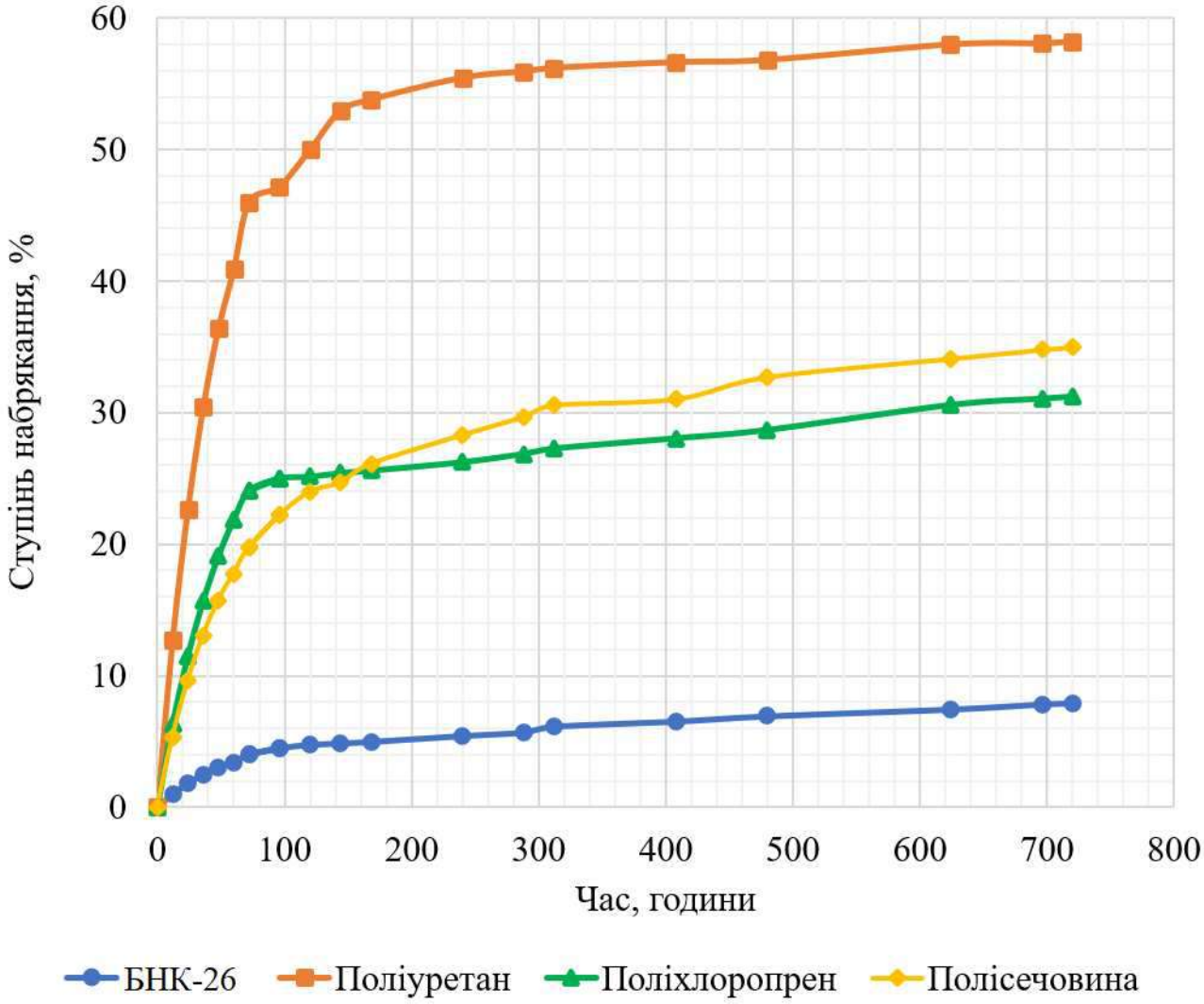


Рисунок 4.4 – Кінетичні криві набрякання полімерних матеріалів в сумішевому паливі за температури 25°С

Для визначення констант швидкості обох стадій набрякання полімерних матеріалів використано рівняння (2.4), яке після логарифмування прийняло наступний вид:

$$\ln\left(\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max}-\alpha_\tau}\right) = k\tau \qquad (4.1)$$

Результати експериментальних кінетичних досліджень набрякання зразків полімерних матеріалів в залежності від тривалості контактування з сумішевим паливом обробляли за формулою (4.1) і представили їх графічно (рисунки 4.5, 4.6) для розрахунку константи швидкості набрякання.

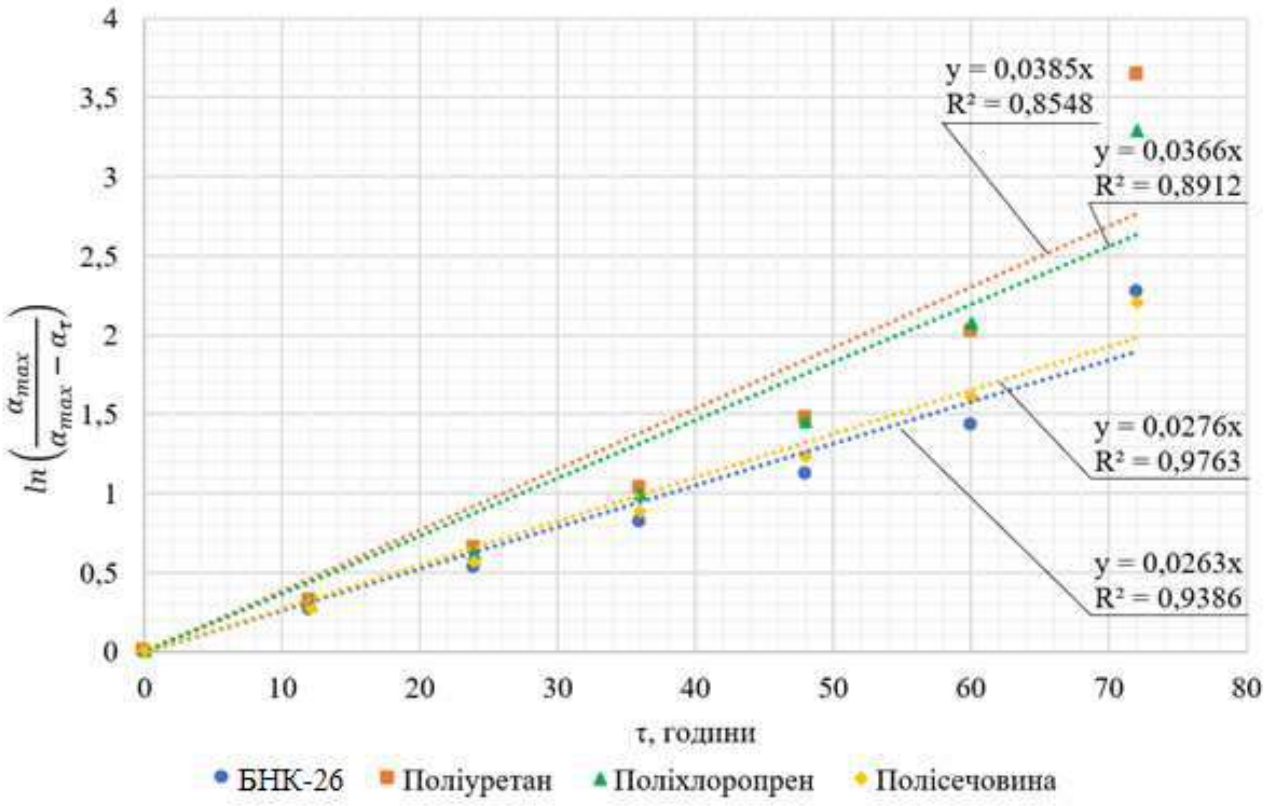


Рисунок 4.5 – Визначення константи швидкості першої стадії набрякання полімерних матеріалів за температури 25°С

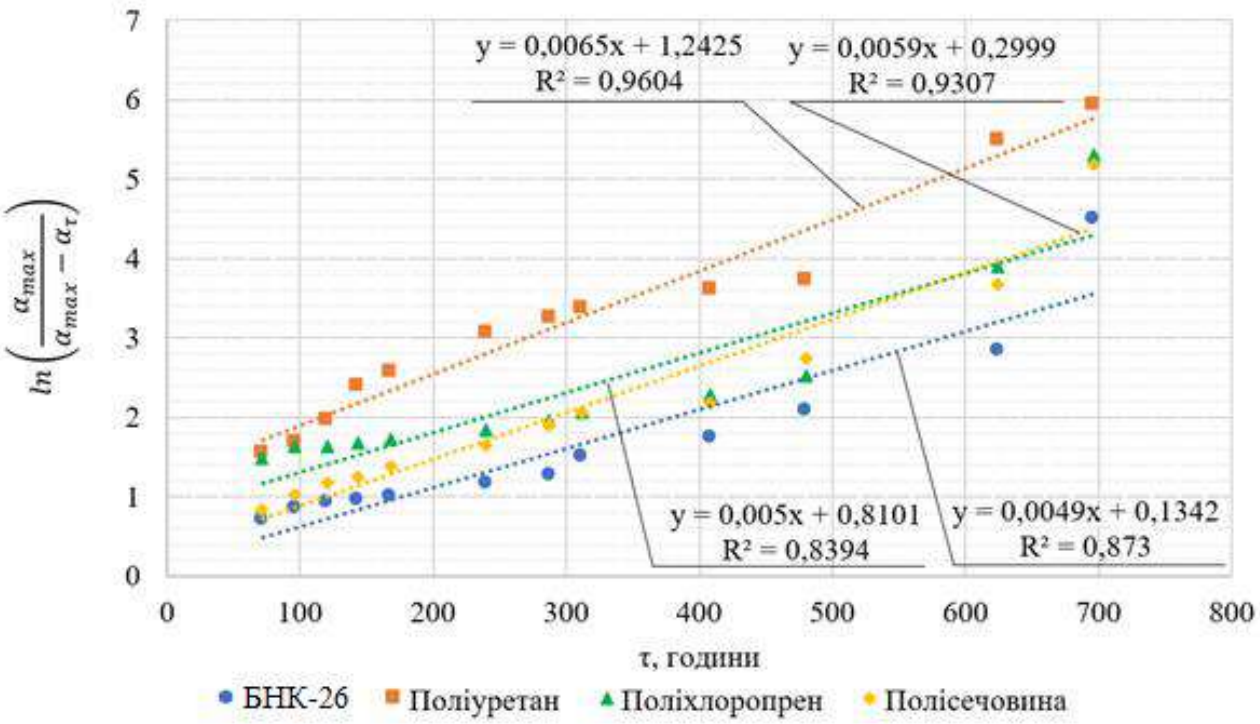


Рисунок 4.6 – Визначення константи швидкості другої стадії набрякання полімерних матеріалів за температури 25°С

Графічна залежність $\ln\left(\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max}-\alpha_\tau}\right)$ від τ для рівняння (4.1) наближена до лінійної, що є основним критерієм, який підтверджує перший порядок кінетики набрякання. Розраховані значення константи швидкості набрякання полімерних матеріалів представлені в таблиці 4.2. Похибка при визначенні констант швидкості розрахована за формулою:

$$k_\sigma = k\sqrt{\frac{R^2-1}{n-2}} \qquad (4.2)$$

де k – константа швидкості набрякання, год.$^{-1}$;

R^2 – коефіцієнт парної кореляції;

n – кількість вимірювань.

Наступним кроком стало визначення кінетичних параметрів набрякання полімерних матеріалів за температури 120ºС – така температура є вищою за робочі умови паливної системи двигуна внутрішнього згоряння. Результати визначення ступеня набрякання наведені на рисунку 4.7.

Таблиця 4.2 – Константи швидкості набрякання полімерних матеріалів в сумішевому паливі за температури 25°С

Зразок полімерних матеріалів	Константа швидкості першої стадії набрякання k_1, год.$^{-1}$	$\tau_{1/2,}$ год.	Константа швидкості другої стадії набрякання k_2, год.$^{-1}$	$\tau_{1/2,}$ год.
Поліхлоропен	0,0366±0,0054	18,9	0,0050±0,0006	138,6
Поліуретан	0,0385±0,0066	18,0	0,0065±0,0004	106,6
Полісечовина	0,0276±0,0019	25,1	0,0059±0,0005	117,5
БНК-26	0,0263±0,0029	26,3	0,0049±0,0006	141,5

Як і в попередній серії дослідів швидкість набрякання усіх зразків була найбільшою в перші години експерименту (72), але слід зазначити, що за температури 25°С вподальшому спостерігалося повільне зростання ступеня набрякання, а за температури 120°С цей показник майже не змінювався для зразків поліхлоропрену та БНК-26 . Водночас решта зразків за підвищеної температури була повністю зруйнована протягом 72 (поліуретан), або 96 годин (полісечовина). Такі результати підтверджують гіпотезу, що протягом перших 72 годин відбувається ефективне проникнення палива в полімерний матеріал, а збільшення ступеня набрякання з підвищенням температури свідчить про ендотермічність цього процесу.

Константи швидкості набрякання за температури 120°С розраховано згідно даних рисунків 4.8 та 4.9 та представлені в таблиці 4.3. Для зразків поліуретану та полісечовини розраховані константи швидкості набрякання лише за першою стадією.

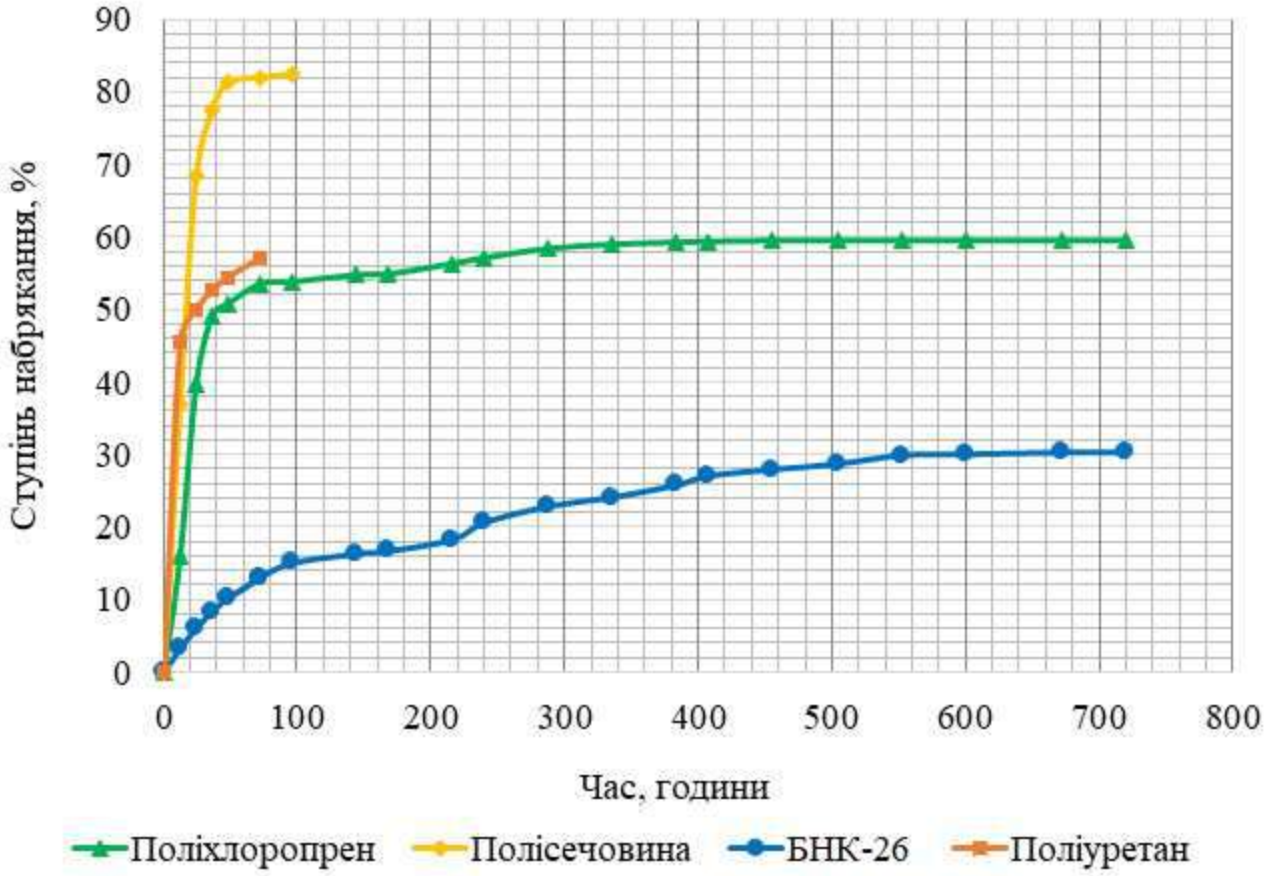


Рисунок 4.7 – Кінетичні криві набрякання полімерних матеріалів в сумішевому паливі за температури 120°С

На основі отриманих в обох серіях дослідів результатів за формулами (4.1-4.2) розраховано наступні кінетичні параметри процесу набрякання полімерних матеріалів: енергія активації та передекспоненційний множник. Результати розрахунків для зразків БНК-26 та поліхлоропрену наведено в таблиці 4.4, встановити кінетичні параметри набрякання для поліуретану та полісечовини для даних умов експерименту неможливе через руйнування зразків.

