МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СЫРМАНОВА К.К., РИВКИНА Т.В.

ТОВАРНЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

Шымкент -2016

УДК
ББК
С

Учебное пособие рекомендовано к изданию Методическим Советом ЮКГУ им.М.Ауэзова(протокол № от . .2016 г.).

Рецензенты:

Жусупова Г.Е.- д.х.н.,профессор КазНУ им.Аль Фараби

Мурадов И.В.-д.т.н.,профессор РГУнефти и газа им.И.М.Губкина

Бейсенбаев О.К. -д.т.н., профессор ЮКГУ им. М.Ауэзова

С15 Сырманова К.К., Ривкина Т.В.Товарные нефтепродукты.Учебное пособие/ Сырманова К.К., РивкинаТ.В,Шымкент: издательство «Әлем»,2016 - 156 с.

ISBN

Учебное пособие содержит полный курс лекций дисциплины «Товарные нефтепродукты» для магистрантов специальности «Химическая технология органических веществ».

В книге рассмотрены классификация нефти и природных углеводородных газов, классификация товарных нефтепродуктов и их эксплуатационные свойства, контроль качества товарных нефтепродуктов.

Учебное пособие может быть полезно преподавателям, магистрантам, докторантам и научным сотрудникам в области химии и химической технологии органических веществ.

УДК

ББК

ISBN

© Южно-Казахстанский государственный университет им. М Ауэзова, 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5
ГЛАВА 1. НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ 6
ГЛАВА 2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ, ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА 17
2.1 Классификация нефти 18
2.2. Классификация попутного нефтяного газа и газового конденсата 20
ГЛАВА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 21
3.1. Жидкое топливо 22
3.1.1 Основные показатели качества бензина 22
3.1.2 Автомобильный бензин 26
3.1.3 Авиационный бензин 28
3.1.4 Топливо для воздушно-реактивных двигателей 28
3.1.6 Котельное топливо 33
3.1.7 Топливо для газотурбинных установок (ГТУ) 35
3.1.8 Печное бытовое топливо 36
3.1.9 Тяжелое моторное топливо 36
3.1.10 Сжиженные газы 36
3.2 Присадки и добавки к топливу 36
3.3 Смазочные материалы 39
3.3.1 Нефтяные и синтетические масла 40
3.3.2 Базовые масла 40
3.3.3 Присадки к маслам 43
3.3.4 Товарные нефтяные масла 46
3.3.5. Товарные смазочные масла 46
3.3.6 Пластичные (консистентные) смазки 50
3.3.7 Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС) 52
3.4 Парафин и церезин 53
3.5 Битум 55
3.6 Технический углерод (ТУ) 57
3.7 Нефтяной кокс 57

3.8 Нефтепродукты различного назначения 58
3.9 Биотопливо 59
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ 61
4.1. Плотность 62
4.2. Молекулярная масса 63
4.3. Давление насыщенных паров 63
4.4. Критические параметры 64
4.5. Вязкость 65
4.6. Температурные характеристики 67
4.7. Электрические и оптические свойства 68
4.8. Растворимость нефти и углеводородов 70
4.9. Основные тепловые свойства углеводородов и нефтяных фракций 70
4.10. Коллоидно-химические свойства. Нефтяные дисперсные системы 73
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ 75
5.1. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия 81
5.2. Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс 82
ГЛАВА 6. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ 85
6.1. Определение содержания воды 86
6.2 Определение содержания смолистых веществ и твердых загрязнений 91
6.3 Определение химического состава 92
ГЛАВА 7. ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ 104
7.1 Испарение нефтепродуктов 114
7.2 Загрязнение нефтепродуктов механическими примесями 116
7.3 Образование смол и осадков 121
7.4 Процессы коррозии 126
7.5 Обводнение нефтепродуктов 128
ГЛАВА 8 ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ 131
8.1 Центрифугирование 134
8.2 Фильтрация 135
8.3 Физико-химические методы 139
ЛИТЕРАТУРА 146

ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая индустрия производит большой ассортимент газообразных, водянистых и жестких нефтепродуктов. Требования к ним очень разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися критериями внедрения либо эксплуатации того либо другого конкретного нефтепродукта. В базу классификации товарных нефтепродуктов могут быть положены разные принципы, к примеру, по фазовому составу либо способу их производства. Так как требования как к размеру производства, так и к качеству продуктов диктуют их потребители, то принято классифицировать нефтепродукты по их назначению, т. е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства.

В настоящее время нефть и газ являются основным сырьем не только топлив и смазочных масел, а также сырьем химической и нефтехимической промышленности. Из нефти получают все виды моторных топлив: бензин, керосин. Реактивное топливо,дизельное топливо, котельное топливо, а также все виды смазочных масел: машинные, турбинные,индустриальные и т.д.

Углеводородные газы используются не только в качестве топлива, но и сырьем для производства всех видов органических веществ: пластмасс, красители и т.д.

Поэтому роль нефти и газа в народном хозяйстве сохраняет свое ведущее место.

Использование углеводородного нефтехимического сырья позволило высвободить значительные количества пищевых продуктов, которые расходовались ранее для химической переработки.

За последние годы созданы крупные нефтеперерабатывающие и нефтехимические комплексы в районах массового потребления нефтепродуктов и продуктов органического синтеза, освоены новые процессы по органическому синтезу и производству нефтехимического сырья высокой чистоты. Предусматривается дальнейший рост нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: повышение качества автомобильных бензинов, дизельных топлив и смазочных масел, существенное расширение производства ароматических углеводородов, малосернистого углеродного кокса и нефтяного сырья для химической промышленности.

ГЛАВА 1. НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Нефть – это жидкий горючий минерал, распространенный в осадочной оболочке Земли. По составу нефть представляет собой сложную смесь углеводородов (алканов, циклоалканов, аренов) и соединений, содержащих углерод, водород и гетероатомы – кислород, азот, серу.

По внешнему виду нефть – флуоресцирующая на свету маслянистая жидкость. Цвет нефти определяется наличием в ней смолистых веществ; известна темная (бурая, почти черная) и светлая нефть. Нефть легче воды и практически нерастворима в ней. Вязкость нефти зависит от ее состава, однако она всегда выше, чем у воды. Теплота сгорания нефти выше, чем у твердых горючих ископаемых (угля, сланца и торфа), и составляет около 42 МДж/кг. Нефть практически не образует золы и этим отличается от твердых горючих ископаемых.

Мировые запасы нефти.Основные нефтяные месторождения.Мировые доказанные запасы нефти оцениваются в 140 млрд т, а прогнозные запасы составляют 250-270 млрд т.

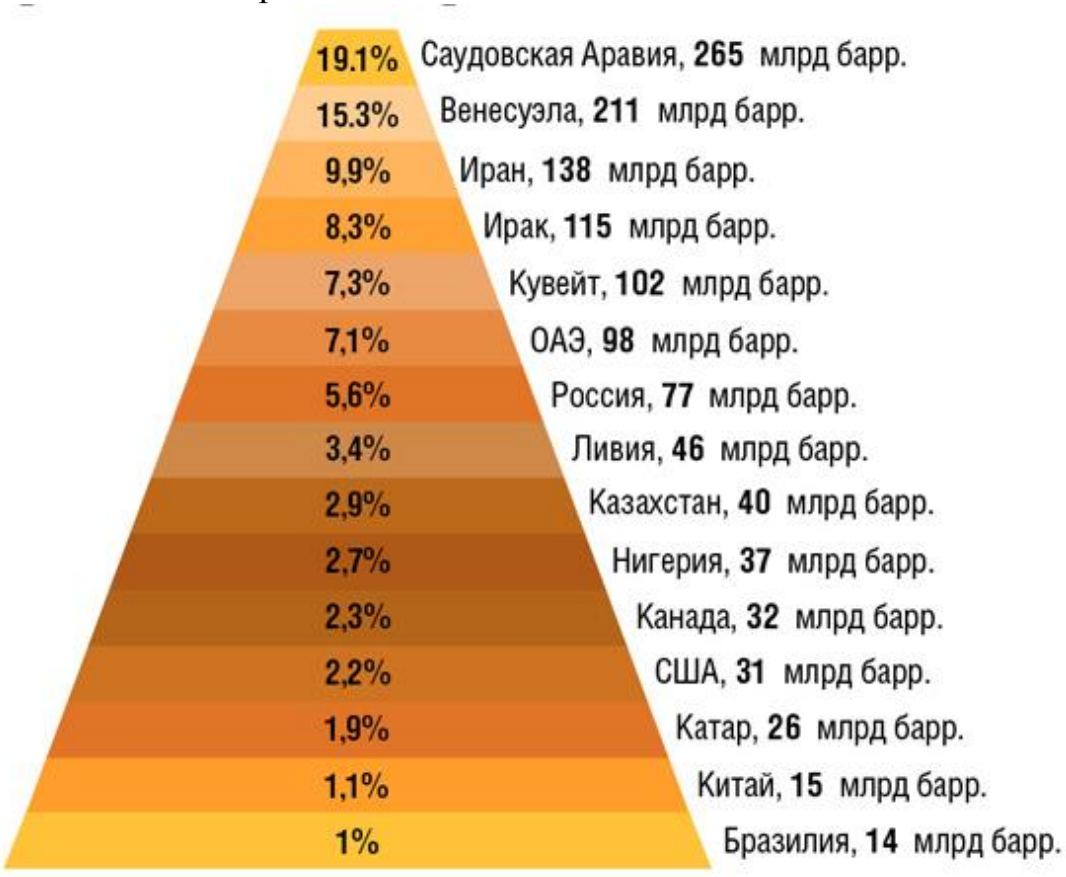


Рис.1 Мировые запасы нефти в процентах

Месторождения нефти расположены в различных районах мира, однако распределение их по странам и регионам крайне неравномерно. Наиболее крупные нефтяные месторождения расположены в России, арабских странах Ближнего и Среднего Востока (Саудовская Аравия, ОАЭ, Кувейт, Ирак), Северной и Западной Африке (Алжир, Ливия, Нигерия), в Иране, Индонезии,

странах Северной и Южной Америки (США, Канада, Венесуэла, Мексика). За последние 10–15 лет в число ведущих нефтедобывающих стран вошли республики бывшего Советского Союза – Казахстан, Азербайджан, Туркменистан. Так, в Казахстане и Азербайджане за период между 1995 и 2011 гг. добыча нефти увеличилась в 3 раза.

