

## **МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ РОЗЛИВУ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

**Козловська Т. Ф.,**

канд. хім. наук, доцент  
Кременчуцький льотний коледж  
Харківського національного університету внутрішніх справ

**Давітая О. В.,**

викладач-методист, спеціаліст вищої категорії  
Кременчуцький льотний коледж  
Харківського національного університету внутрішніх справ

**Сиволожська В. М.,**

викладач-методист, спеціаліст вищої категорії  
Кременчуцький льотний коледж  
Харківського національного університету внутрішніх справ

Загально відомо [1, 2], що основні процеси, які відбуваються при розливі пально-мастильних матеріалів (ПММ) під час їх перекачування, а у деяких випадках – транспортування і зберігання – пов'язані з такими фізико-хімічними процесами, як випаровування, фотохімічне та біохімічне окислення, а також біологічне руйнування органічних складових – деструкція.

У перші часи розливу ПММ у процесах руйнування домінують фізико-хімічні процеси, інтенсивність яких залежить від властивостей конкретного виду ПММ, їх густини, коефіцієнта в'язкості, коефіцієнта розширення, температури повітря, інтенсивності сонячного випромінювання [3, 4].

При попаданні на ґрунт ПММ адсорбуються частинками піску, глини, за наявності підвищеної вологості ґрунту формується складна гетерогенна система, де фізичні зміни властивостей ПММ супроводжуються змінами їх хімічного складу – найбільш розчинені насичені аліфатичні, а також аліциклічні ароматичні вуглеводні залишаються в плівці, що утворюється на поверхні ґрунту, і в його внутрішніх порожнинах.

До складу пально-мастильних матеріалів, що застосовуються в авіаційній галузі, входить багато органічних кислот, які з часом здатні випаровуватись, руйнуватись біологічним або фотохімічним шляхом з утворенням сполук різної структури, що негативним чином впливають на якість ПММ (рис. 1).

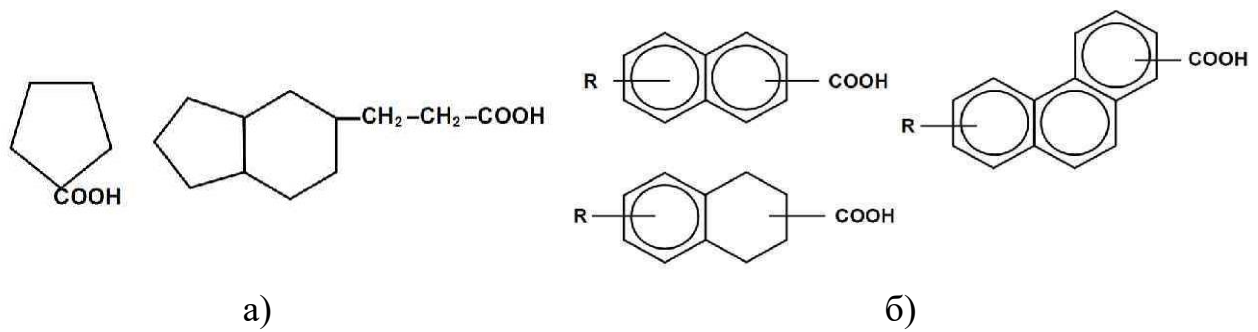


Рисунок 1. Органічні кислоти ПММ: а) циклопентан- и циклогексанкарбонові кислоти змішаної нафтенароматичної структури; б) моно- і біциклонафтенові кислоти

У ПММ присутні також нейтральні оксигеновмісні сполуки, що належать до класу кетонів, – ацетон, етилметилкетон, метилпропілкетон тощо. У середніх і високо киплячих фракціях виявлена присутність циклічних кетонів типу флуоренона (рис. 2).