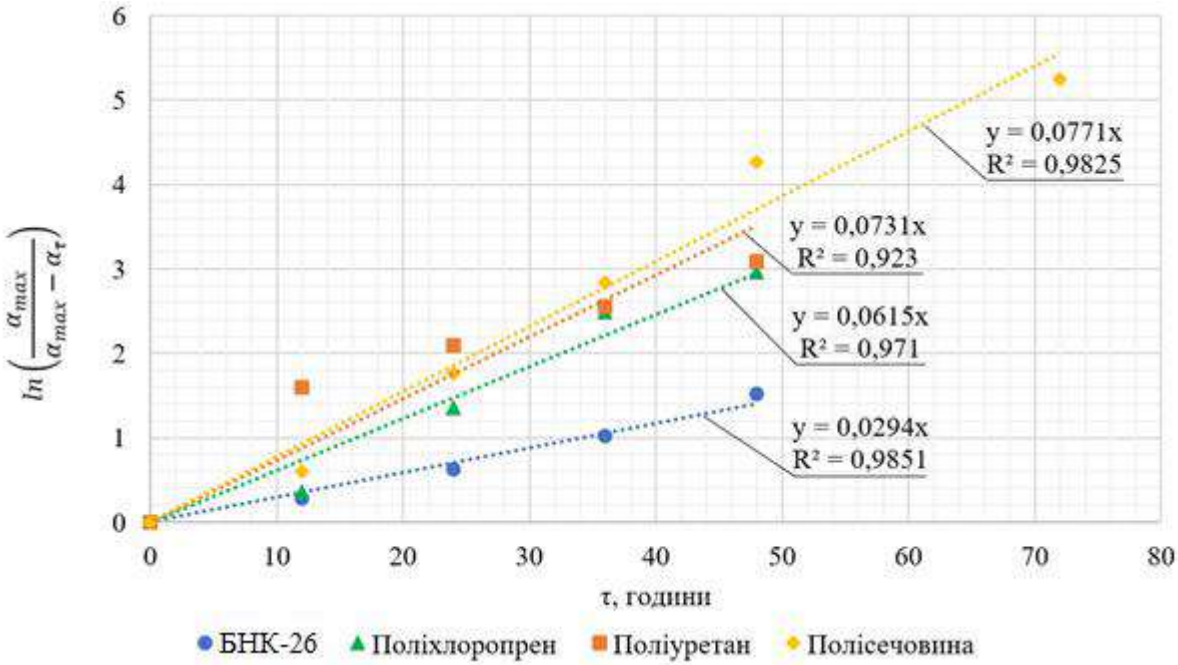


Рисунок 4.8 – Визначення константи швидкості першої стадії набрякання полімерних матеріалів за температури 120°C

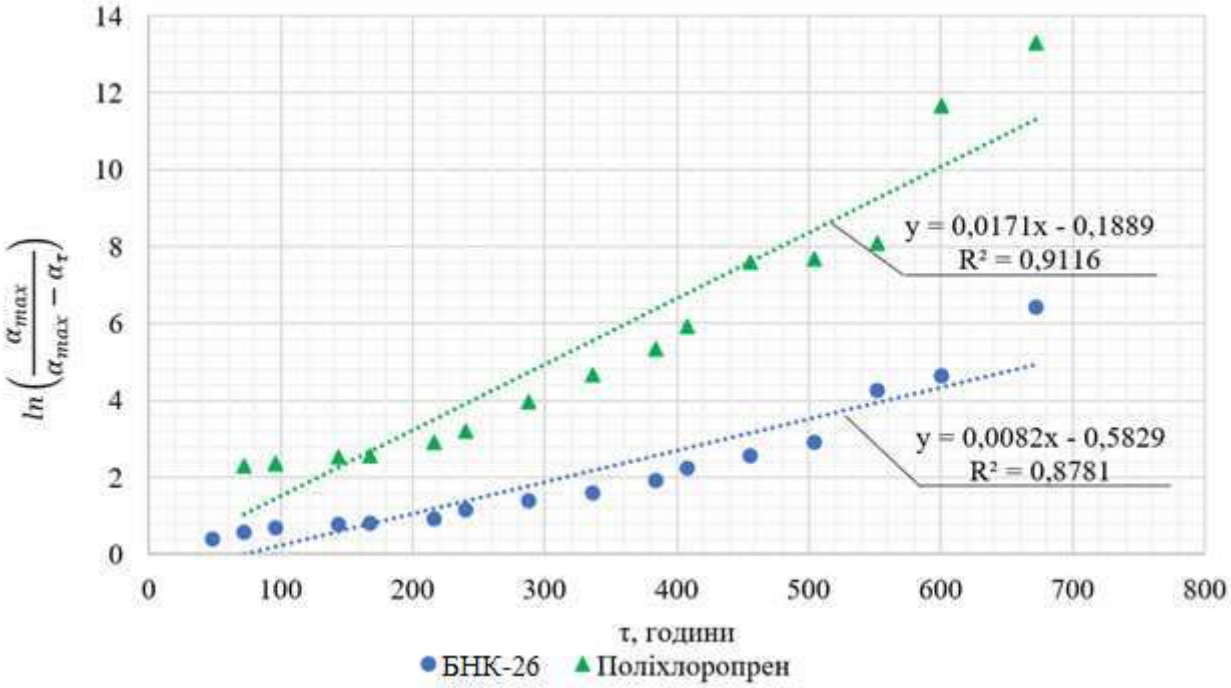


Рисунок 4.9 – Визначення константи швидкості другої стадії набрякання полімерних матеріалів за температури 120°C

Таблиця 4.3 – Константи швидкості набрякання полімерних матеріалів в сумішевому паливі за температури 120 °С

Зразок полімерних матеріалів	Константа швидкості першої стадії набрякання k_1, год.$^{-1}$	$\tau_{1/2}$, год.	Константа швидкості другої стадії набрякання k_2, год.$^{-1}$	$\tau_{1/2}$, год.
Поліхлоропен	0,0615±0,0060	11,3	0,0171±0,0014	40,5
Поліуретан	0,0731±0,0117	9,5	-	-
Полісечовина	0,0771±0,0051	9,0	-	-
БНК-26	0,0294±0,0021	23,6	0,0082±0,0008	84,5

Таблиця 4.4 – Кінетичні параметри набрякання полімерних матеріалів

Перша (активна) стадія процесу набрякання						
Зразок полімерних матеріалів	T_1, К	T_2, К	k_1, год.$^{-1}$	k_2, год.$^{-1}$	Еа, Дж/моль	А, год.$^{-1}$
БНК-26	298	393	0,0263	0,0294	1142,04	0,0417
Поліхлоропрен	298	393	0,0366	0,0615	5319,29	0,3133
Поліуретан	298	393	0,0385	0,0731	6571,56	0,5463
Полісечовина	298	393	0,0276	0,0771	10529,00	1,9314
Друга (повільна) стадія процесу набрякання						
БНК-26	298	393	0,0049	0,0082	5277,37	0,0412
Поліхлоропрен	298	393	0,005	0,0171	7532,68	0,1715

На основі результатів, наведених в таблиці 4.4, отримані кінетичні рівняння процесу набрякання БНК-26 першої (активної) стадії (4.3) та другої (повільної) стадії (4.4) та поліхлоропрену першої стадії (4.5) та другої стадії (4.6), полісечовини та поліуретану першої стадії (4.7, 4.8):

$$k = 0{,}0417e^{\frac{-1142{,}04}{8{,}314T}} \quad (4.3)$$

$$k = 0{,}0412e^{\frac{-5277{,}37}{8{,}314T}} \quad (4.4)$$

$$k = 0{,}3133e^{\frac{-5319{,}29}{8{,}314T}} \quad (4.5)$$

$$k = 0{,}1715e^{\frac{-7532{,}68}{8{,}314T}} \quad (4.6)$$

$$k = 1{,}9314e^{\frac{-10529{,}00}{8{,}314T}} \quad (4.7)$$

$$k = 0{,}5463e^{\frac{-6571{,}56}{8{,}314T}} \quad (4.8)$$

Графічна інтерпретація отриманих кінетичних рівнянь наведена на рисунку 4.10.

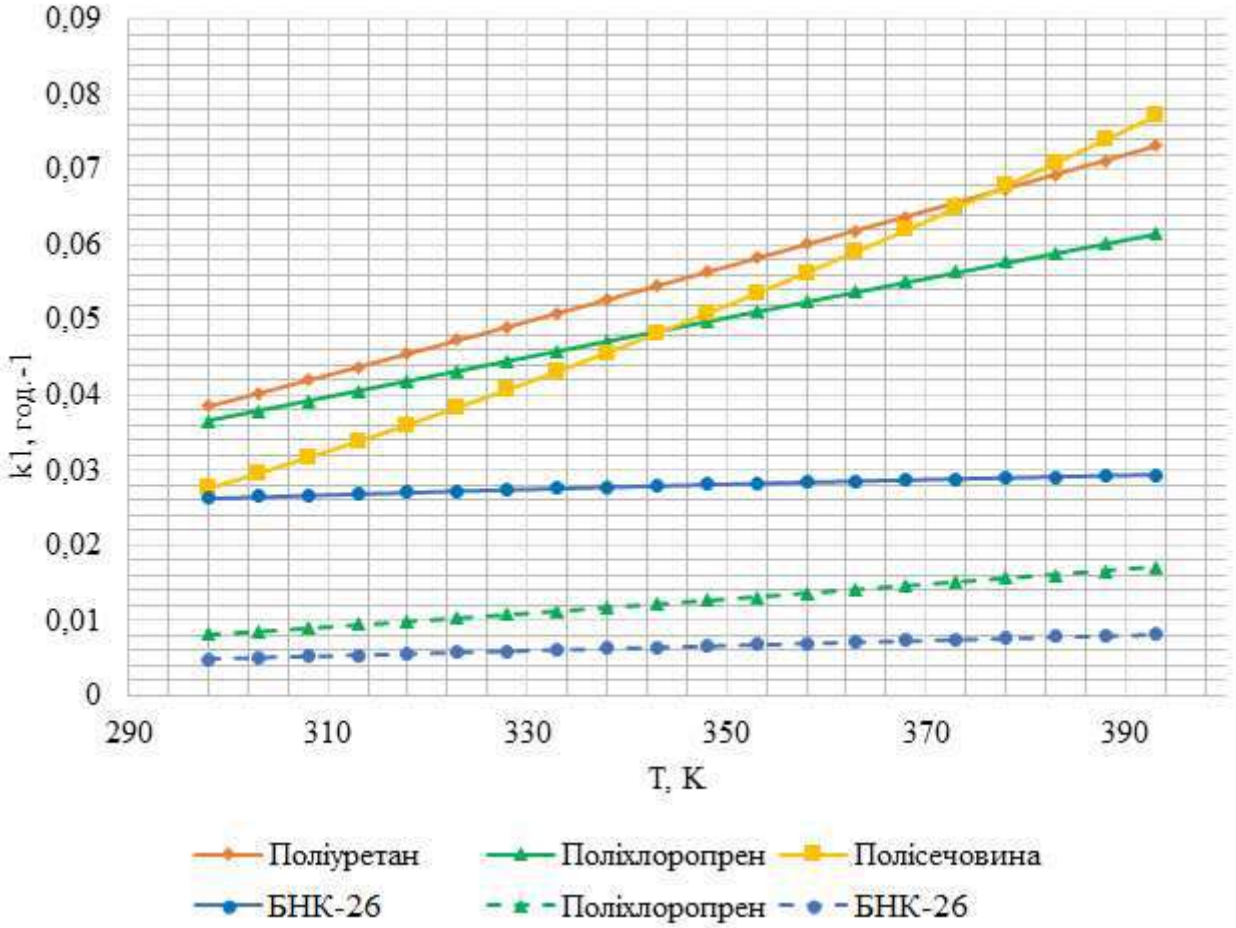


Рисунок 4.10 – Залежності констант швидкості першої (—) та другої (- - -) стадій набрякання полімерних матеріалів від температури

Як видно з рисунка, із точки зору зміни ступеня набрякання найбільш чутливим до підвищення температури є зразок полісечовини, найменш чутливим – зразок БНК-26. Водночас слід зазначити, що для другої стадії набрякання зразків БНК-26 та поліхлоропрену характерне зниження впливу зміни температури на зміну ступеня набрякання в порівнянні із першою стадією.

Набрякання — це фізико-хімічний процес, що полягає в поглинанні розчинника високомолекулярною сполукою, внаслідок чого відбуваються зміни її маси, об’єму та внутрішньої структури. Залежно від характеру взаємодії між полімером і розчинником, розрізняють обмежене та необмежене набрякання. Обмежене набрякання характеризується досягненням стану рівноваги, при якому подальше поглинання розчинника припиняється.

У випадку необмеженого набрякання процес може призвести до повного розчинення полімеру, за якого його структура дезінтегрує.

У випадку із БНК-26 та поліхлоропреном набрякання за будь-якої температури є обмеженим, отже, можна зробити висновок, що природа процесу базується на силах Ван-дер-Ваальса, тобто на притягненні функціональних груп, які мають протилежні часткові заряди (ілюстрація такого механізму наведена на рисунку 4.11) В процесі набрякання відбувається проникнення розчинника в полімер, внаслідок чого руйнується третинна структура останнього, при цьому хімічної взаємодії не відбувається.

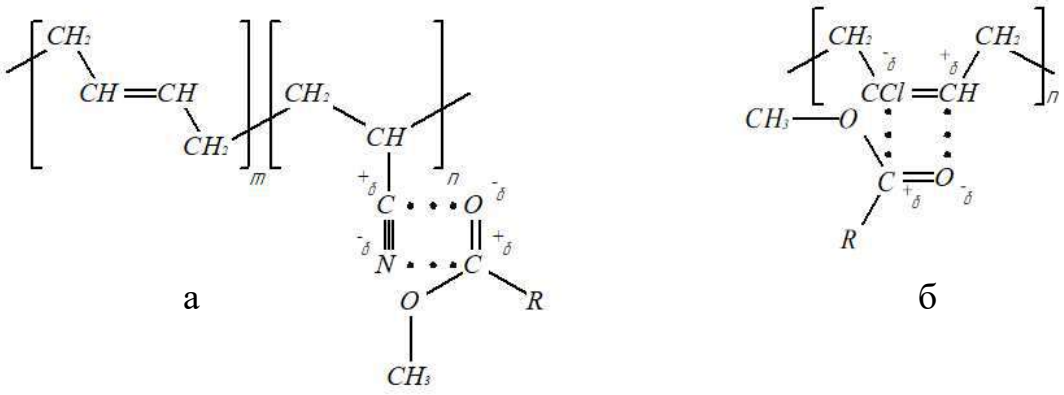


Рисунок 4.11 – Гіпотетичний механізм набрякання БНК-26 (а) та поліхлоропрену (б)

Нижча ступінь набрякання БНК-26 у порівнянні із поліхлоропреном пояснюється низьким вмістом поляризованих функціональних груп -C≡N, здатних до утворення електростатичних зв’язків із молекулами МЕЖК, в той час як поліхлоропрен має більший вміст зв’язків C=C, поляризованих за рахунок електронегативних атомів хлору.

Для поліуретану та полісечовини, які характеризуються високим вмістом полярних груп C=O та N-H, високий ступінь набрякання може пояснюватися утворенням водневих зв'язків між молекулами полімерного матеріалу та МЕЖК, які є істотно сильнішими, ніж сили Ван-дер-Ваальса. Крім того, завдяки подібним зв'язкам може утворюватися термодинамічно вигідний, а отже, стабільний шестичленний цикл, після чого, за умов підвищення температури (а отже і ентропії системи) може відбуватися процес переетерифікації (рисунок 4.12), що, в свою чергу, пояснює перехід від обнеженого набрякання до необмеженого в серії дослідів за температури 120°C та руйнування зразків полісечовини та поліуретану.

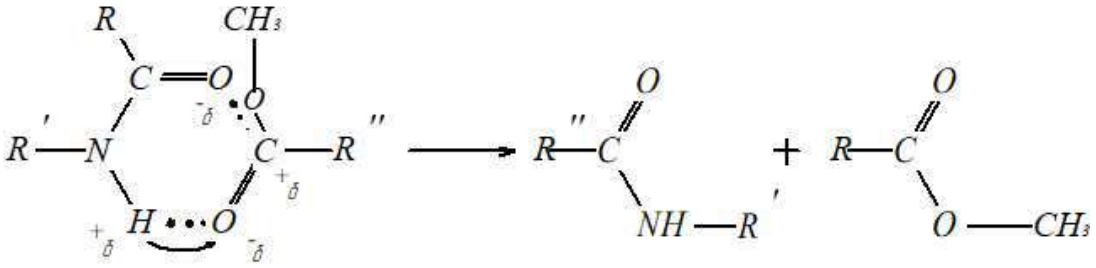


Рисунок 4.12 – Гіпотетичний механізм набрякання полісечовини та поліуретану

Для обмеженого набрякання, характерного для БНК-26 та поліхлоропрену рано чи пізно досягається максимальне значення ступеня набрякання і встановлюється рівноважний стан. В такому випадку для визначення залежності граничного ступеня набрякання від температури справедливе рівняння [143]:

$$\alpha_{max} = \alpha_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H}{R \cdot T}} \quad (4.9)$$

де α_{max} – граничний ступінь набрякання, % мас.;

α_0 – передекспоненційний множник;

ΔH – теплота змішування полімеру та розчинника (палива), Дж/моль;

R – універсальна газова стала, Дж/(моль*К);

Т – температура, К.

Теплоту змішування ΔH визначали за результатами двох серій дослідів за різної температури з застосуванням рівняння, аналогічного до рівняння (2.8):

$$\Delta H = \frac{-R\cdot(\ln \alpha_{max,2} - \ln \alpha_{max,1})}{T_1^{-1} - T_2^{-1}}, \quad (4.10)$$

де $\ln \alpha_{max,2}$ та $\ln \alpha_{max,1}$ – граничні ступені набрякання, % мас., за температури T_2 та T_1, відповідно 120 та 25°С (393 та 298К).

Шляхом підставлення в рівняння (4.9) двох конкретних значень температури отримано наступне співвідношення:

$$\frac{\alpha_{max,2}}{\alpha_{max,1}} = \frac{e^{\frac{-\Delta H}{R\cdot T_2}}}{e^{\frac{-\Delta H}{R\cdot T_1}}}, \quad (4.11)$$

Звідки отримано рівняння для прогнозування граничного ступеня набрякання за будь-якої температури:

$$\alpha_{max,3} = \frac{\Delta H\cdot(T_3 - T_1)}{R\cdot T_3\cdot T_1}, \quad (4.12)$$

Для прогнозування доцільності використання в реальних умовах деталей із БНК-26 та поліхлоропрену за формулами (4.9-4.12) розраховано граничну ступінь набрякання вказаних полімерних матеріалів за температури, наближеної до реальних умов роботи паливної системи. В якості робочої температури обрано температуру 80°С [144]. Результати розрахунку наведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Прогнозований граничний ступінь набрякання полімерних матеріалів за температури 80°С

Зразок	ΔH, Дж/моль	α_{max}, % мас.
БНК-26	13737,6	18,82
Поліхлоропрен	6612,6	47,32

Порівняння результатів визначення ступеня набрякання полімерних матеріалів в сумішевому паливі, дизельному паливі та метилових естерах жирних кислот із соняшникової олії в чистому вигляді за температури 80°С наведені на рисунку 4.13. Додатково визначено ступінь набрякання полімерних матеріалів в паливній композиції, яка містить 7% КЗРБС.