Около 94 % нефти добывается на крупнейших месторождениях, составляющих 5 % от общего числа месторождений. Всего на земном шаре открыто свыше 40 тысяч нефтяных и газовых месторождений. Крупнейшими зарубежными нефтяными месторождениями являются Гавар (начальные запасы нефти – 13 млрд т), Сафания (5 млрд т) и Шуаба в Саудовской Аравии, Бурган (10 млрд т) в Кувейте, Самотлор (Западная Сибирь) в России, Закум в ОАЭ, Киркук и Румейла в Ираке, Маракайбо в Венесуэле, Кантарелан и Чинотепек в Мексике, Гачсаран и Марун в Иране, Дагджин в Китае, Прадхо-Бей в США, Тенгиз и Кашаган в Казахстане.

Промышленная добыча нефти началась в середине XIX века. К1900 г. уже добывалось около 20 млн т, а к 1950 г. — более 500 млн т. В настоящее время в мире ежегодно добывается около 4,5 млрд т нефти. Данные о добыче нефти (млн т) крупнейшими нефтедобывающими странами на 2010 г. (данные BP StatisticalreviewofWorldEnergy, 2011) приводятся ниже:

Россия	505,2
Саудовская Аравия	492,4
США	369,7
Иран	208,9
Китай	200,3
Канада	164,7
Мексика	145,6
Объединенные Арабские Эмираты (ОАЭ)	140,2
Кувейт	122,5
Венесуэла	121,6
Ирак	120,4
Нигерия	118,2
Бразилия	105,7
Норвегия	105,2
Ангола	91,1
Алжир	89,0

Рядом нефтедобывающих стран в целях стабилизации цен на нефть была создана международная межправительственная Организация стран-экспортеров нефти (сокращенно ОПЕК). В состав ОПЕК входят 12 стран: Иран, Ирак, Кувейт, Саудовская Аравия, Венесуэла, Катар, Ливия, Объединенные Арабские Эмираты, Алжир, Нигерия, Эквадор и Ангола. Штаб-квартира ОПЕК расположена в Вене. В 2010 г. среднесуточная добыча нефти странами ОПЕК составила 29,6 млн баррелей, что приблизительно соответствует 1475 млн т в год. На долю стран, не входящих в ОПЕК, приходится около 3 млрд т в год.

Запасы нефти и основные нефтяные месторождения в России.На территории России нефть добывается в давно известных нефтеносных районах (Дагестан, Ухта), на промыслах Урала и Поволжья, открытых в 1940-1950-х гг. (Башкортостан, Татарстан, Куйбышевская, Волгоградская, Саратовская области). Свыше двух третей нефти в настоящее время получают в Западно-Сибирском нефтегазоносном районе, где открыто более 80 месторождений. В последние 20 лет началась добыча нефти на вновь открытых месторождениях Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции на севере Европейской части России, на шельфовых месторождениях острова Сахалин, в Восточной Сибири.

Наиболее известными российскими нефтяными месторождениями являются Ромашкинское, Туймазинское, Арланское в Волго-Уральском нефтегазоносном районе, Самотлорское, Усть-Балыкское, Приобское, Сургутское в Западной Сибири, Харьягинское и Южно-Хильчуйское в Тимано-Печорской провинции. Динамика добычи нефти в России представлена ниже (млн'т):

1996 .....302,9 2005 470,0

2000 .....323,3 2010 505,2

Значение нефти для современного мира чрезвычайно велико. Из нефти вырабатываются всевозможные виды жидкого топлива (бензин, керосин, дизельное и котельное топливо), смазочные и специальные масла, технический углерод (сажа), битум, нефтяной кокс и другие товарные продукты. Получаемые при переработке нефти легкие алканы и ал-кены, индивидуальные арены, жидкий и твердый парафин представляют собой ценное сырье для дальнейшей переработки (нефтехимического синтеза). С помощью нефтехимического синтеза получают синтетическиесмолы и каучуки (СК), пластические массы и синтетические моющие средства (СМС), индивидуальные органические кислоты и спирты.

Запасы нефти и основные нефтяные месторождения в Казахстане.

В Казахстане на основе богатейшей, одной из крупнейших в мире минерально-сырьевой базы сформирован и успешно функционирует многоотраслевой нефтегазовый комплекс с его добывающими, очищающими, перерабатывающими,транспортирующими предприятиями, а также научно-исследовательскими и проектно-конструкторскими учреждениями.

Потенциальные запасы нефти и газового конденсата-составляют 17 млрд т.

Государственным балансом учтено около 241 месторождения

В 2011 году добыча нефти и газового конденсата в республике составляла 80,1 млн т.

Основные компании:

ТОО «Тенгизшевройл»25,8 млн.т.

АО «СНПС-Актобемунайгаз»-7,9 млн т

АО «Мангистаумунайгаз»-5,8 млн т

На рис.2 показана карта основных месторождений и нефтепроводов РК.

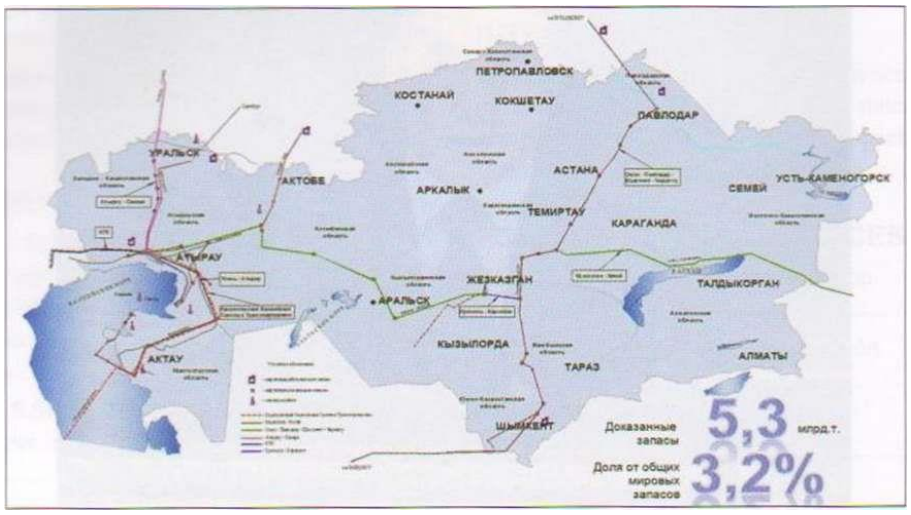


Рис.2 Карта основных месторождений и нефтепроводов РК

Прогнозный баланс производства и потребления нефти в РК по данным KazEnergy[1]. приведен в таблице 1.

Таблица1. Прогнозный баланс производства и потребления нефти в РК, млн.т

		2011г.	Прогноз		
		Факт.	2015г.	2020г.	2030г.
1	Ресурсы,всего	87,8	95,6	130,0	113,0
	В том числе:				
1.1	производство	80,1	90,0	130,0	110,0
1.2	импорт				
2	Распределение, всего	86,2	95,6	130,0	113,0
	В том числе:				
2.1	На внутреннее потребление	15,6	17,0	20,0	26,0
2.2	На экспорт	71,1	78,6	110,0	87,0

На рис.3 и 4 приведены прогнозы по уровню запасов и прогнозной добыче нефти газоконденсата в РК .При этом следует отметить,что уровень добычи нефти и газоконденсата в РК в значительной степени зависит от дальнейшей реализации трех крупнейших проектов:Кашаган,Тенгиз и Карачаганак.

Общий объем производства мазута в 2011 году составил порядка 3,76 млн т,дизельного топлива-порядка -4,14 млн т.Данные по производству и потреблению мазута и дизельного топлива приведены в таблицах 2 -4.