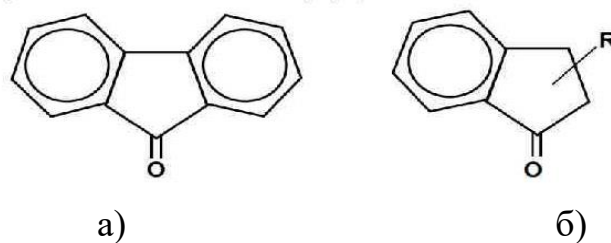


Рисунок 2. Кетонпохідні ПММ: а) флуоренон; б) алкілдігідробезофуран

Випаровування низько летких фракцій з поверхні розлитих ПММ лімітується процесами турбулентної дифузії парів в атмосферу та процесами інфільтрації до ґрунтів, на поверхні яких відбувся розлив ПММ за рівнянням відповідно до закону Фіка [3, 4]:

$$\sum \frac{dC_i}{dt_i} = \sum \frac{d^2C_i}{dx_i^2} D, \quad (1)$$

де  $C_i$  – концентрація відповідних речовин, що випаровуються;  $t_i$  – час випаровування відповідної;  $x_i$  – висота шару випаровуваної речовини, що утворюється над поверхнею ґрунту або води;  $D$  – коефіцієнт сумарної дифузії.

Процеси випаровування розлитих ПММ з поверхні ґрунтів або водних поверхонь відбуваються за експоненційною залежністю та описуються математичним виразом зміни концентрації в часі

$$\frac{dC}{dt} = e^{C_0 - Ct}. \quad (2)$$

При дії чинників зовнішнього середовища, під час перебування під впливом атмосферного повітря, хімічні процеси розкладу ПММ однозначно належать до реакцій другого, третього і більш високого порядків [3]:

а) другого порядку

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2; \quad (3)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = k_2 t; \quad (4)$$

б) третього порядку

$$-\frac{dC}{dt} = k_3 C^3; \quad (5)$$

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2} = 2k_3 t; \quad (6)$$

в) більш високого порядку

$$-\frac{dC}{dt} = k_n C^n; \quad (7)$$

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}} = (n-1)k_n t. \quad (8)$$

де  $k_2, k_3, k_n$  – константи швидкості реакцій хімічного перетворення складових ПММ при розливі під час перекачування.

Більш складними є процеси фотохімічного і біохімічного окислення органічних речовин [5, 6] ПММ. Швидкість фотохімічного окислення залежить від інтенсивності сонячної інсоляції, тобто температури зовнішнього середовища і інтенсивності світла, що падає на поверхню розлитих ПММ.

$$\nu = \lambda \frac{I_o}{h\nu} (1 - e^{-kC\psi}), \quad (9)$$

де  $I_o$  – інтенсивність сонячного світла, що падає на поверхню розлитих ПММ;  $C$  – концентрація відповідної органічної речовини ПММ, що піддається фотохімічному окисленню;  $\psi$  – товщина шару ПММ, що поглинає сонячне світло;  $k$  – коефіцієнт поглинання;  $\lambda$  – відсоток речовини, яка піддалась фотохімічному окисленню при дії одного кванта світла;  $h\nu$  – енергія одного фотона (за рівнянням Планка).

Біохімічне окислення – процес, в якому відбувається одночасне перетворення органічних речовин за декількома типами реакцій – першого, другого, третього і більш високого порядків – рівняння (2)–(8):

$$-\frac{dC}{dt} = k_o + k_1 C + k_2 C^2 + k_3 C^3 + \dots + k_n C^n, \quad (10)$$

де  $k_o, k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$  – константи швидкості перебігу реакцій нульового, першого, другого, третього,  $n$ -ого порядків.

Отже, для перетворення хімічних речовин, що є складовими ПММ, необхідна енергія активації, яка визначається через рівняння Арреніуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ або } k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

де  $k$  – константа швидкості реакції при температурі  $T$ ;  $A = k_0 T^{CR}$  – передекспоненційний множник (коефіцієнт Арреніуса), що враховує перетворення певної кількості молекул органічних речовин за одиницю часу в одиниці об'єму ПММ при однакових концентраціях;  $k_0$  – константа, що характеризує стан повітря, який впливає на швидкість перетворення органічних речовин за відсутності впливу техногенних чинників внутрішнього і зовнішнього середовища;  $E_a$  – енергія активації реакції, Дж/моль;  $R$  – універсальна газова стала.