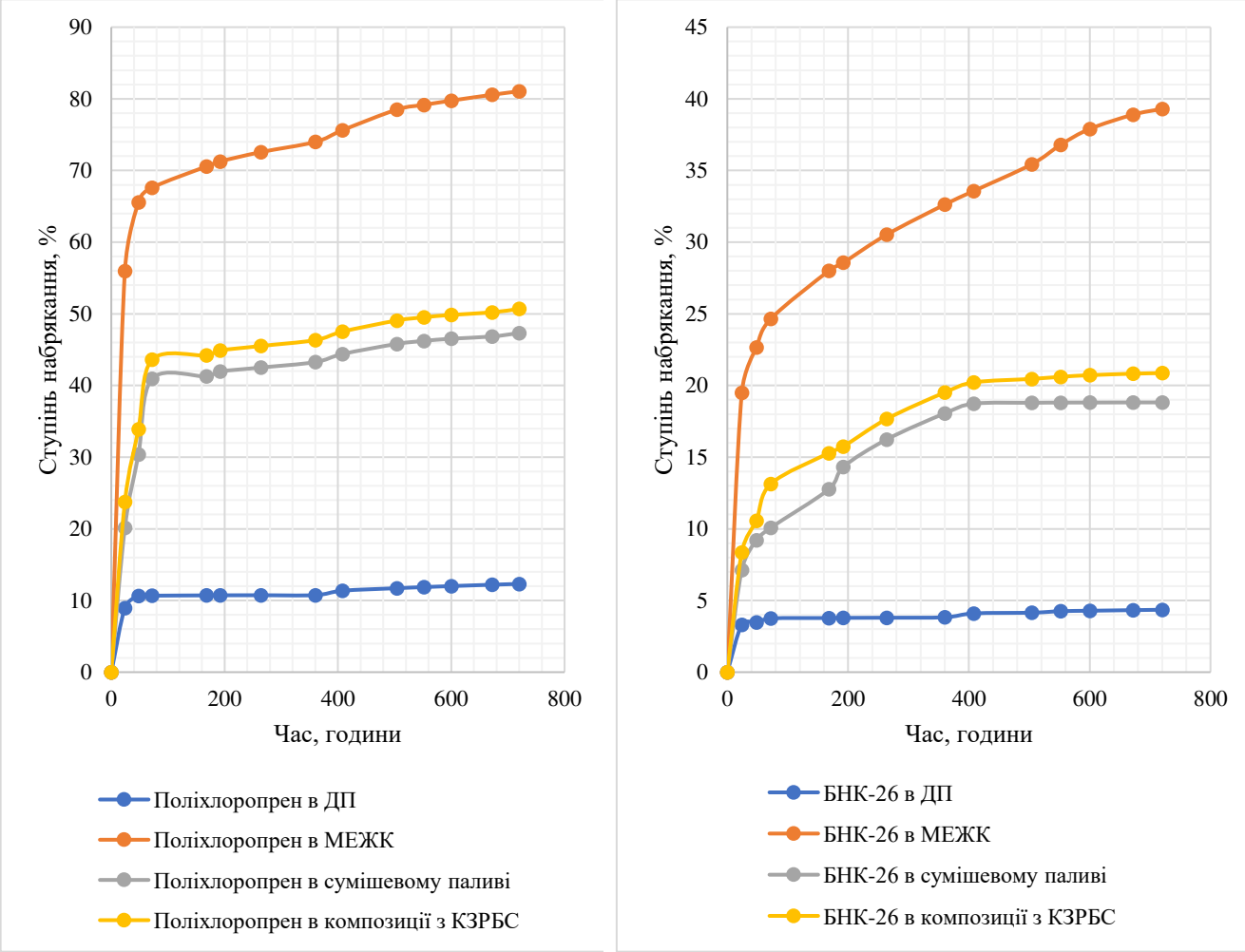


Рисунок 4.13 – Криві набрякання полімерних матеріалів в дизельному паливі (ДП), метилових естерах жирних кислот із соняшникової олії (МЕЖК), сумішевому паливі та композиції сумішевого палива з КЗРБС за температури 80°С

Як видно з рисунку 4.13 навіть за температури наближеної до реальних умов роботи дизельного двигуна ступінь набрякання зразків при контакті із дизельним паливом був незначним (4,4% для БНК-26 та 12,3% для поліхлоропрену) та майже не змінювалася після перших 48 годин. Водночас, ступінь набрякання при контакті з МЕЖК постійно зростав протягом всього часу дослідження та досягав 39,3% для БНК-26 та 81,0% для поліхлоропрену. Можна зробити висновок, що полімерний матеріал на основі поліхлоропрену не рекомендовано використовувати в середовищі чистих МЕЖК через низьку стійкість.

Полімерні зразки, які контактували із сумішевим дизельним паливом за час проведення досліджень досягли 18,8% для БНК-26 та 47,3% для поліхлоропрену

відповідно, що значно вище за ступінь набрякання в дизельному паливі, проте на відміну від результатів отриманих при використанні чистого МЕЖК, даний ступінь набрякання можна вважати граничним, оскільки протягом останніх 408 (БНК-26) та 552 (поліхлоропрен) годин він майже не змінювалась.

Гранична ступінь набрякання БНК-26 та поліхлоропрену в композиції сумішевого палива із КЗРБС становлять 20,9 та 52,7 % відповідно, що говорить про незначний негативний вплив КЗРБС на вказані зразки полімерних матеріалів. Це може бути пов’язане із структурно-груповим складом КЗРБС, молекули якого містять полярні групи, відсутні в молекулах компонентів дизельного палива.

Активність фізично-агресивних середовищ по відношенню до полімерних матеріалів визначається значеннями параметрів розчинності полімеру і середовища (паливної композиції) [145].

Для визначення додаткових закономірностей поведінки полімерних матеріалів в сумішевих паливах визначено параметри розчинності зразків БНК-26, поліхлоропрену, полісечовини та поліуретану та порівняно із параметрами розчинності сумішевого палива.

Для розрахунку параметра розчинності використано метод Смолла [146], виходячи із сумарної енергії взаємодії усіх атомів і груп [147]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum F_i \cdot d}{M}} \tag{4.9}$$

де $\sum F_i$ – сумарна енергія взаємодії усіх атомів та груп, МДж/моль;

d – густина речовини, кг/м^3;

M – полекурялна маса речовини, кг/моль.

Орієнтовний вміст структурних груп кожного типу для дизельного палива визначений на основі (див. таблицю 2.1), для МЕЖК та полімерних матеріалів – на основі інформації про їх хімічну будову. Для розрахунку параметра розчинності сумішевого палива скористалися правилом адитивності [148].

Результати розрахунку параметра розчинності наведені в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Орієнтовні значення параметрів розчинності зразків палива та полімерних матеріалів

Зразок	Параметр розчинності, $(МДж/м^3)^{1/2}$
Поліуретан	16,66
Полісечовина	16,44
БНК-26	22,54
Поліхлоропрен	21,21
ДП	16,01
МЕЖК	17,76
КЗРБС	20,84
70% ДП + 30% МЕЖК	16,54
93 % (70% ДП + 30% МЕЖК) + + 7% КЗРБС	16,84

Для кожного зразка розраховано константу Хаггінса, що характеризує термодинамічну спорідненість між полімером та розчинником. Розрахунок проведений за формулою [145]:

$$\chi = (\delta_{\text{п}} - \delta_{\text{р}})^2 \qquad (4.10)$$

де $\delta_{\text{п}}$ та $\delta_{\text{р}}$ – параметри розчинення полімеру та розчинника (палива) відповідно.

Результати розрахунків представлені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Константи Хаггінса для систем полімер-сумішеве паливо

Зразок	Константа Хаггінса, $МДж/м^3$
Поліуретан	0,0144
Полісечовина	0,0100
БНК-26 - В сумішевому паливі - В сумішевому паливі з додаванням 7% КЗРБС	 36,0000 32,4900
Поліхлоропрен - В сумішевому паливі - В сумішевому паливі з додаванням 7% КЗРБС	 21,8089 19,0969

Константа Хагінса характеризує взаємодію полімерних матеріалів та розчинників (в даному випадку – палива). Значення константи Хагінса $\chi \leq 0{,}3$ свідчать про високу спорідненість полімера та палива, а отже, на високий ступінь взаємодії між ними, значення $\chi \geq 0{,}55$ – навпаки, про відсутність взаємодії та спорідненості між паливом та полімерним матеріалом 149.

Зіставивши результати, наведені в таблицях 4.4 та 4.6 можна стверджувати, що інтенсивність взаємодії полімеру з паливною композицією зростає зі зменшенням значення константи Хаггінса. Таким чином, даний параметр можна використовувати в якості критерію придатності полімерних матеріалів до використання в двигунах, які працюють на сумішевому паливі.

РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ БІОЦИДНОЇ ПРИСАДКИ В СУМІШЕВОМУ ДИЗЕЛЬНОМУ ПАЛИВІ

5.1 Методика кількісного визначення мікробіологічного забруднення палива

У даному дослідженні розроблено мікробіологічну методику кількісного визначення колоній мікроорганізмів, присутніх у паливі. Запропонований підхід ґрунтується на поєднанні мікробіологічного та гравіметричного методів.

Використання культивування на щільних поживних середовищах у чашках Петрі забезпечує можливість виявлення мікроорганізмів, присутніх на фільтрах, навіть у таких концентраціях, які неможливо ідентифікувати виключно гравіметричним способом. Додаткове застосування паперових фільтрів підвищує точність мікроскопічного аналізу, дозволяючи зменшити похибку, пов’язану з нерівномірним розподілом мікробних клітин у зразках палива.

Перевагами даного методу є простота та відтворюваність. Даний метод надає важливу інформацію про різноманітність мікроорганізмів та дозволяє виявити життєздатні мікроорганізми.

У рамках даного дослідження було запропоновано та проаналізовано ефективну і економічно доступну присадку до палива, яка не чинить негативного впливу на його експлуатаційні характеристики.

Оцінювання біоцидної активності запропонованої присадки здійснювалося шляхом культивування зразків на щільних поживних середовищах. Для цього на поверхню агаризованого середовища у чашках Петрі наносили краплю попередньо гомогенізованого палива за допомогою стерильного шпателя.

Інкубацію проводили протягом 7 діб за температури 25 ± 2 °C у затемнених умовах, без впливу прямих сонячних променів. Упродовж інкубаційного періоду та після його завершення оцінювали ступінь мікробного ураження для визначення ефективності дії присадки.

Продукти переетерифікації тригліцеридів рослинних олій, представляють інтерес не тільки як добавки, що розширюють ресурси дизельних палив, але і як присадки, що поліпшують їх експлуатаційні характеристики. Це дозволяє відмовитися від застосування спеціальних присадок і отримати певний економічний ефект.

В результаті проведених досліджень розроблені композиції сумішевого дизельного палива, які можуть використовуватися в дизельних двигунах в умовах України цілий рік та мають низьку собівартість за рахунок використання некондиційних відходів виробництва соняшникової олії. Використання даних паливних композицій більш екологічно за рахунок додавання метилових естерів жирних кислот.

5.2 Паливна композиція з покращеною стійкістю до мікробіологічного ураження

Дана паливна композиція має наступний склад:

1) МЕЖК: 5,0-30,0%;

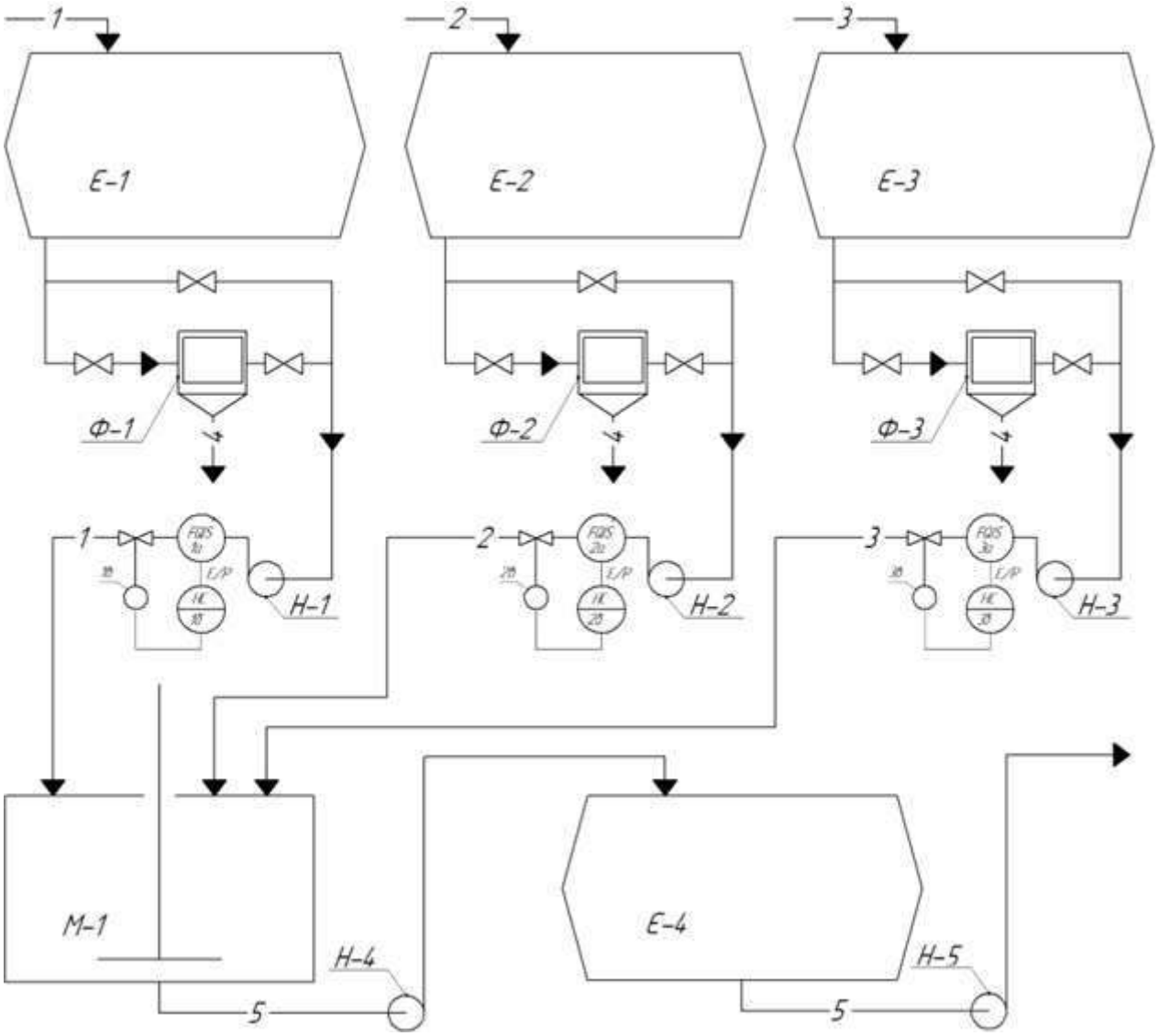
2) біоцидна присадка (КЗРБС): 1,0-8,0 %;

3) дизельне паливо: 62,0-94,0 %.

Паливна композиція, яка містить 5% КЗРБС характеризується відсутністю бактеріологічного та мікологічного ураження за рахунок біоцидних властивостей присадки [150]. Розроблена паливна композиція призначена для використання в дизельних двигунах.

5.3. Принципова технологічна схема компаундування сумішевого дизельного палива з біоцидною присадкою

Зважаючи на перспективність отриманої композиції, розроблено принципову технологічну схему установки виробництва палива, яке містить МЕЖК та біоцидну присадку (рисунок 5.1).



Є-1 – ємність для дизельного палива; Є-2 – ємність для МЕЖК; Є-3 – ємність для біоцидної присадки; Є-4 – ємність для сумішевого палива; Ф-1-3 – фільтри, Н-1-5 – насоси, М-1 – міксер.

Рисунок 5.1 – Технологічна схема компаундування сумішевого дизельного палива з біоцидною присадкою

Компаундування є останньою стадією виробництва палива. На цій стадії з існуючих компонентів можна приготувати паливо, яке відповідає діючим стандартам. На нафтопереробних заводах для виробництва дизельного палива використовують автоматизовані системи змішування у необхідному співвідношенні. Це дозволяє одержати паливо з чітким складом поліпшити

екологічний стан навколишнього середовища якості та надійності продукції, та мінімізувати участь людей у процесах небезпечних для здоров'я.

Дана схема складається з операторської, яка знаходиться в технічному приміщенні та відкритого майданчику, на якому розташовані: горизонтальні ємності з сировиною (Є-1-3), міксер (М-1), насоси (Н-1-5), фільтри (Ф-1-3), ємність для готової продукції (Є-4). Сумішеве дизельне паливо зберігається у відповідній ємності, звідки відвантажується безпосередньо до цистерн автомобільного транспорту.

Процес виробництва сумішевого дизельного палива з біоцидною присадкою відбувається наступним чином. З ємності Є-1 через фільтр Ф-1 до міксера М-1 подається дизельне паливо. Аналогічно з ємностей Є-2 та Є-3 через фільтри Ф-2 та Ф-3 до М-1 подаються МЕЖК та біоцидна присадка. Кількість компонентів та їх співвідношення залежать від рецептури композиції. Контроль співвідношення компонентів відбувається за допомогою лічильників-дозаторів (FQIS 1а-3а) та засувок з пневмоприводом (1в-3в). Також передбачена можливість ручного керування засувками за допомогою панелей керування (1б-3б).

Оскільки МЕЖК мають змащувальні властивотсі [151], доцільним є реалізація наведеної технологічної схеми безпосередньо на нафтопереробному підприємстві, встановивши додаткове насосно-ємнісне обладнання паралельно із вузлом додавання протизадирних присадок. Таке розташування дозвлить за необхідності переключатися міжвиробництвом традиційного та сумішевого палива без розширення штату співробітників підприємства.

5.4 Розрахунок техніко-економічної ефективності застосування сумішевих дизельних палив

На собівартість МЕЖК впливає низка факторів: урожайність, вартість сировини, реактивів, обладнання, вихід олії з сировини, можливість та доцільність використання побічних продуктів виробництва, витрати на електроенергію та заробітну плата.

Розраховано собівартість і ціну МЕЖК виготовленого з ріпакової та соняшникової олій. Річний об'єм виробництва розраховується виходячи з наступного режиму роботи: цілодобово, 8 годин на зміну, 22 дні на місяць, 251 день на рік.

У таблиці 5.1 наведені матеріальні баланси виробництва 1 т МЕЖК з ріпакової та соняшникової олій. У таблиці 5.2 наведено розрахунок собівартості та ціни 1 т МЕЖК.

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс виробництва МЕЖК

Показник	Ріпакова олія		Соняшникова олія	
	%	т	%	т
Взято				
Сировина	77,04	1,1	78,68	1
Метанол	10,08	0,144	7,55	0,096
Гідроксид натрію	1,33	0,019	0,79	0,01
Вода	7,35	0,105	8,26	0,105
інше	4,2	0,06	4,72	0,06
Всього:	100	1,428	100	1,271
Отримано				
Основна продукція:				
МЕЖК	70,03	0,98	70	1
Побічні продукти:				
Сирий гліцерин	14,01	0,2	11,1	0,1
Вода	8,19	0,117	6,5	0,059
Втрати	7,77	0,111	12,4	0,112
Всього:	100	1,408	100	1,271
Сировина	14,01	0,2	11,1	0,1

Таблиця 5.2 – Розрахунок собівартості та ціни 1 т МЕЖК*

Стаття витрат	Ціна	Ріпакова олія		Соняшникова олія	
		нат.од	грн	нат.од	грн
1. Сировина та основні матеріали:					
Олія, т		1,1	15400	1	19950
Метанол, кг	49,406	144	7114,46	96	4743,0
2. Допоміжні матеріали					
Гідроксид натрію, кг	66,5	19	1263,5	10	665,00
Вода, кг	5	105	525	105	525,00
Фільтруючі матеріали, кг	1,25	60	75	60	75,00
Електроенергія, кВт	9	61	549	61	549,00
Зарплата			57,67		64,79
Витрати на утримання та експлуатацію обладнання			94,40		101,64
Виробнича собівартість			25079,03		26673,41
накладні витрати			1003,16		1066,94
Повна собівартість			26082,19		27740,34
Основна продукція - МЕЖК		0,98	22532,85	1	25740,34
Попутна продукція – гліцерин, т	20000	0,2	4000	0,1	2000
Прибуток ((5% від с/б)			1253,951		1333,67
Ціна без ПДВ			23786,8		27074,01
ПДВ			4757,36		5414,803
Ціна			28544,16		32488,82

* актуальні ціни на лютий 2025 року.