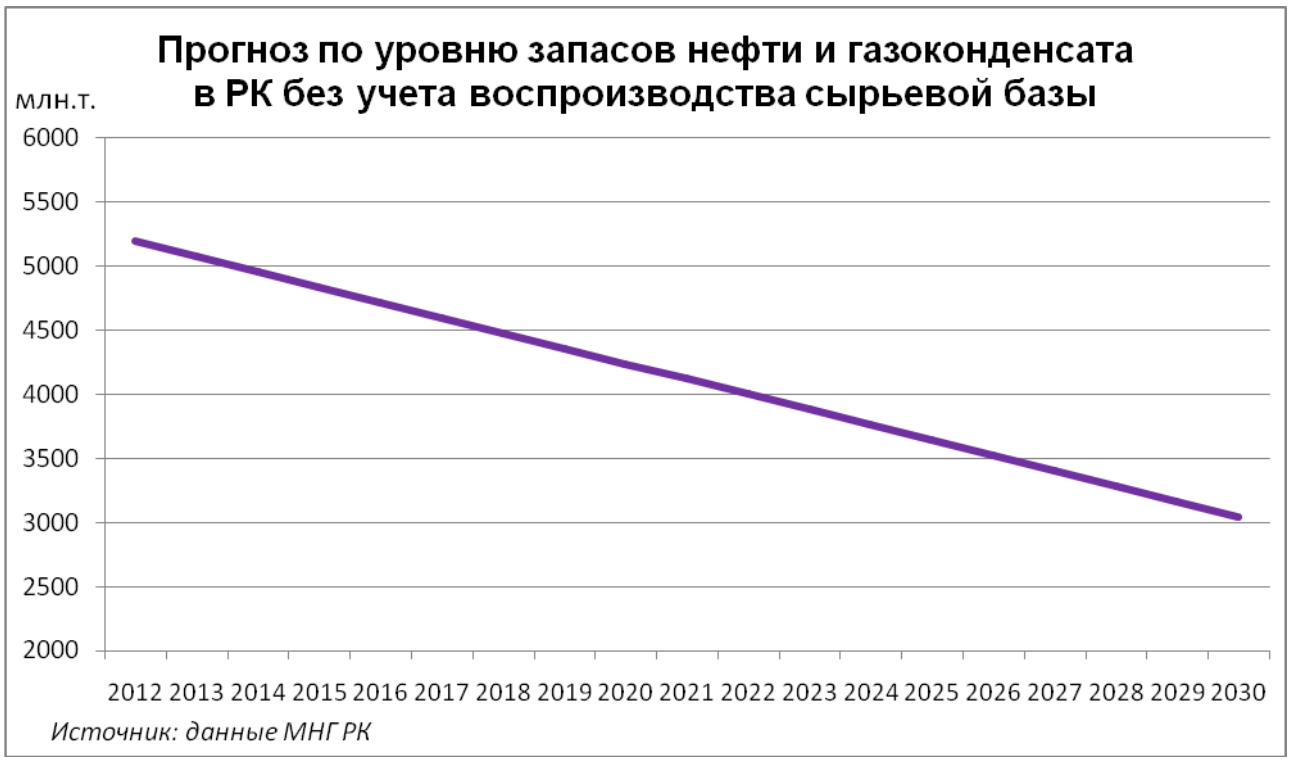




Таблица 2. Объемы производства нефтеперерабатывающих заводов РК

Производство на ПНХЗ*, АНПЗ** и ПКОП***	Факт	После реконструкции
	2011г.	2016г.
1	2	3
Переработка нефти	13725,8	19000
Автобензин	2757,6	6774

Авитопливо	387,1	957
1	2	3
Дизельное топливо	4064,3	5875
Мазут	3660,1	1484
Глубина переработки,%	67	89
Качество нефтепродуктов	Евро-2	Евро-4,5

*ПНХЗ-Павлодарский нефтехимический завод

**АНПЗ-Атыраускийнефтехимический завод

***ПКОП-Petro Kazakhstan Oil Products (г.Шымкент)

Таблица3. Прогнозный баланс производства и потребления мазута в РК,тыс.т

		2011г.	Прогноз		
		Факт.	2015г.	2020г.	2030г.
1	Ресурсы,всего	4507,1	4034,4	2300,0	1930,0
	В том числе				
1.1	производство	4343,0	4034,4	1512,2	1512,2
1.2	импорт	164,1		787,8	417,8
2	Распределение, всего	4507,1	4034,4	2300,0	1930,0
	В том числе				
2.1	На внутреннее потребление	1726,4	2200,0	2300,0	1930,0
2.1.1	Из них на энергетику	287,8	554,4	579,6	486,3
2.2	На экспорт	2780,7	1834,4	0,0	0,0

Таблица4. Прогнозный баланс производства и потребления дизельного топлива в РК,тыс.т

		2011г.	Прогноз		
		Факт.	2015г.	2020г.	2030г.
1	Ресурсы,всего	4476,0	5000,0	5900,0	7600,0
	В том числе				
1.1	производство	4135,6	4437,9	5869,4	5869,4
1.2	импорт	340,4	562,1	30,6	1730,6
2	Распределение, всего	4476,0	5000,0	5900,0	7600,0
	В том числе				
2.1	На внутреннее потребление	4381,2	5000,0	5900,0	7600,0
2.2	На экспорт	94,8	0,0	0,0	

Предприятия по переработке нефти находятся на всех континентах (кроме Антарктиды), в 109 странах эксплуатируется свыше 770 нефтеперерабатывающих заводов. Десять стран с наибольшей мощностью нефтеперерабатывающих заводов приводятся ниже:

Страна	Общая мощность НПЗ, млн т в год
США	830
Китай	340
Россия	271
Япония	234
Индия	171
Канада	166
Южная Корея	135
Германия	123
Франция	120
Италия	102

Мощность отдельных нефтеперерабатывающих заводов колеблется от 50 тыс. т до 55 млн т нефти в год (комплекс фирмы "Релаенс" в штате Гуджерат, Индия).

Самым крупным российским НПЗ считается Ангарский НПЗ, принадлежащий компании ОАО "НК "Роснефть" (19,2 млн т/год).

Владельцами нефтеперерабатывающих заводов являются как ведущие мировые нефтяные компании, осуществляющие добычу и переработку нефти, а также снабжение нефтепродуктами (американские компании "ExxonMobil", "Shell", "Shevron", "ConocoPhilipce", британская "BritishPetroleum", французская "Total", итальянская "Adgip", китайская "Sinopeck", бразильская "Petrobraz", индийская "IndianOil", российские "Роснефть", "Лукойл" и др.), так и компании, сосредоточившиеся в основном на переработке нефти ("ValeroEnergy" в США).

Природный углеводородный газ — это газообразный минерал, состоящий по преимуществу из метана, этана, пропана и бутана. Месторождения природного углеводородного газа подразделяют на:

собственно *газовые,* в которых скопление газа не связано с другими полезными ископаемыми;

газонефтяные, где газообразные углеводороды растворены в нефти или находятся над нефтью в виде так называемой газовой шапки;

газоконденсатные, в которых газ обогащен жидкими углеводородами.

Свыше 90 % всех газовых запасов России не связано с нефтью, т. е. месторождения природного газа пространственно отделены от нефтяных залежей.

Образование газоконденсатных месторождений объясняется растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность газов (этана, пропана) при сверхкритической температуре под давлением около 75 МПа и более превышает плотность жидких углеводородов

и поэтому последние растворяются в сжатом газе. При разработке таких месторождений давление снижается и жидкие углеводороды отделяются от газа в виде газового конденсата.

Природный углеводородный газ извлекают из Земли через сеть скважин. Для добычи применяют фонтанный метод: чтобы газ начал поступать на поверхность Земли, достаточно открыть скважину, пробуренную в газоносном пласте. Поскольку при свободном истечении газа нерационально используется энергия пласта и возможно разрушение скважины, расход газа ограничивают, устанавливая на головке скважины местное сужение трубы. Разработка газовой залежи продолжается 15—20 лет, при этом извлекается до 90 % запасов.

Разведанные запасы природного газа составляют около 150 трлн $м^3$, крупнейшие месторождения природного газа находятся в Алжире (Хассе-Рмель), США (Панхандл-Хьюготон), Иране (Пазанум), Туркменистане. Большими ресурсами природного газа обладает Россия; наиболее крупными месторождениями являются Уренгойское, Заполярное, Ямбургское и Медвежье в Западной Сибири, месторождения газового конденсата разрабатываются в Оренбургской и Астраханской областях, Западной Сибири (Уренгой). В настоящее время в мире ежегодно добывается свыше 2,8 трлн $м^3$ природного газа. Данные о добыче газа крупнейшими газодобывающими странами в 2010 г. (по данным BP StatisticalreviewofWorldEnergy, 2011) приводятся ниже (млрд $м^3$):

США	611,0	Норвегия	106,4
Россия	588,9	Китай	96,8
Канада	159,8	Саудовская Аравия	83,9
Иран	138,5	Нидерланды	70,5
Катар	116,7		

Динамика добычи природного газа в России приводится ниже (млрд $м^3$):

1992	582,8	2008	601,7
1996	543,5	2010	588,9

Серьезной проблемой при использовании природного газа является сложность его хранения и транспортирования из-за низкой плотности.

В последнее десятилетие создается промышленность по производству сжиженного природного газа (СПГ), его транспортировке и регазификации в районах массового потребления. Заводы по производству СПГ строятся вблизи газовых промыслов на морском побережье, СПГ перевозится потребителям в супертанкерах-рефрижераторах.

Природный газ широко применяется как топливо на электростанциях и в различных отраслях промышленности, при производстве строительных материалов и для коммунально-бытовых нужд. На базе природного газа созданы производства аммиака, метилового спирта, ацетилена, эти-лена и пропилена, ацетальдегида, уксусной кислоты и др.

Газ, растворенный в нефти и выделяющийся из нее при выходе на поверхность, называют *попутным.* Состав попутного нефтяного газа отличается от состава природного газа значительным содержанием этана, пропана, бутанов, углеводородов C_5 и выше (в сумме до 50 %). Он получил название *жирного,* или *богатого,* газа. Из попутного нефтяного газа получают легкий жидкий продукт — газовый бензин, сжатый *(сжиженный)* газ и смесь метана и этана, называемую сухим газом.

Проблема эффективного использования попутного нефтяного газа в России продолжает оставаться нерешенной до конца из-за отсутствия достаточного количества объектов по утилизации попутного газа — газоперерабатывающих *(газобензиновых)* заводов. Попутный газ, по-прежнему, сжигается в значительных количествах на факелах в районах нефтедобычи.

Нетрадиционные источники природного газа. В течение последних лет повышенный интерес начал проявляться к нетрадиционным источникам углеводородного газа — сланцевому газу, метану из угольных шахт, газу из плотных песчаников, газу из газовых гидратов. Освоение нетрадиционных источников природного газа зависит главным образом от эффективности технологий газодобычи. Кроме того, интерес к нетрадиционному газу находится в прямой зависимости от цен на газ, добыча нетрадиционного газа становится экономически эффективной в условиях повышения цены на газ. Считается, что при стоимости газа в 250—300 долларов за одну тысячу кубометров технология его добычи становится рентабельной.

Сланцевый газ. Сланцами называют горные породы, характеризующиеся параллельным (слоистым) расположением минералов, входящих в их состав, и способностью раскалываться на тонкие пластины. О том, что в сланцах, имеющих высокое содержание органики, есть газ, было известно с начала XIX в. — первая газовая скважина в сланцевых пластах была пробурена в США еще в 1821 г. Однако вплоть до конца XX в. промышленная добыча сланцевого газа была технически сложной и экономически неэффективной. В 90-е гг. XX в. американские компании решили вернуться к идее извлечения газа из сланцевых пластов. Для добычи сланцевого газа было предложено применить три технологии — горизонтальное бурение, гидроразрыв пласта и продвинутое сейсмическое моделирование. Хотя сланцевый газ в пластах содержится в небольших количествах (0,2—3,2 млрд $м^3/км^2$), но за счет вскрытия больших площадей можно получать значительное количество такого газа.