Звідси – чим більша енергія активації, тим меншими будуть константа і швидкість перетворення, тому що в хімічній системі, яку становить ПММ, буде меншим число активних часток, що беруть участь у перетворенні.

Швидкість хімічної реакції перетворення органічних речовин ПММ при їх розливі залежить від вологості повітря і температури зовнішнього середовища [7].

Тоді, з використанням класичних фізичних залежностей визначення відносної вологості ( $\varphi$ ) від концентрації молекул води в атмосферному повітрі та відповідних математичних перетворень можна встановити можливість перебігу процесу перетворення органічних речовин за будь-якої температури (розглянуто на прикладі реакцій другого порядку):

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{\frac{E_1 - E_2}{RT^2} \frac{k_2}{k_1} \exp \frac{E_1 - E_2}{RT}}{\left[1 + \frac{k_2}{k_1} \exp \frac{E_1 - E_2}{RT}\right]^2}. \quad (11)$$

Далі, після відповідних перетворень можна отримуємо взаємозв'язок концентрації молекул органічних речовин ПММ від вологості та енергії активації:

$$\frac{d\varphi}{dC} = \frac{\frac{R(E_1 - E_2)}{\left(\frac{AE_1}{R \ln k_1}\right)^2} \frac{k_2}{k_1} \exp \frac{E_1 - E_2}{\frac{AE_1}{\ln k_1}}}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \exp \frac{E_1 - E_2}{\frac{AE_2}{\ln k_2}}\right)^2}. \quad (12)$$

Якщо вираз (11) більше 0, то процес перетворення молекул органічних речовин ПММ відбувається, якщо менше 0 – то ні. У таких умовах забезпечується хімічна стабільність ПММ.

Виходячи із рівняння (12), можна знайти зміну середньої концентрації

молекул органічних речовин ПММ в одиниці об'єму розлитих ПММ на поверхні ґрунту або у воді під час перекачування.

Отже, на підставі всього викладеного, з'являється можливість встановлення взаємозв'язків між енергією активації, швидкостями перетворення молекул органічних речовин ПММ, що передбачає проведення подальших експериментальних і теоретичних досліджень задля створення математичних моделей, що враховують перелік всіх чинників впливу, і перевірки їх на адекватність.

Подальшого розвитку та вдосконалення потребують питання, пов'язані з встановленням систем рівнянь для визначення маси кожної окремої складової і відповідного класу органічних речовин ПММ із наступною оцінкою порядку перетворення, швидкості та молекулярності відповідних хімічних реакцій.

### Список літератури:

1. Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С. Хімія і фізика горючих копалин. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 600 с. ISBN 978-966-317-024-4
2. Мітрясова О. П. Вступ до органічної хімії : навч. посібник. Київ : ВД «Професіонал», 2007. 400 с.
3. Кінетика і термодинаміка процесів основного органічного і нафтохімічного синтезу : навч. посібник : практикум. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 113 с. URL : <https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/22210/1/praktyka.pdf>.
4. Термодинамічні та кінетичні аспекти хімічних реакцій : навч. посібник / уклад. О. М. Швед, К. С. Ютілова, С. Л. Богза, Г. М. Розанцев. Вінниця : ДонНУ імені Василя Стуса, 2021. 144 с.
5. Квасников Є. І., Ключникова Т. М. Мікроорганізми – деструктори нафти у водних басейнах. Київ : Наукова думка, 1981. 132 с.
6. Бойченко С. В., Шкільнюк І. О., Новак А. О. Систематизація видового складу мікробіологічної фази у складі авіаційних палив. *Наукоємні технології. Авіаційна хімотологія*. 2014. № 1 (21). С. 5–9.
7. Козловская Т. Ф., Сукач С. В. Кинетикотермодинамическое обоснование последовательно параллельного взаимодействия частиц при образовании аэроионов. XVII Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми енергоресурсозбереження в електротехнічних системах. Наука, освіта і практика», 17–19 травня 2016 р. Кременчук : КрНУ, 2016. Вип. 1/2016 (4). С. 134–137.