Доцільним, перспективним та більш екологічними видом палива є суміш, яка складається з 63% мінерального дизельного палива, 30% МЕЖК та 7% КЗРБС. Дана концентрація не вимагає суттєвих конструкційних змін та особливих умов зберігання та транспортування. Матеріальний баланс виробництва такої композиції потужністю 1т МЕЖК/добу наведений в таблиці 5.3. Режим роботи установки – 24 години на добу, 251 день на рік. Перелік обладнання, необхідного для реалізації

технологічної схеми, наведеної на рисунку 5.1, його вартість та норма амортизації наведена в таблиці 5.4.

Таблиця 5.3 – Матеріальний баланс установки компаундування сумшевого палива

Потік	% мас.	кг/год.	т/добу	т/рік
Прихід				
ДП	63	87,50	2,10	527,10
МЕЖК	30	41,67	1,00	251,00
КЗРБС	7	9,72	0,23	58,57
Всього	100	138,89	3,33	836,67
Витрата				
Сумішеве паливо	100	138,89	3,33	836,67
Всього	100	138,89	3,33	836,67

Таблиця 5.4 – Розрахунок середньорічної вартості основного виробничого обладнання та амортизаційних відрахувань.

Найменування обладнання	Вартість одиниці, грн/шт	Кіль-кість, шт	Вартість облад-нання, грн	Строк експлу-атації, років	Норма аморти-заційних відраху-вань, долі	Аморти-зація, грн/рік
Ємності Є-1, Є-2, Є-3 об’ємом 5 м^3	222000 [152]	3	666000,00	10	0,1	66000,00
Ємність Є-4 об’ємом 100 м^3	575000 [153]	1	575000,00	10	0,1	57500,00
Насоси Н-1 – Н-4	4381 [154]	4	17524,00	10	0,1	1752,40
Насос Н-5	70176 [155]	1	70176,00	10	0,1	7017,60
Фільтри Ф-1 – Ф-3	12000 [156]	3	36000,00	10	0,1	36000,00
Міксер М-1	695000 [157]	1	650000,00	10	0,1	65000,00
Дозатори FQS1 – FQS3	9000 [158]	3	27000,00	10	0,1	2700,00
Всього		16	2041700,00			204170,00

У таблиці 5.5 наведено розрахунок собівартості та ціни 1 т сумішевого палива.

Установка компаундування не потребує водопостачання, тому єдиною статтею енерговитрат є електрична енергія. Орієнтовна витрата електроеергії прийнята виходячи із потужності електрообладнання установки. Фонд заробітної плати працівників не входить до розрахунку собівартості сумішевого палива, оскільки виробництво здійснюється персоналом, задіяним на існуючій установці компаундування.

Таблиця 5.5 – Розрахунок собівартості та ціни 1т сумішевого палива

Стаття витрат	Од. вим.	Ціна	нат. од	грн
1. Сировина та основні матеріали:				
ДП	т	54700	0,63	34461,00
МЕЖК	т	32500	0,3	9750,00
КЗРБС	т	6800	0,07	476,00
2. Електроенергія	кВт	9	3,2	28,80
3. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання				243,06
Виробнича собівартість				44958,86
накладні витрати				1798,35
Повна собівартість				46757,21
Прибуток (5% від с/б)				2337,86
Ціна без ПДВ				49095,07

Подальшим етапом економічних розрахунків стало визначення прогнозованих показників ефективності виробництва сумішевого палива на існуючих нафтопереробних підпиємствах, а саме: чистої приведеної вартості – NPV, внутрішньої норми дохідності – IRR, дисконтованиого періоду окупності – DPP, індекс прибутковості – PI.

Розрахунок чистої приведеної вартості проведено за формулою [159]:

$$NPV = \sum_{t=1}^{T} \frac{CF_t}{(1+r)^t} - IC \quad (5.1)$$

Де CF_t — грошовий потік у *t* році, грн;

r — ставка дисконтування, 22,4%;

T— тривалість проєкту, 10 років;

Початкові інвестиційні витрати визначено з вартості обладнання для виробництва сумішевого дизельного палива, яке необхідно встановити із додаванням вартості монтажу, яка прийнята на рівні 20% вартості обладнання. Згідно таблиці 5.4. вартість обладнання дорівнює 2041700 грн, отже IC=2041700*1,2=2450040 грн.

Значення річного прибутку в кожному році розраховано за формулою [160]:

$$CF_t = (Pr - Ik) \times Q \quad (5.2)$$

Де Q – річний обсяг виробництва сумішевого палива, т/рік;

Pr – ціна сумішевого палива, грн/т;

Ik – витрати на виробництво сумішевого палива (його собівартість), грн/т.

Згідно таблиць 5.3, 5.4 Q=836,67 т/рік, Pr=49095,07 грн/т, Ik=46757,21 грн/т.

Оскільки згідно [161] на сумішеве паливо розповсюджується знижена відносно ДП ставка акцизного податку на пальне (250,75 та 359 євро/1000л відповідно), значення Ik знижено на різницю ставок акцизного податку ыз розрахунку середньоквартального курсу євро рівного 43,87грн [162]:

$$Ik = 46757{,}21 - (359{,}00 - 250{,}75) * 43{,}87 = 42008{,}29 \text{грн/т}$$

Таким чином:

$$CF_t = (49095{,}07 - 42008{,}29) \times 836{,}67 = 5929303 \text{ грн/рік}$$

За допущення, що прибуток буде стабільним кожного року, значення $\sum_{t=1}^{T} \frac{CF_t}{(1+r)^t}$ з рівняння (5.1) розраховано як теперішню вартість ануїтету PV A за наступною формулою [163]:

$$PV\ A = CF_t \times \frac{1-(1+r)^{-T}}{r} \quad (5.3)$$

$$PV\ A = 5929303 \times \frac{1-(1+0{,}224)^{-10}}{0{,}224} = 20514151 \text{ грн/рік}$$

Чиста приведена вартість складає:

$$NPV = 20514151 - 2450040 = 20514151 \text{ грн/рік}$$

Оскільки NPV >0, проєкт економічно вигідний за даних умов. Слід зазначити, що NPV може зменшуватися в разі збільшення ціни сировини для виробництва сумішевого палива. Залежність чистої приведеної вартості виробництва від зміни вартості сировини наведена на рисунку 5.2. Розрахунки проведені згідно формул (5.1) – (5.3).

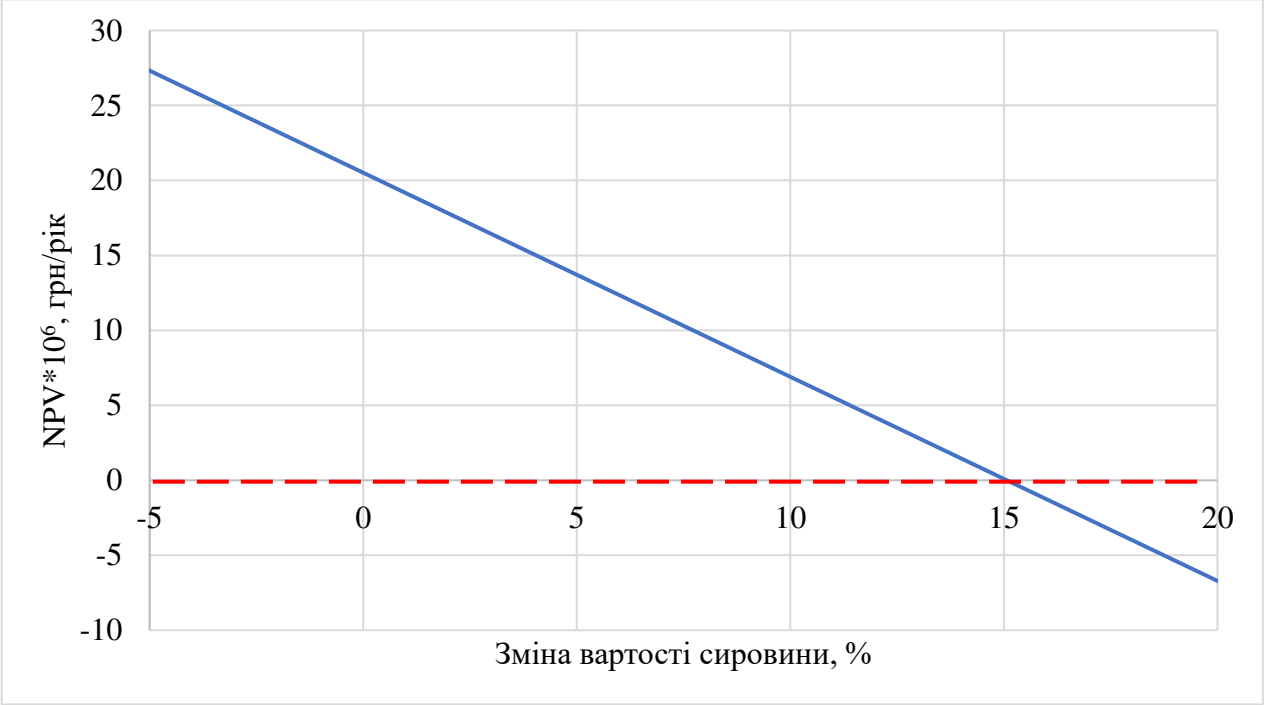


Рисунок 5.2 – Залежність чистої приведеної вартості виробництва сумішевого палива від зміни вартості сировини

Зміна вартості виробницта впливає на чисту приведену вартість. Точка беззбитковності складає +10 % від базового рівня. Якщо собівартість виготовлення сумішевого дизельного палива підвищиться більше ніж на 15% виробництво стане збитковим, оскільки лінія перетинає вісь NPV=0).

Індекс рентабільності інвестицій (PI) розраховано за наступною формулою [159]:

$$PI = \frac{\sum_{t=1}^{T} \frac{CF_t}{(1+r)^t}}{IC} \quad (5.4)$$

Враховуючи формулу (5.3) отримано:

$$\text{PI} = \frac{PV\ A}{IC} \quad (5.5)$$

$$\text{PI} = \frac{20514151}{2450040} = 9{,}37$$

Оскільки PI >1, інвестиція вигідна за даних умов. На кожну вкладену 1 грн завод отримує 9,37 грн теперішньої вартості прибутку.

PI зменшується при збільшенні вартості сировини та ставки дисконтування. При досягненні критичної межі (PI=1) виробництво стане збитковим. Зміна PI для різних значень ставки дисконтування в звлежності від вартості сировини наведено на рисунку 5.3.

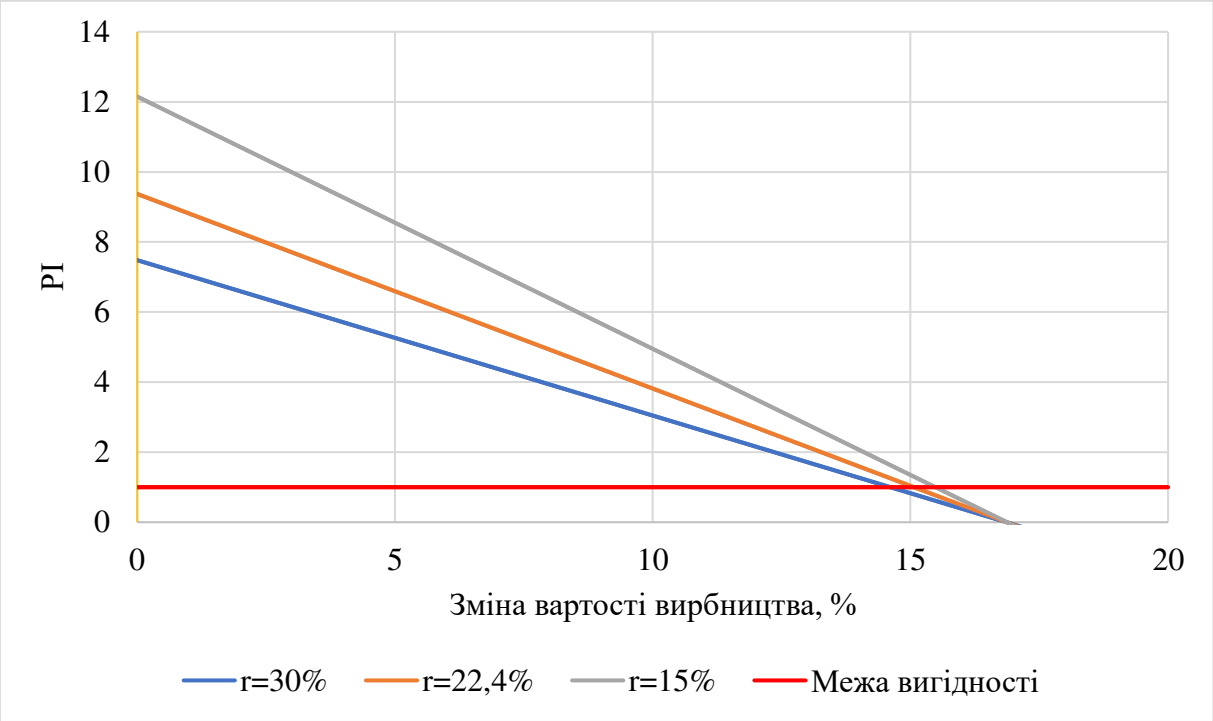


Рисунок 5.3 – Графік зміни індексу рентабельності (PI) в залежності від витрат і ставки дисконтування

Важливим параметром економічної ефективності є розрахунок внутрішньої норми дохідності (IRR) проєкту. IRR — це така ставка дисконтування r, при якій NPV проєкту дорівнює нулю [159].

$$0 = \sum_{t=1}^{\text{T}} \frac{CF_t}{(1+IRR)^t} - IC \quad (5.6)$$

Коли щорічний грошовий потік постійний, IRR дуже близький до тієї ставки r, яка задовольняє:

$$IC = CF \times \frac{1-(1+r)^{-T}}{r} \quad (5.7)$$

Після підстановки числових значень початкових інвестицій, річного прибутку та часу отримано:

$$2450040 = 5929303 \times \frac{1-(1+IRR)^{-10}}{IRR}$$

Методом підбору отимано, що вказана рівність виконується за IRR ≈ 242%.

Також було розраховано дисконтований період окупності (DPP) – це час, за який сума дисконтованих грошових потоків покриє початкові інвестиції. DPP розраховується як строк до момента виконання наступної рівності [159]:

$$\sum_{t=1}^{DPP} \frac{CF_t}{(1+r)^t} = IC \quad (5.8)$$

Розрахунок проведено для грошового потоку кожного року:

$$PV_t = PV_{t-1} + \frac{CF_t}{(1+r)^t} \quad (5.9)$$

Результати розрахунку представлені графічно на рисунку 5.4.

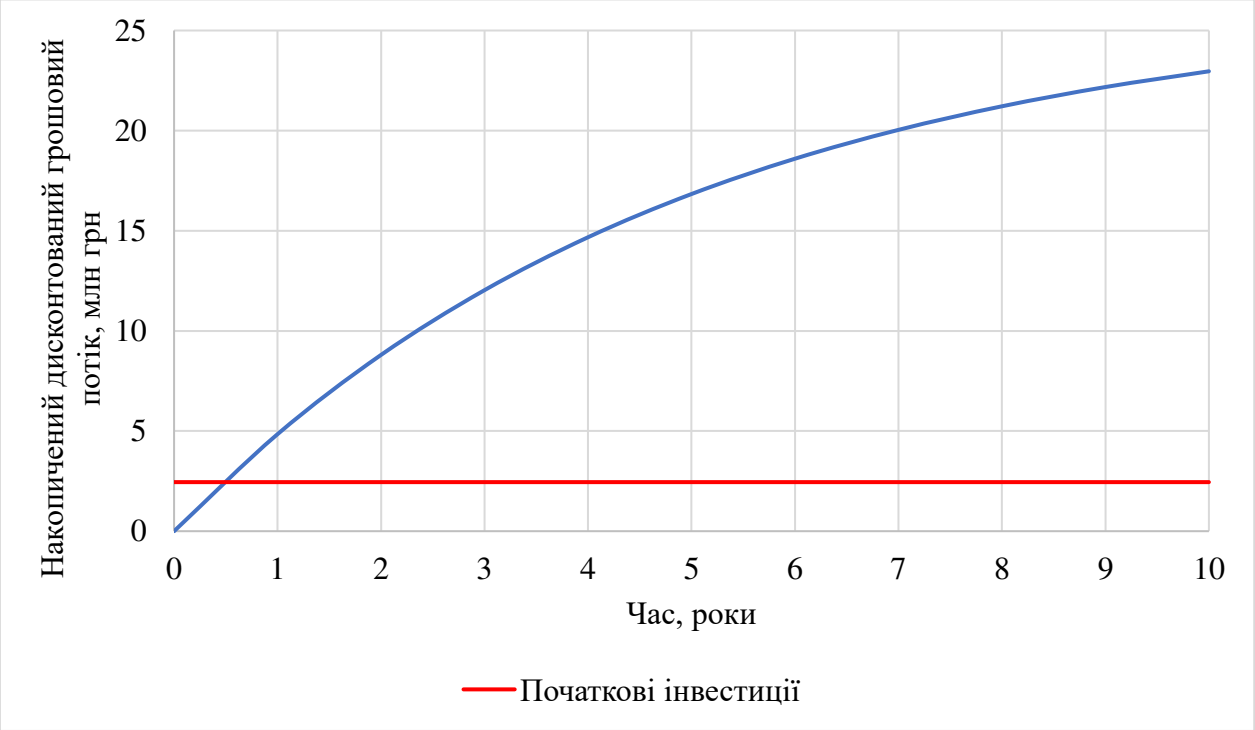


Рисунок 5.4 – Графік окупності виробництва сумішевого палива в часі.

Як видно з рисунку, вже на 1 році виконується дана рівність, інвестиції повністю покриваються дисконтованим прибутком.

Для підвищення достовірності висновку щодо доцільності впровадження запропонованої установки проведено розрахунок сенситивності PI до зміни ціни на ДП чи МЕЖК. Розрахунок проведено за формулами (5.2, 5.3, 5.5), результат наведений в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Сенситивність індекса рентабельності в залежності від ціни основних компонентів сумішевого палива.

Зміна	Щорічний прибуток (CF), грн	PI, %	Висновок
Базовий	5929303	9,37	Вигідно
+20% МЕЖК	4232536	6,69	Менш вигідно
−20% МЕЖК	7626070	12,06	Вигідно
+20% ДП	-67854	<1	Збиток
−20% ДП	11926460	38,74	Дуже вигідно

Навіть за несприятливих умов (+20% до ціни МЕЖК) проєкт залишається прибутковим (PI = 6,69%). У кращих умовах (зниження ціни МЕЖК або ціни ДП) ефективність значно зростає. Єдиним ризикованим сценарієм, за якого виробництво стає збитковим, є підвищення ціни ДП на 20%. На основі наведеного вище можна зробити висновок про доцільність реалізації установки компаундування за розробленою схемою, оскільки проект має високий рівень прибутковості у більшості реалістичних сценаріїв та стійкий до підвищення вартості сировини (МЕЖК).

Не менш важливим економічним аспектом впровадження виробництва сумішевого дизельного палива є екологічна ефективність.