Первая горизонтальная скважина для добычи сланцевого газа была пробурена в 2002 г. в штате Техас. Объем добычи сланцевого газа быстроувеличился и к 2008 г. достиг 51,7 млрд $м^3$ (около 8 % от общей добычи газа в стране). В последующие годы интенсивный рост объемов добычи продолжался и всего за 3 года (2008—2010 гг.) сланцевый газ занял 25 % американского рынка, вытеснив импортный сжиженный газ и позволив США выйти на первое место в мире по добыче газа.

Добычу сланцевого газа начинают и в других странах мира. Ресурсы сланцевого газа в мире составляют 200 трлн $м^3$, причем в США разведанные запасы оцениваются в 24 трлн $м^3$ (технически извлекаемы — 3,6 трлн $м^3$).

Наибольшими ресурсами сланцевого газа, помимо США, располагают Россия, Китай и Австралия. В Европе до 40 % ресурсов сланцевого газа приходится на Польшу. Имеются запасы газосодержащих сланцев в Нидерландах, Франции, Швеции, других европейских странах.

Вместе с тем высказываются соображения о том, что не следует возлагать чрезмерно оптимистические надежды на сланцевый газ, который может их и не оправдать. Существует, в частности, мнение, что добыча сланцевого газа обходится слишком дорого и опасна для окружающей среды.

Метан из угольных шахт. Метан угольных пластов содержится в угленосных отложениях, он формируется в результате биохимических и физических процессов в ходе преобразования растительного материала в уголь. Метан угольных пластов — экологически более чистое, чем уголь, и эффективное топливо, он может добываться как самостоятельное ископаемое и как попутный продукт, получаемый в процессе дегазации шахт. Для добычи метана угольных пластов бурят неглубокие скважины — около 100 м, а для увеличения газоотдачи применяется технология гидроразрыва пласта.

Мировые запасы метана угольных пластов превышают запасы природного газа и оцениваются в 260 трлн $м^3$. Наиболее значительные ресурсы сосредоточены в Китае, России, США, Австралии, ЮАР, Индии, Польше, Германии, Великобритании и Украине. Масштабная добыча метана уже ведется в США, где создана и действует целая отрасль промышленности по добыче газа из угольных пластов. За последние 10 лет добыча угольного метана из специальных скважин возросла до 60 млрд $м^3$/год. В последние годы начаты интенсивные работы по извлечению метана в Австралии, Китае, Канаде, Польше, Германии и Великобритании. Предполагается, что это направление будет неуклонно развиваться, и к 2020 г. мировая добыча метана из угольных пластов достигнет 100—150 млрд $м^3$/год, а в перспективе промышленная добыча шахтного метана в мире может достигнуть 470—600 млрд $м^3$/год, что составит 15—20 % мировой добычи природного газа.

Прогнозные ресурсы метана угольных пластов в России сопоставимы с традиционными месторождениями природного газа и оцениваются в 49 трлн $м^3$, что позволяет добывать 100—120 млрд $м^3$/год с учетом восточных и северо-восточных бассейнов. На территории России наиболее газоносными являются пласты угля Воркутинского месторождения и Кузнецкого бассейна. Несмотря на очевидную перспективность, практика использования шахтного метана как энергетического топлива в России невысока, в настоящее время добывается 5—10 % от общего объема дегазации шахт.

Основные направления развития российской нефтепереработки. Россия занимает ведущее положение в мире по добыче нефти. Однако структура российского нефтяного комплекса не является оптимальной. Если во многих развитых странах объем переработки нефти значительно превышает объем добычи, то в России ситуация иная. На переработку направляется только половина добываемой нефти, а остальная часть экспортируется. Уже имеющиеся мощности по первичной переработке загружены неполностью.

Для характеристики эффективности работы НПЗ используются показатели

величины отбора светлых (С) и глубины переработки (ГП). Эти показатели рассчитываются по формулам [% (мас.)]: (1)

$$С = \frac{(Б + К + Д + А + ЖП + СГ + Р)}{Н} \cdot 100;$$

$$ГП = \frac{(Н - ТМ - П)}{Н} \cdot 100.$$

где Б, К, Д, А, ЖП, СГ, Р — количество получаемых на НПЗ бензина, керосина, дизельного топлива, ароматических углеводородов, жидкого парафина, сжиженных газов, растворителей соответственно, тыс. т/год; Н — количество поступающего на НПЗ нефтяного сырья, тыс. т/год; ТМ — количество получаемого на НПЗ топочного мазута, тыс. т/год; П — безвозвратные потери, тыс. т/год

В России показатели глубины переработки нефти (70—72 %) значительно ниже, чем в развитых странах (85—95 % и выше). Исторически это было, в первую очередь, связано с особенностью потребления топлива в энергетическом балансе страны в 80-х гг. XX в. В то время как в США и европейских странах в качестве энергетического топлива в основном использовали природный газ, а нефтяные остатки перерабатывали в светлые нефтепродукты, в России много топочного мазута использовали для энергоустановок и промышленных печей. Природный газ, как и нефть, по преимуществу шел на экспорт.

Замена топочного мазута другими видами топлива (углем, газом), развитие деструктивных процессов, значительное повышение глубины отбора светлых нефтепродуктов, увеличение доли нефтепродуктов в экспортном потенциале страны, значительное повышение их качества являются основными задачами российской топливно-энергетической отрасли на ближайшие годы. Углубление переработки нефти будет осуществляться за счет строительства установок каталитического крекинга, ориентированных на максимальное производство бензина и жирного газа, и гидрокрекинга, целью которого является производство дизельного и реактивного топлива. Важнейшей частью углубления переработки нефти является переработка гудрона (фракции, выкипающие выше 500 °С). Для этого необходимо строительство установок гидрокрекинга остатков, а также коксования и газификации для получения дополнительной энергии.

Важной задачей российской нефтепереработки является улучшение качества нефтепродуктов. С этой целью в России принят технический регламент, ужесточающий с 2013 г. требования к нефтепродуктам.

Повышение качества автомобильного бензина означает увеличение октанового числа до 92—95 по исследовательскому методу, снижение содержания в нем суммы ароматических углеводородов [до 25—30 % (об.)] и бензола [1 % (об.) и ниже], серы [до 10 ppm*] и олефинов [до 18 % (мас.)]. До настоящего времени в России основным высокооктановым компонентом

является риформат — продукт установок каталитического риформинга, высокая октановая характеристика которого объясняется повышенным (по сравнению с продуктами других производящих бензин установок) содержанием ароматических углеводородов. Для снижения содержания ароматических углеводородов в товарном бензине требуется изменить роль процесса риформинга, увеличить производство высокооктановых алкановых изокомпонентов.

Для дизельного топлива необходимо продолжать снижение содержания серы с целью доведения до уровня европейских стандартов (10 ppm), повышать цетановое число с тем, чтобы оно было не ниже 50, ограничить содержание ароматических и парафиновых углеводородов. В достижении этих целей решающая роль принадлежит процессу гидроочистки и гидро-депарафинизации, с помощью которого удается не только понизить содержание серы, но и осуществить общее облагораживание сырья — снизить содержание азота, гидрировать олефины и ароматические углеводороды, изомеризовать парафины. Все большую роль приобретает кооперация нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Так, например, на НПЗ строят установки двойного назначения: риформинга и каталитического крекинга. Процесс риформинга можно использовать для получения как высокооктанового компонента бензина (нефтепереработка), так и таких ароматических углеводородов, как бензол и ксилолы (сырье для нефтехимии). Каталитический крекинг позволяет получить высокооктановый компонент бензина и пропилен (сырье для нефтехимии).

Таким образом, совмещение установок нефтепереработки и нефтехимии делает возможным более гибко осуществлять загрузку установок и выпуск конкурентоспособной продукции.

ГЛАВА 2.КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ, ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗАИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Продукты, вырабатываемые на нефтеперерабатывающих заводах, подразделяют на группы, различающиеся по составу, свойствам и областям применения. Повышение требований к надежности и эффективности работы техники привело к значительному ужесточению эксплуатационных характеристик нефтепродуктов. С целью защиты окружающей среды поставлена задача получения нефтепродуктов с улучшенными экологическими свойствами. При этом именно свойства нефти определяют направление и условия ее переработки, непосредственно влияют на качество получаемых нефтепродуктов. Целесообразно объединить нефть различного происхождения по определенным признакам, дать такую классификацию, которая отражала бы ее химическую природу и определяла возможные направления переработки. Следует заметить, что определенным конструктивным особенностям и условиям эксплуатации современной техники должны соответствовать состав и свойства топлива и смазочных материалов. Знание свойств, состава, эксплуатационных характеристик нефтепродуктов необходимо как

специалистам, работающим с оборудованием, так и тем, кто занимается их производством. В связи с этим рассмотрим классификацию нефти и нефтепродуктов, а также основные свойства нефтепродуктов.

2.1 Классификация нефти

Нефть разных месторождений отличается одна от другой по физическим (плотность, вязкость) и химическим (содержание серы, смол, парафина, групповой углеводородный состав) свойствам. Свойства нефти определяют направление ее переработки, влияют на качество получаемых нефтепродуктов. Поэтому важно классифицировать нефть в зависимости от ее химической природы и свойств.

Существуют различные классификации нефти — химическая, технологическая, техническая. В основу *химической классификации* положен групповой состав нефти — различают следующие типы нефти: метановую, нафтеновую, метанонафтеновую, ароматическую; нафтеноароматическую; метанонафтеноароматическую.

Горным бюро США была предложена так называемая химическая классификация нефти, в основу которой положена связь между плотностью и углеводородным составом нефти. Исследованию подвергают фракцию, выкипающую при атмосферном давлении в интервале 250—270 °С(характерная фракция легкой части нефти), и фракцию, перегоняющуюся при остаточном давлении 5,3 кПа в пределах 275—300 °С (характерная фракция тяжелой части нефти). Определив плотность обеих характерных фракций, легкую и тяжелую части нефти относят к одному из трех классов соответственно границам, установленным для нефти различных типов.

Химическая классификация нефти, предложенная Горным бюро США, приведена ниже:

Таблица 5. Химическая классификация нефти,предложенная Горным бюро США

Номер класса	Название класса	Основание легкой части нефти	Основание тяжелой части нефти
1	Парафиновый	Парафиновое	Парафиновое
2	Парафинопромежуточный	Парафиновое	Промежуточное
3	Промежуточно-парафиновый	Промежуточное	Парафиновое
4	Промежуточный	Промежуточное	Промежуточное
5	Промежуточно-нафтеновый	Промежуточное	Нафтеновое
6	Нафтенопромежуточный	Нафтеновое	Промежуточное
7	Нафтеновый	Нафтеновое	Нафтеновое

Недостатки этой классификации — в известной условности границ плотности характерных фракций и в том, что обозначения отдельных классов не отражают действительного состава нефти.

В России действует *техническая классификация товарной нефти,* т. е. нефти, которая подготовлена к поставке потребителю в соответствии с требованиями нормативных документов. Товарную нефть подразделяют на классы, типы, группы, виды.

В зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на четыре класса (табл. 6).

По плотности при 20 °С нефть подразделяется на пять типов: 0 — особо легкая (p_4^{20} не более 0,83); 1 — легкая (0,83 <p_4^{20}<0,85); 2 — средняя (0,85 <p_4^{20}< 0,87); 3 — тяжелая (0,87 <p_4^{20}< 0,895); 4 — битуминозная (p_4^{20}> 0,895).

По степени подготовки к транспортировке и переработке нефть подразделяют на три группы (1—3) (табл.7).

Таблица 6. Классы нефти по содержанию серы

Классы нефти	Наименование	Содержание серы, % (мае.)
1	Малосернистая	До 0,60 включительно
2	Сернистая	От 0,61 до 1,80
3	Высокосернистая	От 1,81 до 3,50
4	Особо высокосернистая	Свыше 3,50

Таблица 7. Группы нефти по степени подготовки

№	Показатель	1	2	3
1	Содержание воды, % (мас.), не более	0,5	0,5	1,0
2	Концентрация хлоридов, мг/дм^3, не более	100	300	900
3	Содержание механических примесей, % (мас.), не более	0,05	0,05	0,05
4	Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
5	Содержание хлорорганических соединений, ppm	Не нормируется, определение обязательно		

В зависимости от содержания сероводорода и легких меркаптанов нефть делят на виды (табл. 8).

Таблица 8. Нормы содержания сероводорода и легких меркаптанов в нефти различных видов

Показатель	1	2	3
Содержание сероводорода, ppm не более	20	50	100
Суммарное содержание метил- и	40	60	100

этилмеркаптанов, ppm , не более			

Условное обозначение товарной нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида. При поставке нефти на экспорт к обозначению добавляется индекс "э".

Ниже приводятся примеры условного обозначения нефти в соответствии с технической классификацией:

1)нефть при поставке потребителю в России: массовая доля серы 2,2 % (класс 3); плотность при 20 °С 862 кг/м^3 (тип 2); концентрация хлоридов 160 мг/дм^3; массовая доля воды 0,30 % (группа 2); массовая доля сероводорода 40 ppm (вид 2).

2)нефть при поставке на экспорт: массовая доля серы 0,45 % (класс 1); плотность при 20 °С 840 кг/м^3 (тип 1); концентрация хлоридов 130 мг/дм^3; массовая доля воды 0,25 % (группа 2); массовая доля сероводорода 15 ppm (вид 1).

2.2. Классификация попутного нефтяного газа и газового конденсата

Качественная характеристика попутного нефтяного газа различных месторождений неодинакова и изменяется в процессе эксплуатации скважин. Этим же объясняются разночтения в составе газа одного и того же месторождения в различных источниках.

Попутный нефтяной газ разделяют по содержанию тяжелых углеводородов (C_3 и выше) на "тощий" — менее 50 г/м^3, "жирный" — более 150 г/м^3 и промежуточный 50—150 г/м^3.

По теплотворной способности газ классифицируется следующим образом: имеющий теплотворную способность менее 2500 ккал/м^3 считается низкокалорийным, от 2500 до 5000 ккал/м^3 — среднекалорийным и более 5000 ккал/м^3 — высококалорийным.

Газовый конденсат сильно различается по своему групповому углеводородному составу и содержанию гетеросоединений. Один конденсат обладает ярко выраженным метановым характером, в другом преобладают нафтеновые углеводороды. В некоторых конденсатах содержатся в значительных количествах ароматические углеводороды. Конденсат одного и того же месторождения может иметь различные показатели. Это зависит, с одной стороны, от снижения пластового давления месторождения, с другой — от режима эксплуатации установки, где производится выделение тяжелых углеводородов из газа. Так, снижение температуры на установках низкотемпературной сепарации повышает степень конденсации пентанов и гексанов, что в свою очередь приводит к увеличению содержания легких фракций в конденсате. Особенно существенно влияние температуры сепарации на фракционный состав конденсата при его незначительном содержании в пластовом газе и высоком содержании высококипящих фракций.

Товарные свойства конденсата определяются его физико-химическими свойствами. В состав газоконденсата обычно входят углеводороды с числом атомов углерода в молекуле до 20.

По содержанию общей серы газовый конденсат подразделяют на три класса.

I — бессернистый и малосернистый с содержанием общей серы не более 0,05 % (мас). Обычно этот конденсат не нуждается в очистке от сернистых соединений.

II — сернистый с содержанием серы от 0,05 до 0,8 %. Необходимость очистки этого конденсата и его дистиллятных фракций в каждом конкретном случае решается в зависимости от исходных требований.

III — высокосернистый с содержанием общей серы выше 0,8 %. Включение узла очистки от сернистых соединений в схемы переработки этогоконденсата обязательно.

По массовой доле ароматических углеводородов газовый конденсат подразделяют на три типа: $А_1$, $А_2$, $А_3$, содержащий соответственно не менее 20, 15—20 и менее 15 % ароматических углеводородов.

По содержанию парафиновых углеводородов нормального ряда во фракции с началом кипения выше 200 °С и возможности получения топлива для реактивных двигателей, зимнего дизельного топлива и жидкого парафина газовый конденсат разделяют на четыре вида:

$Н_1$— высокопарафинистый, во фракции которого с температурой кипения 200—320 °С содержание комплексообразующих составляет не менее 25 % (мас). Из этого конденсата можно получить жидкие н-алканы, реактивное и дизельное топливо с использованием процесса депарафинизации;

$Н_2$ — парафинистый, во фракции 200—320 °С содержится 18—25 % (мас.) комплексообразующих;

$Н_3$ — малопарафинистый, во фракции 200—320 °С содержится от 12 до 18 % (мас.) комплексообразующих;

$Н_4$ — беспарафинистый, содержание во фракции 200—320 °С комплексообразующих — менее 12 % (мас).

По фракционному составу конденсат подразделяют на три группы:

$Ф_1$, — конденсат облегченного фракционного состава с концом кипения не выше 250 °С, содержащий бензиновых фракций не менее 80 % (мас);

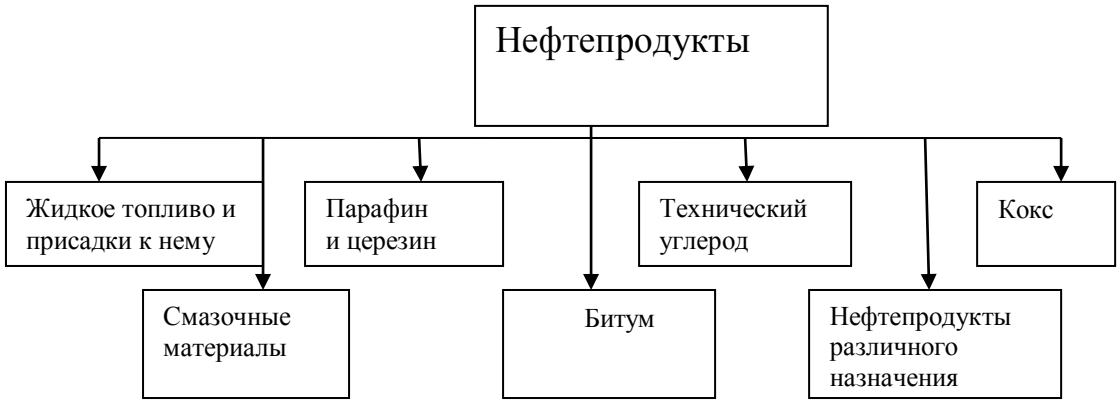
$Ф_2$ — конденсат промежуточного фракционного состава, выкипающий в пределах 250—320 °С;

$Ф_3$ — конденсат, конец кипения которого выше 320 °С.

Таким образом, для газового конденсата, как и для нефти, можно установить шифр технической характеристики, по которому определяется целесообразное направление его переработки. Так, конденсат Уренгойского месторождения обозначается шифром $IА_3Н_1$ $Ф_3$. Входящие в него символы расшифровываются следующим образом: I — класс — содержание общей серы в конденсате не более 0,05 % [(фактическое 0,02 % (мас.)]; $А_3$— тип конденсата; содержание ароматических углеводородов менее 15 % [(фактическое менее 10 % (мас.)]; $Н_1$— вид: высокопарафинистый конденсат: во фракции 200—320 °С содержание комплексообразующих выше 25 % [(фактическое — до 60 % (мас.)]; $Ф_3$ — температура конца кипения конденсата — 360 °С.