При використання 1 літру мінерального дизельного палива в атмосферу викидається 2,68 кг CO_2, водночас, при використанні МЕЖК ≈ 0,3-0,5 кг CO_2

(зважаючи на велику різницю між рівнем викидів CO_2 для різних видів палива, в розрахунках рівень викидів при використанні МЕЖК гіпотетично приймається за нуль).

Продуктивність виробництва ≈3900л сумішевого палива на добу (при середній густині рівній 0,85 кг/л) = 978900 л/ рік (251 робочий день).

При використанні чистого дизельного палива викиди CO_2 склали би:

$$978900 \text{ л/рік} \times 2{,}68 \text{ кг } CO_2 = 2623452 \text{ кг } CO_2/\text{рік}$$

При використанні сумішевого палива складає:

$$978900 \text{ л} \times 0{,}63 \times 2{,}68 \text{ кг } CO_2 = 1652775 \text{ кг } CO_2/\text{рік}$$

Отже, річна економія викидів CO_2 складає = 2623452-1652775= 970677 кг CO_2/рік.

Також зниження викидів летких органічних сполук на 30-40% у порівнянні з дизельним паливом. Зменшення залежності від викопних палив, через додавання добавок з відновлювальних джерел.

Можна зробити висновок, що виробництво сумішевого дизельного палива є більш екологічно ефективним. Це дозволяє отримувати пільги та субсудії за «зелені» технології через державні програму підтримки альтернативних видів палив. Можна отримати часткову компенсацію вартості обладнання (до 30-40%).

Отже, вартість МЕЖК та готового сумішевого палива відрізняється в залежності від сировини, але в будь-якому разі несе за собою економічну доцільність.

При виготовленні МЕЖК безпосередньої на сільськогосподарських об’єктах з використанням в якості сировини жировмісних відходів та використання для виробничих потреб вартість МЕЖК може бути знижена та, як наслідок, більш вагомий економічним ефект.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено актуальну науково-технічну задачу, що характеризується науковою новизною та має практичне значення і полягає у розробці біологічно інертної, модифікованої естерами карбонових кислот, паливної композиції, яка не здійснює руйнівного впливу на конструкційні полімерні матеріали.

Проведені теоретичні і експериментальні дослідження дозволяють сформулювати наступні висновки:

1. Уперше розроблена сумішева дизельна паливна композиція з додаванням 30% метилових естерів карбовоних кислот та біоцидної добавки. Запропоновано в якості біоцидної присадки кубові залишки ректифікації бутилових спиртів, визначено її ефективність та експериментально-розрахунковим методом обгрунтовані мінімальні ефективні застосуванні в паливах із вмістом метилових естерів жирних кислот 0..30 % об: для палива із додаванням метилових естерів жирних кислот із соняшникової олії мінімальні ефективні концентрації біоцидної присадки становлять 5..7,5% об., для палива із додаванням метилових естерів жирних кислот із ріпакової олії – 2,7..8% об.

2. Уперше розроблено методику кількісного визначення ступеня мікробіологічного ураження сумішевих палив, яка ґрунтується на комбінацій існуючих методів виявлення мікробіологічного ураження палив. Використання культивування на щільних поживних середовищах у чашках Петрі забезпечує можливість виявлення мікроорганізмів, присутніх на фільтрах, навіть у таких концентраціях, які неможливо ідентифікувати виключно гравіметричним способом. Додаткове застосування паперових фільтрів підвищує точність мікроскопічного аналізу, дозволяючи зменшити похибку, пов’язану з нерівномірним розподілом мікробних клітин у зразках палива.

3. Визначенно ступінь мікробіологічного ураження різних зразків моторних палив. Виділенні, охарактеризовані та ідентифіковані мікроорганізми, які знаходилися в паливі. Серед них виділені активні деструктори палив та

конструкційних матеріалів: гриби Cladosporium Resinae та Aspergillius, а також бактерії Pseudomonas. В ряду дизельне паливо – метилові естери жирних кислот із соняшникової олії – метилові естери жирних кислот із ріпакової олії встановлено закономірність до збільшення ступеня як бактеріологічного, так і мікологічного забруднення: для вказаного ряду ступінь бактеріологічного забруднення становить 173333, 264445 та 518333 КУЕ/л, мікологічного забруднення – 1389, 5278 та 21667 КУЕ/л відповідно.

4. Встановлено кінетичні закономірності набрякання полімерних матеріалів різної хімічної будови, що застосовуються в паливних системах, в сумішевому дизельному паливі і визначено, що даний процес перебігає в дві стадії як за температури 25 °С (наближеній до режиму простою), так і при 120 °С (наближено до роботи дизельного двигуна в позаштатних умовах): перша – активна стадія, друга — повільна стадія процесу. З'ясовано залежність зміни енергії активації процесу набрякання полімерних матеріалів від хімічної будови полімерної матриці і показано, що значення енергії активації для всіх зразків полімерних матеріалів нівелюється значеннями передекспоненційного множника А, який характеризує загальну кількість зіткнень молекул полімерних матеріалів із молекулами розчинника в залежності від щільності та структури тривимірної сітки.

5. Запропоновано підхід до вибору полімерних матеріалів, стійких до впливу естерів жирних кислот, який базується на порівнянні спорідненності палива та полімерних матеріалів з використанням константи Хаггінса в якості критерія. Показано, що стійкість полімерних матеріалів до набрякання при контакті із сумішевим дизельним паливом зменшується в наступному ряду досліджених матеріалів на основі полімерних матьриць: бутадієн-нітрильний каучук з середнім вмістом акрилонітрилу (БНК-26), поліхлоропрен, полісечовина та поліуретан. Рекомендовано оцінювати стійкість полімерних матеріалів при контакті з сумішевим дизельним паливом за першою (активною) стадією процесу набрякання як за 25°С, так і за 120°С. Досліджено полімерні матеріали (бутадієн-нітрильний каучук із середнім вмістом акрилонітрилу (БНК-26), полісечовина,

поліуретан, поліхлоропрен) та обрано найбільш стійкі до набряканння в сумішевих паливах полімерні матеріаліи на основі БНК-26.

6. Розроблено принципову технологічну схему компаундування, яка використовуючи дизельне паливо, метилові естери жирних кислот та біоцидну присадку що дозволяє отримувати сумішеве дизельне паливо, що відповідає вимогам нормативних документів, що діють в Україні. Розроблені технічні умови на сумішеве дизельне паливо з багатофункціональної добавкою

7. У результаті проведеного техніко-економічного аналізу встановлено, що виробництво сумішевого дизельного палива на основі метилових естерів жирних кислот та компонентів рослинного походження є економічно доцільним (чиста приведена вартість становить 20 514 151 грн) та інвестиційно привабливим. Розрахунки показали рентабельність проєкту (індекс рентабельності=9,37 грн), швидку окупність (менше року) та значний прибуток при раціональному виборі сировини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1 Про загальні збори учасників Асоціації «Укроліяпром» https://ukroilprom.org.ua/news/pro-zagalni-zbory-uchasnykiv-asotsiatsiy-ukroliyaprom-311/

2 Silva G.S., Rezende R.P., Romano C.C., Dias J.C.T., Marques E.L.S., Lobo I.P., da Cruz R.S. An outlook on microbial behavior. Mimicking a biodiesel (B100) spill in sandy loam soil. *Fuel.* 2019. № 235. P. 589 – 594.

3 Prince R.C., Haitmanek C., Lee C.C. The primary aerobic biodegradation of biodiesel B20. *Chemosphere*. 2008. № 71. P. 1446 – 1451.

4 Deora P. S., Verma Y., Muhal R. A., Goswami C., Singh, T. Biofuels: An alternative to conventional fuel and energy source. *Materials Today: Proceedings.* 2022. № 48. P. 1178 – 1184. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.227

5 Fifth Edition WORLDWIDE FUEL CHARTER SEPTEMBER 2013 European Automobile Manufacturers Association Brussels, Alliance of Automobile Manufacturers Washington, Truck and Engine Manufacturers Association Chicago.

6 Chen H., Ding M., Li Y., Xu H., Li Y., Wei, Z. Feedstocks, environmental effects and development suggestions for biodiesel in China. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. 2020. № 7 (6). P. 791 – 807. https://doi.org/10.1016/j.jtte.2020.10.001

7 Zhuk H.V. Perspektyvy vyrobnytstva alternatyvnoho avtomobilnoho palyva v Ukraini. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.* 2022. № 8: P. 19 – 24. https://doi.org/10.15407/visn2022.08.019

8 EN 590 (2009) European Committee for Standardization. Automotive fuels: Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines : requirements and test methods. Brussels : CEN, European Committe for Standardization, 2004. 17 P.

9 Yakovlieva A.V., Boichenko S.V., Lejda K., Vovk O.O. Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives. K.: National aviation university, 2019. 207 P.

10 Antonova Z. A., Maksimuk Y. V., Kruk V. S., Kursevich V. N. Influence of production technology on characteristics of methyl esters of higher fatty acids. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2012; № 48 (3). P. 169 – 174. https://doi.org/10.1007/s10553-012-0354-z

11 Shevchenko O.B., Danilov A.M. Use of bio-diesel as an additive to petroleum fuel. *Chemistry and technology of fuels and oils.* 2018. Vol. 53 (6). P. 823 – 829. https://doi.org/10.1007/s10553-018-08671

12 Wu G. A., Jun C.G., Nag J. C. Comprehensive Review of the Application Characteristics of Biodiesel Blends in Diesel Engines. *Appl. Sci*. 2020. № 10 (22). P. 10 − 31. https://doi.org/10.3390/app10228015

13 Abed K. A., Gad M. S., El Morsi A. K., Sayed M. M., Elyazeed S. A. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Egyptian journal of petroleum.* 2019. № 28 (2). P. 183 – 188.

14 Candeia R. A., Silva M. C. D., Carvalho Filho J. R., Brasilino, M. G. A., Bicudo T. C., Santos I. M. G., Souza A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. *Fuel*. 2009. №88(4). P. 738-743.

15 Zheng F., Cho H.M. The Effect of Different Mixing Proportions and Different Operating Conditions of Biodiesel Blended Fuel on Emissions and Performance of Compression Ignition Engines. *Energies*. 2024. № 17 (2). P. 344. https://doi.org/10.3390/en17020344

16 Yaakob Z., Mohammad M., Alherbawi M., Alam Z., Sopian K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2013. № 18. P. 184 – 193.

17 Ceron Ferrusca M., Romero R., Martinez S.L., Ramirez-Serrano A., Natividad R. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: A Perspective on Catalytic Processes. *Processes*. 2023. № 11 (7). 1952. https://doi.org/10.3390/pr11071952

18 Chandran D. Compatibility of diesel engine materials with biodiesel fuel. *Renew. Energy.* 2020. № 147. P. 89 – 99.

19 Lima A. C., Hachemane K., Ribeiro A. E., Queiroz A., Gomes M.C.S., Brito P. Evaluation and kinetic study of alkaline ionic liquid for biodiesel production through

transesterification of sunflower oil. *Fuel.* 2022. № 324. P. 124586. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124586

20 Wang X., Yang K., Cai R., ChenYang Y., Huang Z., Han B. Optimization and kinetics of biodiesel production from soybean oil using new tetraethylammonium ionic liquids with amino acid-based anions as catalysts. *Fuel*. 2022. № 324. P. 124510. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124510

21 Asif M., Javed F., Younas M., Gillani M. A., Zimmerman W. B., Rehman F. Investigating biodiesel production from Chicken fat oil using bi-functional catalysts and microbubble mediated mass transfer. *Fuel.* 2024. № 358. P. 130125. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130125

22 Olubunmi B.E., Alade A.F., Ebhodaghe S.O., Oladapo O.T. Optimization and kinetic study of biodiesel production from beef tallow using calcium oxide as a heterogeneous and recyclable catalyst. *Energy Conversion and Management.* 2022. № 14. P. 100221. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100221

23 Pradana Y.S., Dewi R.N., Livia K.D. Advancing biodiesel production from microalgae Spirulina sp. by a simultaneous extraction–transesterification process using palm oil as a co-solvent of methanol. *Open Chem.* 2020. № 18 (1). P. 833 – 842.

24 Carlucci C. An Overview on the Production of Biodiesel Enabled by Continuous Flow Methodologies. *Catalysts*. 2022. № 12 (717). P. 1 – 31. https://doi.org/10.3390/catal12070717

25 Ziaei S. M., Szulczyk K. R. Estimating the potential of algal biodiesel to improve the environment and mitigate palm oil mill effluents in Malaysia. *Journal of Cleaner Production.* 2022. № *338. P.* 130583. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130583

26 Мадей В.В., Волков О.М. Оптимізація процесу паливоподачі дизелів суден морського транспорту під час використання паливних сумішей до складу яких входить біодизельне паливо. *Суднові енергетичні установки : науково-технічний збірник.* 2022. № 45. С. 43-56. doi: 10.31653/smf45.2022.43-56.

27 ДСТУ 7688:2015 Паливо дизельне Євро. Технічні умови. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 28.05.2015 № 45.

28 Loo D.L., Teoh Y.H., How H.G., Teh J.S., Andrei, L.C., Starčević S., Sher F. Applications characteristics of different biodiesel blends in modern vehicles engines: a review. *Sustainability.* 2021. № 13 (17). P. 9677. https://doi.org/10.3390/su13179677

29 Lacalle R.G., Gómez-Sagasti M.T., Garbisu C., Becerril J.M. The degradation of fatty acid methyl esters improved the health of soils simultaneously polluted with metals and biodiesel blends. *Fuel.* 2021. № 291. P. 120158. doi:10.1016/j.fuel.2021.120158

30 Hasan M.M., Rahman M.M. Performance and emission characteristics of biodiesel-diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. № 74: P. 938 – 948. https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.045

31 Pinto A.C., Guarieiro L.L.N., Rezende M.J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., Andrade J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2005. № 16 (6b). P. 1313 – 1330. doi:10.1590/s0103-50532005000800003

32 Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko, S., Levterov, A., Savytskyi V. Comparison of power-ecological characteristics of diesel engine work on mixed diesel fuels on the basis of ethyl esters of rapeseed and sunflower oils. *Chem. Chem. Technol*. 2015. №13. 383 − 390. https://doi.org/10.23939/chcht09.03.383

33 Yesilyurt M.K. The effects of the fuel injection pressure on the performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with waste cooking oil biodiesel-diesel blends. *Renewable Energy.* 2019. № 132. P. 649 – 666. doi:10.1016/j.renene.2018.08.024 10.1016/j.renene.2018.08.024

34 Altarazi Y.S., Yusaf T., Yu J., Gires E., Ghafir M.F.A., Lucas J. A review of engine performance and emissions using single and dual biodiesel fuels: Research paths, challenges, motivations and recommendations. *Fuel.* 2022. № *326. P.* 125072.

35 Fazal M.A., Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H. Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; Performance; emission and engine durability,

Renew. Sustain. *Energy*. 2011. № 15 (2). P. 1314 – 1324, https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.004

36Ibadurrohman I.A., Hamidi N., Yuliati, L. The role of the unsaturation degree on the droplet combustion characteristics of fatty acid methyl ester. *Alexandria Engineering Journal*. 2022. № 61 (3). P. 2046 – 2060. https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.07.038

37 Осадчук П.І., Кудашев С.М. Використання продуктів переробки рослинної олії як альтернативне паливо. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*. 2013. № 44 (1). С. 79 – 83.

38 Fashe L., Zuowen L., Zihao N., Hua W. Effect of biodiesel components on its lubrication performance. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. № 8 (5). P. 3681 – 3687. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.011

39 Sorate K.A., Bhale P.V. Impact of biodiesel on fuel system materials durability. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2013. № 72. P. 48 – 57.

40 Sia C.B., Kansedo J., Tan Y.H., Lee K.T. Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2020. № *24*. P. 101514. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101514

41 Sorate K.A., Bhale P.V. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. № 41. P. 777 − 798. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.079

42 Zhang X., Li N., Wei Z., Dai B., Han S. Synthesis and evaluation of bifunctional polymeric agent for improving cold flow properties and oxidation stability of diesel-biodiesel blends. *Renewable Energy*. 2022. №122. P. 737 – 748. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.06.110

43 Sierra-Cantor J.F., Guerrero-Fajardo C.A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. № *72. P.* 774 – 790. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.077

44 Yeşilyurt M.K., Öner İ.V., Yılmaz E.Ç., Thangaraja J. Biodiesel induced corrosion and degradation. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi.* 2019. № 25 (1). P. 60 – 70. https://dx.doi.org/10.5505/pajes.2018.01885

45 Abdurrojaq N., Nulhakim L., Zaelani R., Ginanjar K., Anggarani R., Aisyah L., Wibowo C.S. Assessing water affinity properties of biodiesel, diesel fuel, and blends by measuring water saturation and water absorption. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2023. Vol. 1187. No. 1, P. 012042. doi 10.1088/1755-1315/1187/1/012042

46 Passman F. Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 – a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2012. № 81. P. 87 − 104. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.08.002

47 Alcántara-Carmona A., López-Giménez F.J., Dorado M.P. Compatibility studies between an indirect injection diesel injector and biodiesel with different composition: Stationary tests. *Fuel.* 2022. № *307. P. 121788.* doi:10.1016/j.fuel.2021.121788

48 Rocabruno-Valdes C.I., Gonz alez-Rodriguez J.G., Díaz-Blanco Y., Juantorena A.U., Munoz-Ledo J.A., El-Hamzaoui Y.. Corrosion rate prediction for metals in ~ biodiesel using artificial neural networks. *Renew Energy*. 2019. № 140. P.592 – 601. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.065.

49 Bineesh C.M., Thangaraja J. Material Compatibility of Fatty Acid Methyl Esters on Fuel Supply System of CI Engines. *Materials Today: Proceedings*. 2018; № 5 (5). P. 11678 – 11685. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.137.

50 Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. - М.: Химия, 1986. - 264 С.

51 Shahabuddin M., Mofijur M., Shuvho M.B.A., Chowdhury M.A.K., Kalam M.A., Masjuki H.H., Chowdhury M.A. A study on the corrosion characteristics of internal combustion engine materials in second-generation jatropha curcas biodiesel. *Energies*. 2021. № 14 (14). P. 4352.

52 Bücker F., Moura T.M., Cunha M.E., Quadros P.D., Cazarolli J.C., Caramao E.B., Frazzon A.P.G., Bento F.M. Evaluation of the deteriogenic microbial community

using qPCR, n-alkanes and FAMEs biodegradation in diesel, biodiesel and blends (B5, B10, and B50) during storage. *Fuel*. 2018. № 233. P. 911 − 917. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.076

53 De Siqueira Cavalcanti E.H., Zimmer A.R., Bento F.M., Ferrao M.F. Chemical and microbial storage stability studies and shelf life determinations of commercial Brazilian biodiesels stored in carbon steel containers in subtropical conditions. *Fuel*. 2019. № 236. P. 993 – 1007. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.043

54 Shkilniuk I. Investigation of the microbiological stability of traditional and alternative aviation fuels. *Symposium on Sustainable Aviation*. Proc. of 1st International Simposium. Istanbul. 2015. P.4.

55 Cavalcanti E.H., Zimmer A.R., Bento F.M., Ferrão M.F. Chemical and Microbial Storage Stability Studies and Shelf Life Determinations of Commercial Brazilian Biodiesels Stored in Carbon Steel Containers in Subtropical Conditions. *Fuel* 2019. № 236. P. 993 – 1007. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.043.