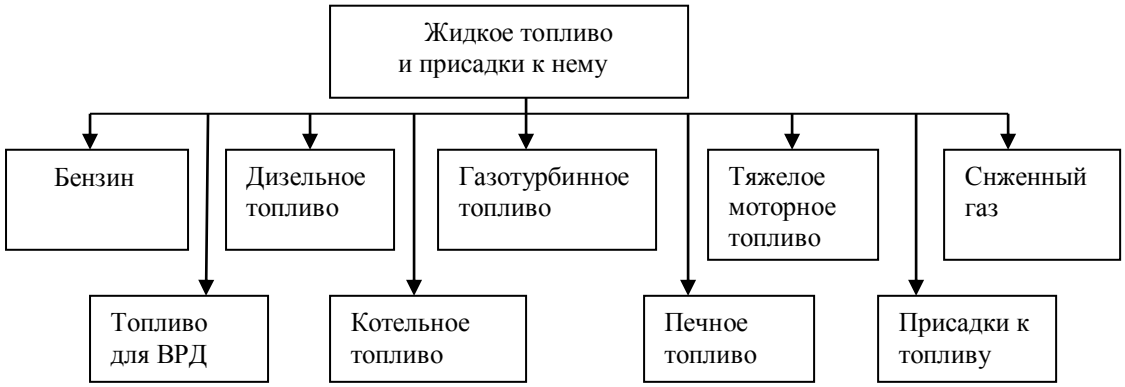
ГЛАВА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В результате переработки нефти можно получить свыше 600 различных нефтепродуктов. Продукты переработки нефти разделяют на группы, различающиеся по составу, свойствам и областям применения.



3.1. Жидкое топливо

Жидкое топливо имеет следующую классификацию.



3.1.1 Основные показатели качества бензина

В современной технике широкое распространение имеют поршневые двигатели внутреннего сгорания. В качестве топлива для этих двигателей используется легкий нефтепродукт — бензин.

Существуют четырехтактные и двухтактные двигатели, отличающиеся по способу заполнения цилиндра свежим зарядом топлива. Четырехтактные двигатели используются в авиационном и автомобильном транспорте, двухтактные — для мотоциклов и мотороллеров. Рабочий цикл четырехтактного двигателя совершается за 4 хода поршня (такта). В первом такте (впуске) горючая смесь, состоящая из воздуха и топлива, поступает через впускной клапан в цилиндр и заполняет его. Во втором такте впускной и выпускной клапаны закрыты, и смесь сжимается поршнем до 0,8— 2,0 МПа.

Температура повышается до 200—400 °С. В конце сжатия с некоторым опережением смесь воспламеняется от электрической искры. Хотя время сгорания топлива очень мало (тысячные доли секунды), топливо все же сгорает постепенно, по мере продвижения фронта пламени по камере сгорания. Фронтом пламени называется тонкий слой газа, в котором протекает реакция горения. При нормальном сгорании фронт пламени распространяется со скоростью 20—30 м/с. Давление газов во время сгорания плавно возрастает до 3—6 МПа, а температура повышается до 1600-2200 °С.

В третьем такте (рабочий ход) реализуется энергия сжатых продуктов сгорания, во время четвертого такта цилиндр двигателя освобождается от продуктов сгорания через выпускной клапан.

Основными показателями качества топлива для поршневых двигателей с воспламенением от искры — бензина — являются детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства, температура кристаллизации, содержание смолистых веществ, серы, бензола, ароматических углеводородов, олефинов, теплота сгорания.

Детонационная стойкость.Детонацией называется особый (ненормальный) характер сгорания топлива в двигателе, при котором только частьрабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топливного заряда (до 15—20 %), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате чего скорость распространения пламени возрастает до 1500— 2500 м/с, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и многократное отражение от них приводят к вибрации и вызывают характерный металлический стук, являющийся главным внешним признаком детонационного сгорания. Другие внешние признаки детонации: появление в выхлопных газах клубов черного дыма, а также резкое повышение температуры стенок цилиндра.

Детонация — очень вредное явление. При детонационных режимах сгорания мощность двигателя падает, удельный расход топлива возрастает, работа двигателя становится жесткой и неровной. Детонация вызывает прогорание, коробление поршней и выходных клапанов и другие неполадки. При длительной работе в режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия.

Явление детонации с химической точки зрения объясняется перенасыщением последней части топливного заряда первичными продуктами окисления углеводородов — гидропероксидами (гидроперекисями) и продуктами их распада — высокоактивными свободными радикалами, которые при достижении определенной концентрации реагируют со скоростью взрыва. В результате вся несгоревшая часть горючей смеси мгновенно самовоспламеняется. Очевидно, чем выше скорость образования пероксидов в данной рабочей смеси, тем скорее возникает взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение фронта пламени перейдет в детонационное и последствия детонации скажутся сильнее. Отсюда следует, что основным

фактором, от которого зависят возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива, так как склонность к окислению у углеводородов разного строения при сравнимых условиях очень сильно различается. Если в топливе преобладают углеводороды, не образующие в условиях предпламенного окисления значительного количества пероксидов, то взрывного распада не произойдет, смесь не перенасытится активными частицами, и сгорание будет происходить с обычными скоростями, без детонации. За меру детонационной стойкости (ДС) принято октановое число.

Октановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная объемной доле (в %) изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания. Октановое число изооктана принято равным 100, гептана — 0. Следовательно, если испытуемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей из 92 % изооктана и 8 % гептана, то его октановое число равно 92. Октановое число является нормируемым показателем детонационной стойкости автомобильного бензина, а также авиационного бензина, работающих на бедных смесях без применения наддува.

Для оценки ДС авиационного бензина при работе двигателя на богатых смесях и с применением наддува нормируемым показателем служит сортностьтоплива. Сортность топлива на богатой смеси — характеристика, отражающая мощность двигателя (в %) при работе на испытуемом топливе в сравнении с мощностью, полученной на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100.

Октановое число определяется на специальных испытательных установках при строго стандартизированных условиях. Существуют два стандартных метода определения октанового числа — *моторный* и *исследовательский.* Условия испытания по моторному методу более жесткие, чем по исследовательскому, и поэтому октановое число, определенное моторным методом, обычно ниже октанового числа, определенного исследовательским методом. Октановое число, определенное по моторному методу, в большей степени характеризует детонационную стойкость при эксплуатации автомобиля в условиях повышенного форсированного режима (например, в горной местности), октановое число, полученное исследовательским методом, характеризует бензин при работе на частичных нагрузках с частыми остановками в условиях поездки по городу.

Разницу между октановыми числами, определенными двумя методами, называют *чувствительностью* бензина. Наиболее чувствительны к режиму испытаний бензин каталитического риформинга и бензин каталитического крекинга, для которых разница октановых чисел, определенных двумя методами, может достигать 7—10 единиц. Менее чувствительны (1—2 ед.) прямогонный бензин, изомеризат и алкилбензин, состоящие из парафиновых и изопарафиновых углеводородов. Очень важно в тех случаях, когда приводятся данные по октановым числам, оговаривать метод испытания.

Изучение ДС индивидуальных углеводородов позволило установить

зависимость этого важного свойства от химического строения углеводородов. Ниже приводится характеристика ДС различных групп углеводородов, входящих в состав бензина.

Алканы нормального строения. Газообразные алканы (C_2—C_4) имеют достаточно высокое октановое число, но, начиная с пентана, углеводороды этого ряда характеризуются очень низким октановым числом, причем, чем выше молекулярная масса, тем ниже октановое число.

Алканы разветвленного строения. Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их ДС. Так, у гептана октановое число равно 0, а у 2,2,3-триметилбутана (триптана) — 102. Наибольшее октановое число имеют изомеры с парными метальными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изооктан), а также другие триметильные изомеры октана. Благодаря высоким антидетонационным свойствам изоалканы C_5—C_8 служат весьма желательными компонентами бензина.

Алкены. Появление двойной связи в молекуле углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение ДС по сравнению с соответствующими алканами.

Циклоалканы. Первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей ДС. Эти углеводороды являются ценной составной частью бензина. Наличие боковых цепей нормального строения в молекулах приводит к снижению их октанового числа, причем, чем длиннее цепь, тем ниже октановое число. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышают ДС циклоалканов.

Арены. Почти все простейшие арены ряда бензола имеют октановое число около 100 и выше. Арены наряду с разветвленными алканами — лучшие компоненты высокосортного бензина. Однако содержание аренов в бензине ограничивается, поскольку при их сгорании образуются полициклические ароматические углеводороды (бензопирены), обладающие канцерогенными свойствами. Кроме того, высокое содержание ароматических углеводородов приводит к повышению температуры сгорания, увеличению теплонапряженности двигателя.

*Фракционный состав.*От фракционного состава зависят условия пуска, длительность прогрева и износостойкость двигателя, полнота сгорания топлива. Нормируется температура начала и конца перегонки, температура, при которой перегоняется 10, 50, 90 % бензина. 10%-ная точка характеризует пусковые качества топлива; 50%-ная — быстроту прогрева двигателя и качество образования воздушно-топливной смеси в нагретом двигателе; 90%-ная точка и конец кипения характеризуют полноту испарения бензина. При наличии тяжелых фракций бензин не успевает испариться во впускном трубопроводе двигателя и поступает в цилиндры в жидком виде.

Важным показателем качества бензина является давление насыщенныхпаров. Оно должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить пуск двигателя при низкой температуре, и вместе с тем не слишком большим, чтобы предотвратить образование паровых пробок в топливоподающей системе. Давление насыщенных паров не должно превышать 0,048 МПа для

авиационного бензина, 0,067 МПа для летних сортов и 0,093 МПа для зимних сортов автомобильного бензина.

Химическая стабильность. При хранении, транспортировке и применении бензина может происходить изменение его химического состава, причиной которого в первую очередь являются реакции окисления и полимеризации непредельных углеводородов. Химическую стабильность бензина характеризуют концентрацией фактических смол в бензине (в мг/100 $см^3$) и индукционным периодом окисления (в мин). Содержание фактических смол в автомобильном бензине не должно превышать 5 мг/100 $см^3$, а в авиационном — 3 мг/100 $см^3$. Индукционный период окисления для улучшенных сортов автомобильного бензина должен быть не менее 360 мин.

Антикоррозионные свойства. Бензин не должен вызывать коррозии деталей двигателя. Показателями качества, характеризующими его антикоррозионные свойства, являются: общее содержание серы (не должно превышать 0,05—0,1 %), кислотность (не должна превышать 3 мг КОН/ 100 $см^3$), отсутствие водорастворимых кислот и щелочей, отсутствие активных серосодержащих соединений (испытание на медной пластине).

3.1.2 Автомобильный бензин

В мире выпускают автомобильный бензин различных марок, которые можно разделить на три категории. Первая — обычный бензин "Регуляр", который, как правило, имеет октановое число по исследовательскому методу 90—92 и свойства, соответствующие данному региону по содержанию серы, ароматических углеводородов, бензола и олефинов. Вторая категория — бензин "Премиум", который имеет октановое число не менее 95 и свойства по требованиям региона, где он выпускается. И наконец, третья категория — бензин "Супер" с октановым числом не ниже 98, но с повышенными требованиями по содержанию серы (10—50 ppm), ароматических углеводородов [до 35 % (мас.)], бензола [до 1 % (мас.)] и олефинов [до 18 % (мас.].

В России по различным техническим условиям выпускали бензин марок: А-80, АИ-91, -92, -93, -95, -96 и -98. Первая буква в обозначении марки свидетельствовала о принадлежности топлива к автомобильному бензину, цифры показывали октановое число, вторая буква, если она есть, показывала, что октановое число измерено по исследовательскому методу.

В России принято октановое число определять по исследовательскому методу (ОЧИ), а в США и Европе его рассчитывают как полусумму октановых чисел (дорожное октановое число), полученных по исследовательскому и моторному методам (эту полусумму также называют *antiknockindex* — антидетонационный показатель).

Параметры российского бензина отличались от принятых международных норм, особенно это касалось экологических требований (табл.9). В целях повышения конкурентоспособности российского бензина и доведения его качества до международных стандартов сначала был разработан ГОСТ Р. 51105—97, предусматривающий выпуск неэтилированных бензинов Нормаль-

80, Регуляр-91, Премиум-95, Супер-98 (табл.10). В 2013 г. введен технический регламент, предусматривающий выпуск бензина, соответствующего классам 3, 4, 5 (табл. 11).

Таблица 9. Показатели качества российского автомобильного бензина

№№	Показатель	А-80	АИ-92	АИ-95	АИ-98
1	Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	755	770	Не нормируется	
2	Детонационная стойкость (октановое число), не менее:моторный метод				
		76	83	85	88
	исследовательский метод	80	92	95	98
3	Фракционный состав: начало перегонки, °С, не ниже 10 % (об.) перегоняется при температуре, °С, не выше	35	35	30	35
	50 % (об.) перегоняется при температуре, °С, не выше	70	75	75	75
	95 % (об.) перегоняется при температуре, °С, не выше	120	120	120	120
	конец кипения, °С, не выше	190	190	180	190
		215	215	205	215
4	Давление насыщенных паров, кПа, не более	79,9	79,9	66,7-93,3	79,9
5	Кислотность, мг КОН/100 см^3, не более	3,0	3,0	2,0	3,0
6	Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	5,0	5,0	5,0	5,0
7	Массовая доля серы, %, не более	0,05	0,05	0,1	0,1

Таблица 10. Требования к качеству российского неэтилированного автомобильного бензина (ГОСТ Р 51105-97)

№/№	Показатель	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер-98
1	Плотность при 15 °С, кг/м^3, не более	700-750	725-780	725-780	725-780
2	Октановое число, не менее: моторный метод	76,0	82,5	85,0	88,0
	исследовательский метод	80,0	91,0	95,0	98,0
3	Содержание марганца, г/дм^3, не более	50	18	—	—
4	Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	5,0	5,0	5,0	5,0
5	Массовая доля серы, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05
6	Массовая доля бензола, %, не более	5	5	5	5

Таблица 11. Требования технического регламента к качеству российского автомобильного бензина

№/№	Показатель	Класс 3	Класс 4	Класс 5
1	Содержание, % (мас.), макс: бензола серы, ppm	 1,0 150	 1,0 50	 1,0 10
	ароматических углеводородов	42	35	35
	олефиновых углеводородов	18	14	14
	кислорода	2,3	2,7	2,7
2	Фракционный состав% (об.), не менее: до 100°С до 150°С	 46 75	 46 75	 46 75
	Давление насыщенных	60	60	60

	паров , кПа, не более			
4	Наличие моющих присадок	Обязательно	Обязательно	Обязательно

По фракционному составу и давлению насыщенных паров автомобильный бензин делят на летний и зимний. Зимний бензин рассчитан на всесезонное применение в северных и северо-восточных районах страны и в период с 1 октября по 1 апреля — в средней климатической зоне. Он позволяет осуществить пуск холодного двигателя без предварительного разогрева до температуры воздуха —30 °С и избежать образования паровых пробок в системе питания до температуры воздуха +30 °С. Летний бензин рассчитан на всесезонное применение в южных районах страны и в период с 1 апреля до 1 октября — в средней климатической зоне. При использовании летнего бензина паровые пробки могут возникать при температуре воздуха выше 45—50 °С, а пуск холодного двигателя возможен до температуры воздуха —10 °С.

3.1.3 Авиационный бензин

Авиационный бензин предназначен для применения в поршневых авиационных двигателях, он представляет собой смесь бензиновых фракций прямой перегонки, каталитического риформинга, алкилирования, изомеризации и других компонентов с добавкой антидетонационных и антиокислительных присадок. В России предусмотрен выпуск авиационного бензина марок Б-95/130, Б-91/115 и Б-92. В числителе октановое число по исследовательскому методу; в знаменателе — показатель сортности на богатой смеси; для бензина Б-92 нормируется только октановое число. В состав этого бензина входят фракции прямой перегонки нефти, риформат, алкилат, изомеризат, алкилбензин, изооктан, изопентан, толуол. Базовыми компонентами являются риформат и алкилат.

В мировом производстве востребован бензин марок 100 и 100 LL, которым соответствует российский авиабензин Б-100/130.

Особое внимание уделяется давлению насыщенных паров авиабензина, которое должно быть не менее 29,3 кПа (чтобы обеспечить пусковые свойства) и не более 49,7 кПа (чтобы не образовывались паровые пробки при пониженном давлении на высоте).

3.1.4Топливо для воздушно-реактивных двигателей

В настоящее время большинство самолетов оснащено воздушно-реактивными двигателями (ВРД) — турбовинтовыми (ТВД) и турбореактивными (ТРД). В воздушно-реактивных двигателях процесс сгорания происходит в камерах сгорания, куда со скоростью 40—60 м/с подается воздух, сжатый компрессором, и впрыскивается топливо. Воспламенение топлива происходит от электрической искры. Отличие ТВД от ТРД в том, что образовавшиеся газы в первом случае приводят в движение воздушный винт, а во втором случае тяга создается в реактивном сопле.

Основными показателями качества топлива для воздушно-реактивных

двигателей (реактивного топлива, авиакеросина) являются: теплота сгорания, химический и фракционный состав, вязкость, температура начала кристаллизации, плотность, содержание серы и активных серосодержащих соединений, смол, непредельных соединений, термическая стабильность (табл. 12).

Теплота сгорания — это энергетическая характеристика реактивного топлива. Чем больше теплота сгорания, тем больше скорость полета и величина тяги.

Химический состав реактивного топлива оказывает влияние на эффективность и полноту его сгорания. Топливо, содержащее большое количество аренов, в особенности бициклических, склонно к образованию нагара и сажи, поэтому в стандартах на реактивное топливо содержание аренов ограничивается 10—22 %.

Склонность реактивного топлива к нагарообразованию контролируется также таким показателем, как *высота некоптящего пламени,* которая должна быть не менее 20—25 мм.

Плотность реактивного топлива должна быть не менее 755—840 кг/м^3 (в зависимости от марки топлива); чем выше в определенных пределах

Таблица 12. Показатели качества реактивного топлива

№/№	Показатель	ТС-1	РТ
1	Плотность при 20 °С, кг/м^3, не менее	780	755
2	Фракционный состав:		
	начало перегонки, °С:		
	не ниже	—	135
	не выше	150	155
	отгоняется при температуре, °С, не выше:		
	10 % (об.)	165	175
	50 % (об.)	195	225
	90 % (об.)	230	270
	98 % (об.)	230	280
3	Кинематическая вязкость, мм^2/с, при температуре 20 °С, не менее	1,30	1,25
4	Йодное число, г 1_2/100 г топлива, не более	2,5	0,5
5	Температура, °С:		
	вспышки в закрытом тигле, не ниже	28	28
	начала кристаллизации, не выше	-60	-55
6	Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	3	4
7	Массовая доля, %, не более:		
	ароматических углеводородов	22	22
	общей серы	0,2	0,1
	меркаптановой серы	0,003	0,001

плотность, тем большее количество топлива можно единовременно загрузить в топливные баки самолета, что позволяет увеличивать дальность беспосадочного полета.

Фракционный состав реактивного топлива определяется назначением того или иного сорта авиакеросина. Для самолетов с дозвуковой скоростью полета применяют облегченное топливо с пределами выкипания 130—270 °С, а для самолетов со сверхзвуковой скоростью — с более высокой температурой начала кипения (165—195 °С), так как к этому топливу предъявляется требование, чтобы оно не закипало в топливной системе на высоте до 20 км.

Вследствие того что реактивное топливо гигроскопично, в нем может накапливаться влага. При низкой температуре в баках самолетов и топливе образуются кристаллики льда, которые могут забить топливные фильтры и вызвать аварийную ситуацию. Для предотвращения выпадения льда из топлив к нему добавляют противоводокристаллизационные (антиобледенительные) присадки.

В последние годы основным компонентом реактивного топлива стали гидроочищенные фракции. С помощью гидроочистки удается значительно снизить содержание общей серы, коррозионно-активных меркаптанов, нестабильных углеводородов, при этом возрастает термическая стабильность топлива.