56 Lee J.S., Ray R.I., Little B.J. An Assessment of Alternative Diesel Fuels: Microbiological Contamination and Corrosion under Storage Conditions. *Biofouling*. 2010. № 26. P, 623 – 635. https://doi.org/10.1080/08927014.2010.504984.

57 Матвеева Е., Васильченко А., Демянко Д. Микробиологическое поражение авиационных топлив. *Системи озброєння і військова техніка.* 2011. 26. № 2. С. 152−156.

58 Onuorah V., Obika I., Ori M., Odibo F. Microbial Contaminants in the Commercial Aviation Fuel Obtained from Benin City Airport, Nigeria. *Universal Journal of Microbiology Research.* 2015. № 3. P. 31 − 35. https://doi.org/10.13189/UJMR.2015.030301

59 Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Характеристика процессов и особенности повреждения материалов техники микроорганізмами в условиях эксплуатации. *Вестник МИТХТ*. 2008. № 2. С. 23.

60 Dodos G.S., Zannikos F. Microbiological Growth Study of Biodiesel Fuel SAE *Int. J. Fuels Lubr*. 2013. № 6. P. 419 – 429.

61 Imron M.F., Kurniawan S.B., Izzati Ismail N., Abdullah S.R.S. Future challenges in diesel biodegradation by bacteria isolates: a review, *J. Clean. Prod.* 2020. № 251. P. 119716. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119716

62 Conceiçao J.N., Marangoni B.S., Michels F.S., Oliveira I.P., Passos W.E., Trindade M.A.G., Oliveira S.L., Caires A.R.L. Evaluation of molecular spectroscopy for predicting oxidative degradation of biodiesel and vegetable oil: correlation analysis between acid value and UV–Vis absorbance and fluorescence. *Fuel Process. Technol.* 2019. № 183. P. 1 – 7. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.022

63 Horel A., Schiewer S.. Microbial degradation of different hydrocarbon fuels with mycoremediation of volatiles. *Microorganisms*. 2020. № 8 (2). P. 163. https://doi.org/10.3390/microorganisms8020163

64 Shkilniuk I., Boichenko S., Kondratiuk T., Shevchuk N. Identification and assessment of biological risk of aviation fuel supply. 2019. http://er.nau.edu.ua/handle/NAU/38233

65 Matvyeyeva O., Vovk Y., Nilow O. Microbiological contamination of motor fuels: analysis and identification in fuelling companies. *Proceedings of the National Aviation University.* 2021. № 1 (86). P. 49 – 56. DOI: 10.18372/2306-1472.86.15444

66 Lugauskas A., Prosychevas I., Levinskaitė L., Jaskelevičius B. Physical and chemical aspects of longterm biodeterioration of some polymers and composites. *Environmental Toxicology: An International Journal*. 2004. № 19 (4). P. 318 − 328. https://doi.org/10.1002/tox.20028

67 Rauch M.E., Graef H.W., Rozenzhak S.M., Jones S.E., Bleckmann C.A., Kruger R.L., Naik R.R., Stone M.O. Characterization of microbial contamination in United States Air Force aviation fuel tanks. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2006. № 33 (1). P. 29 − 36. https://doi.org/10.1007/s10295-005-0023-x

68 Abbasian F., Lockington R., Mallavarapu M., Naidu R. A Comprehensive Review of Aliphatic Hydrocarbon Biodegradation by Bacteria. Applied Biochemistry and Biotechnology. 2015. № 176 (3). P. 670 – 699. https://doi.org/10.1007/s12010-015-1603-5

69 Imron M.F., Kurniawan S.B., Titah H.S. Potential of bacteria isolated from diesel-contaminated seawater in diesel biodegradation. *Environmental technology & innovation*. 2019. №14. P. 1 − 10. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100368

70 Polutrenko M., Pilyashenko-Novokhatnyi A. Effect of nitrogenated corrosion inhibitors on the growth and ferment activity of sulfur cycle bacteria. *Chem. Chem. Technol*. 2013. № 7 (4). P. 471 − 475.

71 Passman F. J. Fuel and Fuel System Microbiology--Fundamentals, Diagnosis, and Contamination Control. – ASTM Manual; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2003. 114 P.

72 Luz G.V.S. Sousa B.A. S.M. Guedes A.V. Barreto C.C. Brasil L.M. Biocides Used as Additives to Biodiesels and Their Risks to the Environment and Public Health: A Review. *Molecules.* 2018. №*23*. P. 1-16. https://doi.org/10.3390/molecules23102698

73 Krakowski R. Methods for controlling or limiting the development of microorganisms in petroleum products. *Journal of KONES*. 2016. № 23 (3). P. 281 – 288. DOI: 10.5604/12314005.1216497

74 Silva V, Silva C, Soares P, Garrido EM, Borges F, Garrido J. Isothiazolinone Biocides: Chemistry, Biological, and Toxicity Profiles. *Molecules*. 2020. №25(4). P.1-22. https://doi.org/10.3390/molecules25040991

75 Da Silva Luz G. V., Glécia Virgolino, et al. Studies of Exhaust Emissions and Optical Diagnostic of Spray for Biodiesel Samples with Additives Package using a Common-Rail System . *22nd SAE Brasil International Congress and Display*. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 2013. https://doi.org/10.4271/2013-36-0319

76 Rezende M.J., Michelle J.C., et al. Biodiesel: an overview II. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2021. № 32(7). P. 1301-1344. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210046

77 Rohm and Haas. (2020, September 17). Market applications oil and gas. Retrieved from Bencide - Dow Biocides

78 Eakins, P.M. CMIT/MIT-isothiazolone biocide assessment. Houston, TX: Hammonds Fuel Additives, Inc. 2020. P.1-9

79 Cazarolli J. C., Guzatto R., Samios D., Peralba M. do C. R., Cavalcanti E. H. de S.,Bento F. M. Susceptibility of linseed, soybean, and olive biodiesel to growth of the deteriogenic fungus Pseudallescheria boydii. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014. № 95. P. 364–372. doi:10.1016/j.ibiod.2013.09.025

80 Zimmer A. R., Oliboni A., Viscardi S. L., Teixeira R. M., Ferrão M. F., Bento F. M. Biodiesel blend (B10) treated with a multifunctional additive (biocide) under simulated stored conditions: a field and lab scale monitoring. *Biofuel Research Journal*. 2017. №4(2). P. 627-636. DOI: 10.18331/BRJ2017.4.2.7

81 Bücker F., Barbosa C. S., Quadros P. D., Bueno M. K., Fiori P., Huang C. te, Bento F. M. Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide. *International Biodeterioration & Biodegradation.* 2014 № 95. P. 346–355. doi:10.1016/j.ibiod.2014.05.030

82 Ramalho H. F., Ferreira K. M., Machado P. M., Silva T. B., Rangel E. T., Prauchner M. J., Suarez P. A. Production of additives with antimicrobial activity via tandem hydroformylation-amine condensation of soybean FAME using an ionic liquid-based biphasic catalytic system. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2016. №*27*(2). P. 321-333. https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150250

83 Пат. 77586 Україна, МПК A01N 31/14, A01N 33/06, A01N 33/08. Застосування s-етил-4-амінобензентіосульфонату як біоциду для захисту нафтопродуктів, матеріалів та обладнання / Швед О.В., Любленець В.І, Баранович Д.Б., Новіков В.П., Япіш М.Є.; заявник і патентовласник Нац. унів. «Львівська політехніка». - №a200504194; заявл. 04.05.05; опубл. 15.12.06, Бюл. №12. – 6 с.

84 Bautista L. F., Vargas C., González N., Molina M. C., Simarro R., Salmerón A., Murillo Y. Assessment of biocides and ultrasound treatment to avoid bacterial growth in diesel fuel. *Fuel Processing Technology.* 2016. №152. P. 56–63. doi:10.1016/j.fuproc.2016.06.002

85 Dodos G. S., Tsesmeli C. E., Zannikos F. Evaluation of the antimicrobial activity of synthetic and natural phenolic type antioxidants in biodiesel fuel. *Fuel.* 2017. №209. P. 150–161. doi:10.1016/j.fuel.2017.07.039

86 Dodos G.S., Zannikos F. Microbiological Growth Study of Biodiesel Fuel. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*. 2013. № *6* (2). P. 419 – 429. http://www.jstor.org/stable/26273016

87 Passman F. IP 385-99 Determination of the Viable Aerobic Microbial Content of Fuels and Fuel Components Boiling Below 390 °C-Filtration and Culture Method. *Fuel and Fuel System Microbiology: Fundamentals, Diagnosis, and Contamination Control*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. P. 98–98–6.

88 Franco-Duarte R., Černáková L., Kadam S.S., Kaushik K., Salehi B., Bevilacqua A., Rodrigues C.F. Advances in chemical and biological methods to identify microorganisms—from past to present. *Microorganisms*. 2019. № 7 (5). P. 1 – 32. https://doi.org/10.3390/microorganisms7050130

89 Passman F. D 6469-99 Standard Guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems. *Fuel and Fuel System Microbiology: Fundamentals, Diagnosis, and Contamination Control*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. P. 81–81–11

90 Бойченко С.В., Безпальчук О.В., Шкільнюк, І.О. Методично-організаційні засади забезпечення біологічної стабільності авіаційних палив. Авіаційна хіммотологія. 2012. Том 16. № 4. С. 51 – 57.

91 Niemi J. Redox dyes in the detection of mycobacterial viability (Master's thesis). 2021. 62 P.

92 Sheela J. M., Divya K., Premina S. Amylase production by aspergillus Niger and Penicillium species by solid-state and submerged cultivation using two food industrial wastes. *Nature Environment and Pollution Technology*,. 2021. № 20 (3). P. 1127 – 1135. DOI:10.46488/NEPT.2021.v20i03.020

93 Gerhardt P. Manual of Methods for General Bacteriology. *American Society for Microbiology*. 1981. 127 P.

94 Haseeb A.S.M.A., Masjuki H.H., Ann L.J., Fazal M.A. Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel. *Fuel Processing Technology.* 2010. № 91. P. 329 – 334. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.11.004

95 Haseeb A.S.M.A., Sia S.Y., Fazal M.A., Masjuki H.H. Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel. *Energy.* 2010. № 35. P. 1460 – 1464. https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.12.001

96 Kass M., Janke C., Connatser R., West B., Szybist J., Sluder S. Influence of biodiesel decomposition chemistry on elastomer compatibility. *Fuel*. 2018. № 233. P. 714 − 723. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.107

97 Maru M.M., et al., Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts. *Fuel Process. Technol*. 2009. № 90 (9). P. 1175 – 1182. doi:10.1016/j.fuproc.2009.05.014

98 Baena L.M., Calderon J.A. Effects of palm biodiesel and blends of biodiesel with organic acids on metals. *Heliyon.* 2020. № 6. P. 1 – 14. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03735

99 Haseeb A.S.M.A., Fazal M.A., Jahirul M.I., Masjuki H.H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. Fuel. Volume 90 (Issue 3). 2011. P. 922-931. ISSN 0016-2361. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.042.

100 Kittur, M.I. Andriyana A., Ang B.C., Ch'ng S.Y., Mujtaba M.A. Swelling of rubber in blends of diesel and cottonseed oil biodiesel. *Polymer Testing*. 2021. № 96. P. 1 – 11. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107116

101 Venkatesan E.P., Krishnaiah R., Prasad K., Medapati S.R., Sree S.R., Asif M., Linul E. Compatibility Effects of Waste Cooking Oil Biodiesel Blend on Fuel System Elastomers in Compression Ignition Engines. *ACS omega*. 2024. № 9 (6). P. 6709 – 6718. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07871

102 Linhares F.N., et al. Nitrile rubber and carboxylated nitrile rubber resistance to soybean biodiesel. *Polímeros.* 2018. № 28. P. 23 – 29. https://doi.org/10.1590/0104-1428.09816

103 Zhao J., Yang R., Iervolino R., Barbera S. Changes of chemical structure and mechanical property levels during thermo-oxidative aging of NBR. *Rubber Chemistry and Technology*. 2013. № 86 (4). P. 591 – 603. http://dx.doi.org/10.5254/

104 Akhlaghi S., Hedenqvist M.S., Conde Braña M.T., Bellander M., Gedde U.W. Deterioration of acrylonitrile butadiene rubber in rapeseed biodiesel. *Polymer*

Degradation & Stability. 2015. № 111 (1). P. 211 – 222. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.11.012.

105 Mostafa A., Abouel-Kasem A., Bayoumi M.R., El-Sebaie M.G. The influence of CB loading on thermal aging resistance of SBR and NBR rubber compounds under different aging temperature. *Materials & Design*. 2009. № 30 (3). P. 791 – 795. http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2008.05.065

106 Fazal M.A., Rubaiee S., Al-Zahrani A. Overview of the interactions between automotive materials and biodiesel obtained from different feedstocks. *Fuel Process. Technol*. 2019. № 196. P. 1-15. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106178

107 Bessee G.B. Fey J.P. Compatibility of Elastomers and Metals in Biodiesel Fuel Blends. *SAE Technical Paper Series,* 1997. № 971690. P. 221-232. https://doi.org/10.4271/971690

108 Weltschev M. Compatibility of sealing materials with biofuels and biodiesel heating oil blends at different temperatures. *International Journal of Earth & Environmental Sciene*ю 2019. №4 (165). P. 4-9. doi: https://doi.org/10.15344/2456-351X/2019/165

109 Veza I., Zainuddin Z., Tamaldin N., Idris M., Irianto I., Fattah I.R. Effect of palm oil biodiesel blends (B10 and B20) on physical and mechanical properties of nitrile rubber elastomer. *Results in Engineering*. 2022. №16. P. 1-13. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100787

110 Sorate K. A., Bhale P. V. Experimental investigation of elastomer compatibility and engine performance of biodiesel derived from deodorizer distillate. *Biofuels*. 2023. № 14 (8). P. 805-815. https://doi.org/10.1080/17597269.2023.2175481

111 Hu Z. Y., Luo J., Lu Z. Y., Wang Z., Tan P. Q., Lou D. M. Interactions between Used Cooking Oil Biodiesel Blends and Elastomer Materials in the Diesel Engine. *ACS omega*. 2021. № *6* (7). P. 5046 – 5055. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06254

112 Chandran D., Gan S., Lau H.L.N., Raviadaran R., Salim M., Khalid M. Critical relationship between biodiesel fuel properties and degradation of fuel delivery materials

of a diesel engine, *Thermal Science and Engineering Progress*. 2018. №7. P. 20-26 https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.04.018

113 Zhu L. Compatibility of different biodiesel composition with acrylonitrile butadiene rubber (NBR). *Fuel*. 2015. № 158. P. 288–292. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.054

114 ДСТУ ГОСТ 31072:2006 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення густини, відносної густини та густини в градусах API ареометром. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 11.07.2006 № 196.

115 ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в`язкості і розрахунок динамічної в`язкості. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 22.01.2003 № 12.

116 ДСТУ 8735:2017 Паливо дизельне. Метод визначення цетанового числа. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 20.11.2017 № 374.

117 ДСТУ ISO 2719:2006 Визначення температури спалаху горючих речовин методом Пенського-Мартенса в закритому тиглі. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 27.12.2006 № 374.

118 ДСТУ EN 116:2012 Палива дизельні та побутові. Метод визначення граничної температури фільтрованості на холодному фільтрі. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 28.05.2012 № 633.

119 ГОСТ 19121-73 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе. Государственный стандарт Союза ССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.08.1973 № 2121.

120 Братичак М.М., Гунька В.М. Хімія нафти і газу: підручник. Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2020, 448с.

121 Drews A. Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids. *Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Consho hocken, PA 19428-2959. P. 243–243–4.

122 ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. Государственный стандарт Союза ССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 03.02.1982 № 439.

123 ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А. Государственный стандарт Союза ССР. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21.01.1975 № 115.

124 Пат. № 94190 України, МПК B08B 7/00. Методика визначення мікробіологічного забруднення авіаційних палив / Бойченко С.В., Шкільнюк І.О., Новак А.О.; заявник і патентовласник Національний авіаційний університет. - № u201312118; заявл. 16.10.14; опубл. 10.11.14. Бюл. №21.

125 Kumar A, Murthy L. N., Jeyakumari A., Laly, S. J. Sterilization technique used in microbiology. In: Abhay Kumar, Murthy, L. N., Jeyakumari, A. and Laly, S.J. (Eds). Microbiological examination of seafood pathogens. 2019. P. 3-5

126 Das, D. Essential Practical Handbook of Cell Biology & Genetics, Biometry & Microbiology; Academic Publishers: Kolkata. 2017. 176 P.

127 Madison, B.M. Application of stains in clinical microbiology. *Biotechnic & Histochemistry*. 2001, 76 (3). P. 119-125. https://doi.org/10.1080/bih.76.3.119.125

128 Ali-Shtayeh M. S. A., Jamous R. M., Yaghmour R. M. Mycology Manual. National University: Nablus, Palestine. 2013. 86 P.

129 Jarantow S. W., Pisors E. D., Chiu, M. L. Introduction to the use of linear and nonlinear regression analysis in quantitative biological assays. *Current Protocols*, 2023. 3(6), e801. https://doi.org/10.1002/cpz1.801

130 ДСТУ ISO 1817:2019 Гума вулканізована чи термопластична. Визначення стійкості до дії рідин. Державний стандарт України. Затверджений та введений в дію Наказом ДП «УкрНДНЦ» від 20.08.2019 № 265.

131 Schott H. A Swelling kinetics of polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1992. № 31. P. 1-9. https://doi.org/10.1080/00222349208215453

132 Бєлоконь Ю.О., Огинський Й. К., Бєлоконь К.В., Жеребцов О.А. Теоретичне та експериментальне визначення енергії активації утворення інтерметалідів у системах "нікель-алюміній" та "титан-алюміній". *Металургія*. 2017. №1. С. 81-85.

133 Crapse J., Pappireddi N., Gupta M., Shvartsman S.Y., Wieschaus E., Wühr M. Evaluating the Arrhenius equation for developmental processes. *Mol. Syst. Biol.* 2021. №17 (8). P. 1-12. doi: 10.15252/msb.20209895..

134 Патент на винахід 105457 Україна. «Паливна композиція з покращеними низькотемпературними показниками» / Шевченко Олена Борисівна, Данилов Олександр Михайлович, Каменєва Валерія Миколаївна, Суворова Катерина Андріївна. Номер заявки u 2015 07869. Дата публікації 25.03.2016, бюл. № 6

135 El-Zanfaly H. E., Kassim E. A., Hassan H. M. The effect of selected biocides on sulfate-reducing bacteria. *Toxicity Assessment*. 1986. 1(4). P. 455-464. https://doi.org/10.1002/tox.2540010406

136 Cheung C. S., Beech, I. B. The use of biocides to control sulphate-reducing bacteria in biofilms on mild steel surfaces. *Biofouling*. 1996. *9*(3). P. 231-249. https://doi.org/10.1080/08927019609378305.

137 Sagripanti J. L., Bonifacino A. Comparative sporicidal effects of liquid chemical agents. *Applied and environmental microbiology*. 1996. №*62*(2). P. 545-551. https://doi.org/10.1128/aem.62.2.545-551.1996

138 Whitney E. A. S., Beatty M. E., Taylor Jr T. H., Weyant R., Sobel J., Arduino M. J., Ashford D. A. Inactivation of Bacillus anthracis spores. *Emerging infectious diseases*.2003. № *9*(6). P. 623-627.

139 Laopaiboon L., Phukoetphim N., Laopaiboon P. Effect of glutaraldehyde biocide on laboratory-scale rotating biological contactors and biocide efficacy. *Electronic Journal of Biotechnology*.2006. №*9*(4). P. 358-369. DOI: 10.2225/vol9-issue4-fulltext-10

140 Cloete T. E., Jacobs L., Brözel V. S. The chemical control of biofouling in industrial water systems. *Biodegradation*. 1998. №*9*(1). P. 23-37.

141 Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив метилових естерів жирних кислот на еластомери. Сучасні технології переробки пальних копалин : зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ «ХПІ», 2023. С. 142 – 144.

142 Olena Shevchenko, Daryna Popytailenko. Influence of Raw Materials of FAME on the Degree of Swelling of Elastomers. *Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants*: Book of Abstracts. IX International Scientific-Technical Conference. Kyiv – Warsaw: Center for Education Literature, 2023. P. 110 – 111..

143 Favre, É. (1996). Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvents: Influence of temperature. *European Polymer Journal, 32*, 1183-1188.

144 Макаренко М.Г. Перегрів двигуна - легше не допустити. *Автодор*. 2014. №7(136). С. 24-27.

145 Shevchenko O.B., Zybailo S.I., Sukhyi K.M., Holovenko V.O., Popytailenko D.V. Estimation of resistance of engine rubber sealants to influence of mixed diesel fuel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021. №2021 (5). P. 118-123. http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-138-5-118-123

146 Miller-Chou B.A., Koenig J.L. A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*. 2003. Vol. 28. № 8. P. 1223 – 1270. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00045-5

147 Зибайло С. М., Ебіч Ю. Р., Ємельянов Ю. В., Дєлова І. О. Оцінювання впливу будови нітроген-, фосфор-, галогеновмісних олігоестеракрилатів в анаеробних композиціях на міцність склеювання сталевих зразків. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012. №2. С. 75-81.

148 Huang W. B., Lu, P., Zhang J., Li X. M. (2011). Study on Morphology and Mechanical Properties of Polyaspartic Esters Based Polyureas. *Advanced Materials Research.* 2011. №197-198. P. 1289–1293. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.197-198.1289

149 Dort I. On the possibility of quantitative evaluation of the polymer-solvent interaction from the Huggins viscosity constant. Polymer. 1988. *№29(3). P. 490–499.* doi:10.1016/0032-3861(88)90368-0

150 Патент на винахід 127003 Україна. «Сумішеве біодизельне паливо з біоцидною добавкою» / Шевченко Олена Борисівна, Сухий Костянтин Михайлович, Попитайленко Дарина Володимирівна. Номер заявки u 2021 01904. Дата публікації 01.03.2023, бюл. № 9

151 Маннапова, О. В., Урум, Н. С., Шевченко, А. П., Лісовський, С. В. Низькосірчисті суднові дизельні палива та їх протизносні властивості: стан та перспективи їх використання. *Водний транспорт*. 2024. №*2*(40). С. 69-76.

152 Підземний резервуар для дизельного палива, бензину 5 м³, Металева ємність 5000л. *ТОВ «Комплексні аграрні системи». GPS-моніторинг та якісне обладнання для АЗС*. URL: https://www.compas.org.ua/product/pidzemnyj-rezervuar-dlia-dyzelnoho-palyva-benzynu-5-m-metaleva-iemnist-5000l/?utm_source=Google+Shopping&utm_campaign=google_feed&utm_medium=cpc&utm_term=13236 (дата звернення: 01.03.2025).

153 Резервуар для дизельного палива / трансформаторної оливи 100 куб.м.: продаж, ціна у Одеській області. Резервуари та баки для зберігання токсичних речовин від "ТОВ "СТРІМ АГРО"" - 1950161256. *"ТОВ "СТРІМ АГРО""*. URL: https://streamagro.com.ua/ua/p1950161256-rezervuar-dlya-dizelnogo.html (дата звернення: 01.03.2025).

154 Насос. БЕНЗА Н220-40. BZ.AC22040. *БЕНЗА*. URL: https://www.benza.ua/ua/product/nasos-dla-dt-benza-n220-40 (дата звернення: 01.03.2025).

155 Насос для дизельного палива TO.ME.S. Elephant 304 л/хв 380V (2). Комплектуючі для паливороздавального обладнання від "ТОВ "СТРІМ АГРО"" - 1964869758. *"ТОВ "СТРІМ АГРО""*. URL: https://streamagro.com.ua/ua/p1964869758-nasos-dlya-dizelnogo.html (дата звернення: 01.03.2025).

156 Замовити фільтр для палива 70 л/хв Bio-fuel (2 картр.) від "PIUSI UA" – 501373062. *Паливо Заправне обладнання для АЗС ◁ PIUSI ▷. Купити Міні АЗС для власної техніки.* URL: https://piusiua.com/ua/p501373062-filtr-dlya-zapravki.html (дата звернення: 01.03.2025).

157 Реактор нержавіючий 5 м3: продаж, ціна у Одесі. Ємності високого тиску від "ТОВ "Промвест Групп"" - 637928737. *"ТОВ "Промвест Групп"" - контакти, товари, послуги, ціни*. URL: https://promwestgrupp.uaprom.net/ua/p637928737-reaktor-nerzhaveyuschij-obemom.html (дата звернення: 01.03.2025).

158 Дозатор SB-100. *Petroline*. URL: https://petroline.ua/ru/dozator-sb-100/ (дата звернення: 01.03.2025).

159 Наказ Про затвердження Методичних рекомендацій з розроблення інвестиційного проекту, для реалізації якого може надаватися державна підтримка

160 Братковська, К. О. Підвищення економічної ефективності інвестицій у програми енергозбереження. *Інвестиції: практика та досвід.2015.№* 21. С. 25-28.

161 Про внесення змін до Податкового кодексу України щодо імплементації положень актів права Європейського Союзу щодо акцизного податку : Закон України від 18.07.2024 № 3878-IX. https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/3878-%D0%86%D0%A5#Text

162 Офіційний курс гривні щодо іноземних валют. *Національний банк України*.URL: https://bank.gov.ua/ua/markets/exchangerates?date=07.05.2025&period=daily (дата звернення: 01.03.2025).

163 Жигалкевич Ж.М., Кам'янська О.В. Фінансовий менеджмент: навч. посіб. для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 073 «Менеджмент». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2022. 214 с.

ДОДАТОК А Список публікацій за темою дисертації

1. Olena Shevchenko, Daryna Popytailenko. Influence of microbiological pollution on properties of motor fuels *Chemmotological Aspects of Sustainable Development of Transport*: monograph. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2022. P. 209 – 229.

2. Shevchenko, O.B., Zybailo, S.I., Sukhyi, K.M., Holovenko, V.O., Popytailenko, D.V. Estimation of resistance of engine rubber sealants to influence of mixed diesel fuel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2021. 2021 (5). P. 118-123.

3. Popytailenko, D., Shevchenko, O. Improved method for determining microbiological contamination of fatty acid methyl esters and blended diesel fuels. *Chemistry and Chemical Technology*, 2023. № 17(1). P. 203 – 210.

4. Shevchenko, O.B., Popytailenko, D.V. A mini-review of biodiesel production methods and its properties | Міні-огляд методів одержання біодизеля та його властивості. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2023. № 4. P. 17 – 25.

5. Shevchenko, O., Popytailenko, D., Ebich Yu., Zamikula K., Sukhyi K., Vytrykush N. Features of the swelling kinetics of polymer materials in blended diesel fuel. *Chemistry and Chemical Technology*,. 2024. № 18(4). P.642 – 651. https://doi.org/10.23939/chcht18.04.642

6. Шевченко О.Б., Зибайло С.М., Попитайленко Д.В. Дослідження корозійної активності дизельного палива, що вміщує біодизель. *The scientific heritage*. 2021. Vol 1, № 72. С. 77 – 80.

7. Daryna Popytailenko, Olena Shevchenko The Influence of Fuels Containing Fatty Acids Ethers on Fuel Systems. *ISSASARES 2021. Sustainable Aviation. Springer, Cham*. 2023. P. 215 – 220.

8. Патент на винахід 127003 Україна. «Сумішеве біодизельне паливо з біоцидною добавкою» / Шевченко Олена Борисівна, Сухий Костянтин Михайлович, Попитайленко Дарина Володимирівна. Номер заявки u 2021 01904. Дата публікації 01.03.2023, бюл. № 9,

9. Шевченко О.Б., Ведь В.В., Попитайленко Д.В., Каменєва В.М. Властивості метилових естерів жирних кислот одержаних кавітаційним методом. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. ІІ Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2019. С. 83 – 84.

10. Дарина Попитайленко, Олена Шевченко, Валерія Каменєва. Мікробіологічне забруднення біодизельних палив. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості*: зб. матеріалів доп. учасн. Х Міжнар. наук.-техн. конф. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. С. 41 – 44.

11. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В., Кузьминський В.В. Оцінка мікробіологічного забрудненя дизельних та альтернативних палив. *Хімія та сучасні технології:* зб. матеріалів доп. учасн. Х Ювілейної Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2021. Т. ІІ. С. 127 – 130.

12. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив мікробіологічного забруднення на властивості моторних палив. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. ІV Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2021. С. 90 – 93.

13. Д.В. Попитайленко. Аналіз кількісного та якісного складу мікрофлори в сумішевих паливах. *Екологічна безпека держави:* зб. матеріалів доп. учасн. XVI Всеукр. наук.-практ. конф. Київ: НАУ, 2022. С. 29 – 30.

14. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив альтернативних та сумішевих палив на матеріали двигуна. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2022. С. 102 – 105.

15. Попитайленко Д., Шевченко О. Стійкість еластомерів різного складу в сумішевих дизельних паливах. *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості* : зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. С. 59 – 61.

16. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив метилових естерів жирних кислот на еластомери. *Сучасні технології переробки пальних копалин*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2023. С. 142– 144.

17. Olena Shevchenko, Daryna Popytailenko. Influence of Raw Materials of FAME on the Degree of Swelling of Elastomers. *Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants*: Book of Abstracts. IX International Scientific-Technical Conference. Kyiv – Warsaw: Center for Education Literature, 2023. P. 110 – 111.

18. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив сумішевого дизельного палива на механічні властивості еластомерів. *Хімія та сучасні технології:* зб. матеріалів доп. учасн. XI Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2023. Т. II. С. 150 – 151.

19. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Залежність ступеня набрякання еластомерів від температури. Сучасні технології переробки пальних копалин: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-техн. конф. Харків: НТУ «ХПІ», 2024. С. 147 – 150.

20. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В., Мусіна А.О., Лобань О.А. Набрякання еластомерів в сумішевому паливі за підвищеної температури. Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : зб. матеріалів доп. учасн. XII Міжнар. наук.-техн. конф. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 29 – 30.

21. Shevchenko O.B., Popytailenko D.V., Zamikula K.O. Oxidative stability of alternative and blended diesel fuels. *Colloidal chemistry in the oil and gas and chemical industries for sustainable development and environmental safety*: Book of Abstracts. I International Scientific-Technical Conference. Tashkent, 2024. P. 270 – 273.

ДОДАТОК Б Акт випробування сумішевих палив з додаванням біоцидної присадки

Затверджую:
В.о. директора ТОВ «ПАСІПОЛ»
Олексій ХОЦЕНКО
«28» 11 2024 р.

АКТ

Випробування сумішевих палив з додаванням біоцидної присадки

Голова комісії: Хоценко О.А. – в.о. директора ТОВ «ПАСІПОЛ»;

Члени комісії:
від ТОВ «ПАСІПОЛ» Наталія Володимирівна Ткаченко - технолог;
від УДУНТ Олена Борисівна Шевченко – доцент кафедри ТПП та ПМ;
Дарина Володимирівна Попитайленко – аспірант кафедри ТПП та ПМ.

Цим актом узагальнюються результати досліджень впливу біоцидної присадки (кубового залишку ректифікації бутилових спиртів, далі – КЗРБС) на ступінь мікробіологічного забруднення сумішевого палива та основні експлуатаційні показники.

Випробувано два зразки сумішевих палив та композицій з додаванням КЗРБС на їх основі (табл. 1).

До зразка сумішевого палива, яке містить 93% об. дизельного палива (ДП) та 7% об. метилових естерів жирних кислот з ріпакової (МЕЖКр), або соняшникової (МЕЖКс) олії вводили КЗРБС у кількості 3 та 5 % об.

Ступінь мікробіологічного забруднення зразків після 90 днів зберігання проводилася методом культивування на паперовому фільтрі у щільному живильному середовищі із наступною ідентифікацією видів забруднення за морфолого-культуральними характеритиками.

Аналіз кількості колонійутворюючих елементів у зразках підтвердив ефективність використання КЗРБС в якості біоциду (табл. 1).

Таблиця 1 Ступінь мікробіологічного забруднення зразків сумішевого палива

№ з/п	Рецептура зразка	Ступінь забруднення, КУЕ/л	
		Бактеріологічне (Alcaligenaceae, Pseudomonas Putida, Klebsiella aerogenes)	Міологічне (Cladosporium cladosporoides, Aspergillus niger)
1	93% об. ДП+ 7% об. МЕЖКр	73333,33	6666,67
2	93% об. ДП+ 7% об. МЕЖКс	90000	10000
3	97% зразка №1+3% об. КЗРБС	550	30
4	95% зразка №1+5% об. КЗРБС	0	0
5	97% зразка №2+3% об. КЗРБС	400	30
6	95% зразка №2+5% об. КЗРБС	0	0

Додатково проведено випробування основних експлуатаційних показників свіжоприготованих зразків №1-6 до та після 90 днів зберігання та їх порівняння із вимогами чинних стандартів (табл. 2).

Таблиця 2 Експлуатаційні показники паливних композицій

Показник	№ зразка, значення до зберігання / після зберігання						Вимоги стандарту
	1	2	3	4	5	6	
Кінематична в'язкість за температури 40°С, $мм^2/с$	3,7/4,3	4,2/4,7	3,6/3,8	3,6/3,6	4,2/4,3	4,1/4,1	2,00-4,50 (л), 1,5-4,00 (з) *
Масова частка домішок, мг/кг	11/26	10/25	11/14	10/10	10/13	10/10	24, не більше *
Концентрація фактичних смол, $мг/100см^3$	20/45	18/44	19/24	19/17	17/21	17/17	40 (л), 30 (з), не більше **

*- Вимоги ДСТУ 7688:2015 Паливо дизельне Євро. Технічні умови.

** - Вимоги ДСТУ 3868-99 Паливо дизельне. Технічні умови

Відповідно до результатів випробувань одержані паливні композиції задовольняють основним вимогам стандартів, не втрачають своїх властивостей після зберігання та можуть використовуватися в дизельних двигунах.

Голова комісії _____ Олексій ХОЦЕНКО

Члени комісії:

Від ТОВ «ПАСІПОЛ»: _____ Наталія ТКАЧЕНКО

від УДУНТ _____ Олена ШЕВЧЕНКО

_____ Дарина ПОПИТАЙЛЕНКО

ДОДАТОК В Акт впровадження результатів дослідження

Затверджую
Проректор з науково-педагогічної роботи УДУНТ
Олександр ЗАЙЧУК
15 січня 2025 р.

Акт
Про використання результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія аспірантки кафедри «Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів» Українського державного університету науки і технологій ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет» Попитайленко Дарини Володимирівни в навчальному процесі

Дисертаційна робота Попитайленко Дарини Володимирівни «Біологічно інертні модифіковані естерами карбонових кислот паливні композиції» присвячена вирішенню важливої науково-практичної задачі розширення сировинної бази для виробництва дизельного палива в Україні шляхом розробки біологічно інертних та придатних до експлуатації паливних композицій, які містять підвищену кількість метилових естерів жирних кислот

Теоретичні положення дисертаційної роботи Попитайленко Дарини Володимирівни висвітлені в публікаціях і доповідях на науково-практичних конференціях, а також використовувались під час організації різних видів науково-дослідної роботи студентів кафедри «Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів» ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет».

Практичні результати дисертаційної роботи використовуються у навчальних матеріалах дисциплін: «Технології виробництва альтернативних палив», «Сучасні технології модифікації, оптимізації складу й експлуатаційних властивостей паливно-мастильних матеріалів» за спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Впровадження результатів дисертаційної роботи Попитайленко Дарини Володимирівни «Біологічно інертні модифіковані естерами карбонових кислот паливні композиції» в навчальний процес на кафедрі «Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів» ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», сприяє розширенню та поглибленню знань майбутніх фахівців.

Завідувач кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ННІ УДХТУ
док. техн. наук, проф. Костянтин СУХИЙ

ДОДАТОК Г Технічні умови на сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою

ДКПП 20.59.59-90.00
УКТ ЗЕД 3824 90

УКНД 75.160.20

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з інновацій та розвитку
ТОВ «АЛЕКСПРОМ»
_____ Ю.А. Роговий
«10» лютого 2025 р.

Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 20.5 – 32679601-001:2025

(Уведено вперше)

Дата надання чинності з 01 березня 2025р.

РОЗРОБЛЕНО

Кандидат технічних наук, доцент
_____ О.Б. Шевченко
«07» 02. 2025 р.

Директор
ТОВ «АЛЕКСПРОМ»
_____ С.О. Колісник
«07» 02. 2025 р.

Аспірант
_____ Д.В. Попитайленко
«07» 02. 2025 р.

2025

ЗМІСТ

С.

1 Сфера застосування……..……..... 3

2 Нормативні посилання.....……..... 4

3 Технічні вимоги …….... 7

4 Вимоги безпеки та охорони довкілля. Утилізація..... 9

5 Правила приймання ……..... 12

6 Методи контролювання……..... 13

7 Транспортування та зберігання..... 13

8 Рекомендації щодо застосування…… 14

9 Гарантії виробника……..... 14

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови (ТУ) поширюються на сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою призначене до застосування в машинах та механізмах промислового устаткування, що експлуатуються в звичайних умовах, переважно в двигунах внутрішнього згоряння.

Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою являє собою суміш метилових естерів жирних кислот з додаванням нафтопродуктів (продуктів фракційної перегонки нафти) та добавкою, що покращує протиокиснювальні, депресорні та бактерицидні властивості.

Ці технічні умови не можуть бути повністю чи частково відтворені, тиражовані та розповсюджені без дозволу власника цих технічних умов – ТОВ «АЛЕКСПРОМ».

Вимоги щодо безпечності продукції викладено у розділах 3 (3.3) та 4 (4.1.1-4.1.4).

Ці технічні умови треба перевіряти регулярно, але не рідше одного разу на п’ять років після надання їм чинності чи останнього перевіряння, якщо не виникає потреби перевірити їх раніше у разі прийняття нормативно-правових актів, відповідних національних (міждержавних) стандартів та інших нормативних документів, якими регламентовано інші вимоги, ніж ті, що встановлені у ТУ У 20.5-32679601-001:2025.

Відмітку про перевіряння ТУ виконують в порядку, встановленому власником технічних умов.

Позначення продукту під час замовлення та в інших документах:

« Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою,

ТУ У 20.5-32679601-001:2025»

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 7688:2015 Паливо дизельне Євро. Технічні умови

ДСТУ 6081:2009 Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги

ДСТУ 3962-2000 (ГОСТ 12.4.137-2001) Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від нафти, нафтопродуктів, кислот, лугів та вибухонебезпечного пилу. Технічні умови

ДСТУ 4454:2005 Нафта і нафтопродукти. Маркування, пакування, транспортування та зберігання

ДСТУ 4488:2005 Нафта і нафтопродукти. Методи відбирання проб

ДСТУ 7239:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація

ДСТУ 8735:2017 Паливо дизельне. Метод визначення цетанового числа

ДСТУ EN ISO 12156-1:2022 Дизельне паливо. Оцінювання змащувальної здатності за допомогою високочастотної поршневої установки (HFRR). Частина 1. Метод випробування

ДСТУ ISO 20847:2009 Нафтопродукти. Визначення вмісту сірки в автомобільному пальному методом рентгено-флуоресцентної спектрометрії з дисперсією за енергіями

ДСТУ EN 14078:2009 Нафтопродукти рідкі. Визначення вмісту метилових естерів жирних кислот у середніх дистилятах методом інфрачервоної спектроскопії

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 ССБП. Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ ГОСТ 33-2003 (ИСО 3104-94) Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в‘язкості і розрахунок динамічної в‘язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT

ДСТУ ISO 11601:2019 Пожежогасіння. Вогнегасники пересувні. Експлуатаційні характеристики та конструкція

НПАОП 0.00-7.14-17 Вимоги безпеки та захисту здоров’я під час використання виробничого обладнання працівниками

ДСТУ EN 14112:2009 Похідні жирів та олій. Метилові ефіри жирних кислот (МЕЖК). Метод визначенні стійкості до окиснювання (прискорений метод) (EN 14112:2003, IDT)

ДСТУ 3273-95. Безпечність промислових підприємств

Наказ МОЗ України №1192 від 09.07.2024 р. Про затвердження державних медико-санітарних нормативів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин у повітрі робочої зони

Наказ МНС України №627 від 22.03.2012 р. «Про затвердження Вимог до роботодавців щодо захисту працівників від шкідливого впливу хімічних речовин»

ДСТУ 8829:2019 Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їхнього визначення. Класифікація

НПАОП 23.2-1.10-73 Правила безпеки при експлуатації нафтогазопереробних заводів

ГОСТ 20010-93 Перчатки резиновые технические. Технические условия

ДСТУ EN 166:2017 Засоби індивідуального захисту очей. Технічні умови

ДСТУ 7238:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби колективного захисту працюючих. Загальні вимоги та класифікація;

ДСТУ EN 133:2005 Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація (EN 133:2001, IDT);

ДСТУ EN ISO 13688:2016 Одяг захисний. Загальні вимоги

ГОСТ 12.1.018-93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ДСТУ 3962-2000 Взуття спеціальне з верхом із шкіри для захисту від нафти, нафтопродуктів, кислот, лугів, нетоксичного та вибухонебезпечного пилу. Технічні умови

Наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України №448 від 27.06.2023 «Про затвердження Інструкції про вимоги до оформлення документів, в яких обґрунтовуються обсяги викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами»

ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности

ДСТУ EN ISO 4788:2022. Лабораторний посуд. Градуйовані мірні циліндри

ДСТУ ГОСТ 2477:2021 Нафта та нафтопродукти. Метод визначення вмісту води

ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности

ГОСТ 5985-79 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа

ДСТУ ISO 2719:2006 Визначення температури спалаху горючих речовин методом Пенського-Мартенса в закритому тиглі

ДСТУ ГОСТ 6370:2021 Нафта, нафтопродукти та додатки. Метод визначення механічних домішок

Наказ Міністерства транспорту України № 299 від 18.04.2003 «ПРАВИЛА перевезення наливних вантажів»

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов

ДСТУ ГОСТ 31340:2009 Попереджувальне маркування хімічної продукції. Загальні вимоги (ГОСТ 31340-2007, IDT);

ГОСТ 19121-73 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе

ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Метод определения температур текучести и застывания

ДСТУ 9027:2020 Системи управління якістю. Настанови щодо вхідного контролю продукції

ДБН В.2.5-28:2018 Природне і штучне освітлення

ДБН В.2.5-64:2012 Внутрішній водопровід та каналізація. Частина І. Проектування. Частина ІІ. Будівництво

ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування

ДСН 3.3.6.037-99 Державні санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку

ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації

ДСН 3.3.6.042-99 Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень

Наказ МОЗ України №813 від 10.05.2024 Про затвердження державних медико-санітарних нормативів допустимого вмісту хімічних і біологічних речовин в атмосферному повітрі населених місць

НПАОП 40.1-1.32-01 Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок

НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні

ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою

Порядок проведення медичних оглядів працівникам певних категорій, затверджений наказом МОЗ України від 21.05.2007р. № 246

ДСанПіН 2.2.4-171-10 Гігієнічні вимоги до питної води, призначеної до споживання людиною

ДСТУ 4462.3.01:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Порядок здійснення операцій.

ДСТУ 4462.3.02:2006 Охорона природи. Поводження з відходами. Пакування, маркування і захоронення відходів. Правила перевезення відходів. Загальні технічні та організаційні вимоги.

3 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

3.1 Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою повинне відповідати вимогам цих технічних умов і виготовлятись за технологічним регламентом, затвердженим у встановленому порядку.

3.2 Вимоги до сировини

3.2.1 Перелік і компонентів, що використовують під час виробництва сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою , наведено у додатку А. На сировину має бути паспорт якості.

3.3 Характеристики

3.3.1 За фізико-хімічними показниками сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою має відповідати вимогам і нормам, наведеним у таблиці 1 відповідно до вказаних марок.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою

Назва показника	Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою	Метод контролю
1. Зовнішній вигляд	Прозора рідина від світло жовтого до коричневого кольору	Згідно з 6.3 цих ТУ
2. Вміст метилових естерів* жирних кислот,%	7-30	Згідно ДСТУ EN 14078
3. Вміст нафтопродуктів, %	86-63	-
4. Вміст поліфункціональної добавки, %, не більше	7	
4.Цетанове число, не менше	52	Згідно з ДСТУ 8735:2017
5. В'язкість кінематична за температури 40°С, мм^2/с, (сСт), у межах	3,0 – 4,00	Згідно з ДСТУ ГОСТ 33-2003
6. Змащувальна здатність (діаметр плями зносу при температурі 60 °С), мкм, не більше	400	Згідно ДСТУ ISO 12156- 1:2022
7. Густина за температури 20°С, кг/м^3, у межах	810 – 845	Згідно з ГОСТ 3900-85
8. Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не менше	120	Згідно з ДСТУ ISO 2719:2006
9. Масова частка сірки, мг/кг, не більше	10	Згідно з ГОСТ 19121-73 ДСТУ ISO 20847:2009
10. Масова частка води, %, не більше	сліди	Згідно з ДСТУ ГОСТ 2477:2021
11. Масова частка механічних домішок	Відсутність	Згідно з ДСТУ ГОСТ 6370:2021
12. Гранична температура фільтрованості, °С, не вище	Мінус 10	Згідно з ГОСТ 20287-91
13. Кислотне число, мг КОН/г, не більше	0,5	Згідно з ГОСТ 5985-79
14. Зольність, %, не більше	0,01	Згідно з ГОСТ 1461-75
15.Окисна стабільність, г/м^{3,}, не більше	25	Згідно ДСТУ ISO 12205

3.4 Маркування

3.4.1 Маркування сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою здійснюють згідно з ДСТУ 4454, ДСТУ 31340.

3.4.2 Транспортне маркування – згідно з ГОСТ 14192 з нанесенням маніпуляційних знаків «Берегти від нагрівання», «Берегти від вологи».

3.4.3 За класифікацією згідно з ДСТУ 4500-3 сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою не відноситься до небезпечних вантажів.

4 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ОХОРОНИ ДОВКІЛЛЯ. УТИЛІЗУВАННЯ

4.1 Вимоги безпеки

4.1.1 Клас небезпеки сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою згідно з Наказом МНС України №627:

в разі інгаляційного впливу – 4 (речовини малонебезпечні);

в разі введення в шлунок – 4 (речовини малонебезпечні);

в разі нанесення на шкіру – 4 (речовини помірнонебезпечні).

4.1.2 Контроль повітря робочої зони під час роботи з сумішевим дизельним паливом з поліфункціональною добавкою здійснюють на наявність метанолу (ГДК 5 мг/м^3, клас небезпеки 3 згідно з Наказом МОЗ України №1192 та парів нафтопродуктів (згідно з Наказом МОЗ України №1192).

4.1.3 Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою має слабо виражену подразнювальну дію на шкіру та слизові оболонки, слабо виражену шкірно-резорбтивну дію, слабо виражений кумулятивний ефект. Властивий політропний характер дії на організм.

4.1.4 Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою належить до групи горючих речовин згідно з ДСТУ 8829. Температура самозаймання – не нижче 200°С. Температура спалаху у закритому тиглі – не нижче 120°С (табл.1.).

4.1.5 За стандартних умов виробництва та зберігання сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою не гідролізується, не полімеризується, не окиснюється, не схильне до фотодеструкції.

4.1.6 У разі потрапляння на шкіру сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою необхідно зняти ганчіркою, забруднене місце

змити теплою водою з милом чи іншим миючим засобом згідно з ДСТУ 7239. У разі попадання на слизові оболонки очей – негайно промити їх великою кількістю теплої води та звернутися до лікаря.

4.1.7 У разі аварійного розливання сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою місце розливання засипають піском, збирають, а потім вивозять у відвал відповідно до вимог ДСТУ 4462.3.01, ДСТУ 4462.3.02.

4.1.8 Під час роботи з сумішевим дизельним паливом з поліфункціональною добавкою необхідно застосовувати засоби захисту шкіри згідно з ДСТУ 7239, а також засоби індивідуального захисту, передбачені типовими галузевими нормами, затвердженими у встановленому порядку, та ДСТУ 7239: спецодяг згідно з ДСТУ EN ISO 13688, шкіряні черевики згідно з ДСТУ 3962 , комбіновані рукавиці – згідно з ГОСТ 20010, респіратори згідно з ДСТУ EN 133, захисні окуляри типу ЗН згідно з ДСТУ EN 166.

4.1.9 Виробничі приміщення, у яких працюють з сумішевим дизельним паливом з поліфункціональною добавкою , мають бути обладнані припливно-витяжною вентиляцією згідно з ДБН В.2.5-67, ДСТУ Б А.3.2-12, водопровідною системою та каналізацією згідно з ДБН В.2.5-64, штучним освітленням згідно з ДБН В.2.5-28, опаленням згідно з ДБН В.2.5-67, питною водою згідно з ДСанПіН 2.2.4-171, засобами виявлення та гасіння пожежі згідно з ДСТУ 3273, виконувати вимоги відносно мікроклімату, шуму та вібрації згідно з ДСН 3.3.6.042, ДСН 3.3.6.037, ДСН 3.3.6.039 та іншим засобам колективного захисту згідно ДСТУ 7238.

Обладнання має бути захищене від статичної електрики згідно вимог ГОСТ 12.1.018-93.

4.1.10 У приміщеннях, де виконуються роботи з сумішевим дизельним паливом з поліфункціональною добавкою , забороняється працювати з відкритим вогнем.

4.1.11 Під час відкривання тари не дозволяється використовувати інструменти, які під час удару викликають іскру.

4.1.12 У разі загоряння сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою рекомендується застосовувати такі вогнегасні засоби: розпилену воду, пінний вогнегасник, порошки класів В та АВС (універсальні); під час об'ємного

гасіння – вуглекислий газ, вогнегасні порошки класів В та АВС, засоби аерозольного гасіння згідно з чинним нормативними документами ДСТУ ISO 11601.

4.1.13 Щоб запобігти забрудненню повітря виробничих приміщень, необхідно забезпечити герметичність, обладнання, комунікацій та засобів відбирання проб згідно з НПАОП 23.2-1.10, НПАОП 0.00-7.14-17, ДСТУ 4488.

4.1.14 Персонал, який працює з сумішевим дизельним паливом з поліфункціональною добавкою , повинен проходити попередні і періодичні медичні огляди згідно з наказом МОЗ України від 21.05.2007р. № 246.

4.1.15 Зона приміщень, в яких виконуються роботи з сумішевим дизельним паливом з поліфункціональною добавкою , згідно з НПАОП 40.1-1.32 належить до пожежонебезпечних зон класу П-1, категорія приміщень згідно з ДСТУ Б В.1.1-36 – „В” (пожежонебезпечні). Під час роботи в цих приміщеннях повинні виконуватися вимоги НАПБ А.01.001.

4.2 Вимоги охорони довкілля. Утилізування

4.2.1 Під час зберігання, транспортування та застосування сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою стічні води не утворюються, грунт не забруднюється. Можливість забруднення може виникнути тільки в разі порушення умов виконання регламентних робіт.

4.2.2 Ефективними засобами захисту довкілля є герметизація обладнання і запобігання розливам сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою . Витоки сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою , в разі аварійних розливів, необхідно терміново усунути.

4.2.3 Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою , що стало непридатним до використання, використовують як компонент до котельного палива або спалюють відповідно до вимог ДСТУ 4462.3.01, ДСТУ 4462.3.02.

4.2.4 Контроль за викидами шкідливих речовин в атмосферу здійснюється згідно з Наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України №448, Наказом МОЗ України №813.

5 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ

5.1 Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою приймають партіями. Партією вважають будь-яку кількість, однорідну за показниками якості і компонентним складом, яка супроводжується одним документом про якість, оформленим у встановленому порядку.

5.2 Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою підлягає приймально-здавальним, періодичним і типовим випробуванням:

− приймально-здавальним - за показниками 1-11 таблиці 1 та п. 3.4 цих технічних умов;

− періодичним - за показником 12 таблиці 1 цих технічних умов – не рідше одного разу в 3 місяці та на вимогу споживача;

− типовим – у разі зміни складу сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою або технології виробництва за показниками 1-12 таблиці 1 та 4.1.1-4.1.4 цих технічних умов.

5.3 В разі одержання незадовільних результатів приймально-здавальних випробувань хоча б за одним показником якості, здійснюють повторне випробування по ньому знову відібраної подвійної проби з тих самих місць вибірки.

Результати повторних випробувань вважаються остаточними і поширюються на всю партію. У разі одержання незадовільних результатів повторних випробувань вся партія бракується.

5.4 У разі одержання незадовільних результатів періодичних випробувань, перевірці має підлягати кожна партія продукту до отримання позитивного результату випробування не менше, ніж для трьох партій поспіль.

5.5 Для перевірки відповідності маркування вимогам 3.4 цих технічних умов відбирають 3% пакувальних одиниць, але не менше трьох. *(Оскільки даний продукт, як паливо, доставляється залізничним транспортом, то перевіряти потрібно меншу кількість пакування, можливо 1 цистерну з партії?)*

У разі одержання незадовільних результатів проводять перевірку подвійної вибірки. Результати повторної перевірки розповсюджуються на всю партію.

5.6 Вимоги безпеки розділу 4 перевіряються в процесі підготування і освоєння виробництва та на вимогу органів Держнагляду за затвердженими методиками.

5.7 Контроль якості сировини (додаток А) здійснюють у відповідності з вимогами ДСТУ 9027 під час вхідного контролю у встановленому порядку.

6 МЕТОДИ КОНТРОЛЮВАННЯ

6.1 Відбирання проб сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою здійснюють згідно з ДСТУ 4488. Для сукупної проби беруть не менше 1,0 $дм^3$ продукту.

6.2 Методи контролювання вказані у колонці «Метод контролювання» таблиці 1 цих технічних умов.

6.3 Контролювання зовнішнього вигляду сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою виконують візуально. Сумішеве дизельне паливо з поліфункціональною добавкою , налите у скляний циліндр діаметром від 40 мм до 55 мм згідно з ДСТУ EN ISO 4788 має бути прозорою рідиною жовтого кольору.

6.4 Контролювання маркування та пакування сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою згідно з 3.4 виконують візуально.

6.5 Контролювання об’єму наповнення тари здійснюється за допомогою мірників згідно з чинними нормативними документами.

6.6 Контролювання за викидами забруднювальних речовин в атмосферне повітря під час використання сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою – згідно з Наказом Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України №448, охорона атмосферного повітря – згідно з Наказом МОЗ України №813.

7 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ

7.1 Транспортування здійснюють залізничним транспортом в цистернах та автоцистернах згідно вимог Наказу Міністерства транспорту України № 299.

7.2 Транспортування та зберігання сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою здійснюють згідно з ДСТУ 4454 (додаток А,

таблиця А.1, п. 8) з дотриманням вимог правил перевезення вантажів та інших нормативних документів, що діють на відповідних видах транспорту, а також вимог пожежної безпеки згідно з ДСТУ 3273, НАПБ А.01.001 та інструкцій, розроблених на кожному підприємстві з урахуванням його специфіки щодо пожежної безпеки та інших вимог підприємства.

7.3 У разі аварійного розливання сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою у приміщенні чи на відкритому майданчику, її утилізують відповідно до 4.1.7 цих технічних умов.

8 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ЗАСТОСУВАННЯ

Основне призначення сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою є застосування в машинах та механізмах промислового устаткування, що експлуатуються в звичайних умовах, насамперед в якості палива для дизельних двигунів.

Метилові естери жирних кислот, які є основою сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою , отримують з природних рослинних олій або жирів і характеризуються рядом цінних властивостей. Вони є продуктом без дратівливої дії на організм людини, безпечні при використанні та зберіганні, здатні до біорозкладання. Вищенаведене та цінний комплекс фізико-хімічних властивостей (рідкий стан в широкому діапазоні температур, висока температура кипіння, сумісність з аліфатичними та ароматичними полімерними матеріалами, гідрофобність, змащувальні властивості та інше).

9 ГАРАНТІЇ ВИРОБНИКА

9.1 Виробник гарантує відповідність якості сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою вимогам цих технічних умов у разі дотримання вимог щодо транспортування та зберігання.

9.2 Гарантійний термін зберігання сумішевого дизельного палива з поліфункціональною добавкою – 1 рік від дати виготовлення.

ДОДАТОК А
(обов’язковий)

ПЕРЕЛІК КОМПОНЕНТІВ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬ
ПІД ЧАС ВИРОБНИЦТВА
Сумішевого палива з поліфункціональною добавкою

Таблиця А.1

Назва сировини	Позначення нормативного документа
Метилові естери жирних кислот	ДСТУ 6081
Дизельне паливо	ДСТУ 7688
Поліфункціональна добавка	Патент України на винахід №105457. Патент України на винахід №127003

Аркуш реєстрації змін технічних умов

Номер зміни	Номеристорінок				Усього сторінок після внесення змін	Інформація про надходження зміни (номер супровідного листа)	Підпис особи, що внесла зміни	Прізвище цієї особи і дата внесення зміни
	замінених	долучених	вилучених	змінених				