В то же время при гидроочистке удаляются некоторые неуглеводородные соединения, являющиеся естественными ингибиторами окисления, и у реактивного топлива появляется склонность к окислению. Для предотвращения окисления к гидроочищенному реактивному топливу добавляется антиокислительная присадка в количестве 0,003—0,004 %. Вместе с антиокислительной присадкой к гидроочищенному топливу в количестве 0,001—0,005 % добавляют противоизносные присадки, которые позволяют улучшить смазывающие свойства топлива.

В мировой авиации широко используют топливо типа JetA-1 (спецификация ASTM-1655). В России вырабатывают три марки реактивного топлива для двигателей дозвуковой авиации (Т-1, ТС-1 и РТ) (табл.12) и две марки топлива для сверхзвуковой авиации (Т-8 и Т-6). Наиболее потребляемое топливо — ТС-1 и РТ. Различные марки топлива отличаются по фракционному составу, содержанию общей и меркаптановой серы. Для большинства марок авиакеросина температура начала кристаллизации не должна превышать —60 °С. В России организовано производство топлива типа Jet-A (А-1), которое характеризуется более высокой 10%-ной точкой выкипания (205 °С) по сравнению с топливом марок ТС-1 и РТ и более высокой температурой вспышки (не менее 38 °С). Остальные показатели соответствуют топливу ТС-1.

Двигатели внутреннего сгорания с зажиганием от сжатия называются дизельными (разработаны Р. Дизелем в конце XIX в.); четырехтактный рабочий процесс в них протекает иначе, чем в двигателях с зажиганием от искры. В первых двух тактах в дизельном двигателе засасывается и сжимается чистый воздух. Температура воздуха в конце цикла сжатия достигает 550—650 °С, а

давление повышается до 4 МПа. В конце хода сжатия в сжатый и нагретый воздух впрыскивается в течение определенного времени под большим давлением порция топлива. Капли топлива переходят в парообразное состояние и распределяются в воздухе. Через весьма незначительный период времени топливо самовоспламеняется и полностью сгорает. Время между началом впрыска и воспламенением топлива называется *периодом задержки самовоспламенения.* В современных дизельных двигателях этот период не превышает 0,002 с.

В результате сгорания топлива давление газа повышается до 6— 10 МПа. Для обеспечения нормальной работы двигателя очень важна скорость нарастания давления газов; она не должна превышать 10 МПА на 1° угла поворота коленчатого вала. В противном случае работа двигателя становится "жесткой", он начинает стучать. Появление стуков и жесткая работа двигателя напрямую .связаны с длительностью периода задержки самовоспламенения. Чем продолжительнее этот период, тем большее количество топлива поступит в цилиндр двигателя. Одновременное воспламенение повышенного количества топлива приводит к взрывному характеру сгорания, и давление газов начинает нарастать скачкообразно.

В двух последующих тактах — рабочий ход и выхлоп — осуществляется рабочее расширение газов и освобождение цилиндра двигателя от продуктов сгорания.

В качестве топлива для быстроходных дизельных двигателей применяются дизельные фракции, выкипающие в интервале 180—350 °С. Наиболее существенное эксплуатационное свойство дизельного топлива — его способность быстро воспламеняться и плавно сгорать. Воспламенительные свойства зависят от химического и фракционного состава и тесно связаны с температурой самовоспламенения компонентов топлива. Поскольку у аренов температура самовоспламенения очень высокая (500—600 °С), высокоароматизированные продукты непригодны для использования в качестве дизельного топлива. Алканы характеризуются самой низкой температурой самовоспламенения и потому являются желательными компонентами дизельного топлива.

Для оценки воспламеняемости дизельного топлива принято *цетановое число.* Цетановым числом топлива называется объемная доля (в %) цетана в смеси с а-метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытуемому топливу. Определение цетанового числа, так же как и оценка детонационной стойкости бензина, проводится на стандартных лабораторных установках методом сравнения с эталонными топ-ливами. В качестве эталонных топлив приняты цетан (гексадекан $C_{16}H_{34}$), цетановое число которого приравняли к 100, и а-метилнафталин, цета-новое число которого приравняли к 0. Цетановое число современного дизельного топлива составляет 50—52 ед.

Цетановое число отражает не только воспламеняемость дизельного топлива, но и другие его качества: чем выше цетановое число, тем лучше пусковые качества топлива, тем менее длителен период задержки самовоспламенения,

больше полнота сгорания топлива и меньше склонность к нагарообразованию. Самое низкое цетановое число имеют бициклические арены, циклоалканы и бициклоалканы занимают промежуточную позицию и, наконец, наиболее высокая цетановая характеристика — у нормальных алканов. Разветвленные алканы имеют более низкое цетановое число, чем алканы нормального строения. Понижение цетанового числа вызывается также введением в молекулу углеводорода двойной связи.

Для характеристики воспламеняемости топлива наряду с цетановым числом используют дизельный индекс, который вычисляют по формуле

$$ДИ = t_{ан}d/100,$$

где $t_{ан}$— анилиновая точка, °F; d — плотность в градусах API (находят по справочникам).

Основными показателями качества дизельного топлива являются также фракционный состав, вязкость, температура застывания, коксуемость, содержание серы, ароматических углеводородов, кислотность. Эти показатели нормируются таким образом, чтобы обеспечить условия полноценного образования топливовоздушной смеси, облегчить распыление топлива, предотвратить нагарообразование и отсутствие коррозии.

Дизельное топливо готовят смешением гидроочищенных дизельных фракций прямой перегонки и вторичных процессов переработки.

Выпускается дизельное топливо марок Л (летнее), 3 (зимнее), А (арктическое), которые различаются по температуре застывания. В табл. 13 приведены характеристики выпускаемого дизельного топлива, а в табл. 14 — требования к дизельному топливу по техническому регламенту (классы 3, 4, 5).

Следует обратить внимание на новые требования к качеству дизельного топлива по цетановому числу, содержанию серы и полициклических ароматических углеводородов.

3.1.6 Котельное топливо

Основными показателями качества котельного топлива (мазута) служат вязкость, содержание серы, теплота сгорания, температура застывания и температура вспышки. От вязкости зависят продолжительность сливоналивных операций, условия перевозки и перекачки топлива по трубопроводам. Вязкость кинематическая топочного мазута не должна превышать 118 мм^2/с при 80 °С, а флотского — 5,0 мм^2/с при 50 °С.

Таблица 13. Характеристика выпускаемого дизельного топлива

Показатель	Марка		
	Л	3	А
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	860	840	830
Цетановое число, не менее	45	45	45

Фракционный состав:			
50 % (об.) перегоняется при температуре °С, не выше	280	280	255
96 % (об.) перегоняется при температуре °С, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с, в пределах	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
Температура вспышки в закрытом тигледля дизелей общего назначения, °С, не ниже	40	35	30
Температура застывания, °С	-5	-30	-45
Кислотность, мг КОН на 100 см^3 топлива,не более	5,00	5,00	5,00
Зольность, % (мас), не более	0,01	0,01	0,01

Таблица 14. Требования технического регламента к качеству дизельного топлива

Показатель	Класс 3	Класс 4	Класс 5
Цетановое число, не менее	51	51	54-58
Плотность при 15 °С, кг/м3	820-845	825-845	825-830
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % (мае), не более	11	11	2
Массовая доля серы, %, не более	0,035	0,005-0,001	0,001
Окислительная стабильность, г/м3, не более	25	25	25
Смазывающая способность*, мкм, не более	460	460	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм2/с	2,0-4,5	2,0-4,5	2,0-4,5
Фракционный состав: 95 % (об.) перегоняете до,°С	360	340-360	340-360
Стандарт по ограничению содержания вредных веществ в отработанных газах двигателей	Евро-3	Евро-4	Евро-5

Содержание серы в котельном топливе зависит от типа перерабатываемой нефти и технологии получения топлива. Коррозионная активность сернистого котельного топлива ниже, чем сернистого дистиллятного топлива, поскольку содержание наиболее коррозионно-активного компонента — меркаптановой серы — в мазуте ниже, чем в дистиллятах. Вместе с тем при сжигании сернистого мазута сера превращается в оксиды SO_2 и SO_3, которые могут вызывать коррозию котлов. С другой стороны, повышенное содержание серы в мазуте и, как следствие, высокое содержание сернистых соединений в дымовых

газах приводят к ухудшению состояния воздушного бассейна. Поэтому в ряде ведущих зарубежных стран приняты ограничения по содержанию серы (до 0,5—1,0 %) и сероводорода (отсутствие) в мазуте. Теплота сгорания котельного топлива ниже, чем средних дистиллятных (авиакеросина, дизельного топлива), и составляет примерно 40000—41500 кДж/кг. Температура застывания, как и вязкость, оказывает серьезное влияние на условия слива и перекачки топлива. Температура вспышки определяет требования к пожарной безопасности. Для судового топлива используется показатель температуры вспышки в закрытом тигле, а для котельного топлива — в открытом тигле.

Жидкое тяжелое нефтяное топливо (мазут) выпускают шести марок: мазут флотский $Ф_5$ и $Ф_{12}$, мазут топочный 40, 100 и 200 и топливо МП для мартеновских печей. Флотский мазут $Ф_5$ и $Ф_{12}$ предназначен для котельных установок кораблей морского флота. Требования к качеству мазута некоторых марок приведены в табл. 5.10.

Кроме флотского и топочного мазута выпускают технологическое экспортное топливо Э-4, представляющее собой прямогонный мазут в смеси с дизельными фракциями и вакуумным газойлем.

Таблица 15. Требования к показателям качества мазута

Показатель	Марка мазута		
	Ф-5	40	100
Плотность при 20 °С, кг/м3, не более	955	—	—
Вязкость кинематическая, мм2/с, не более:			
при 50 °С	5,0	—	—
при 80 °С	—	59,0	118,0
Зольность, % (мас), не более	0,1	0,12	0,14
Доля, % (мас.), не более:			
механических примесей	0,1	0,5	1,0
воды	0,3	1,0	1,0
Доля серы, % (мас), не более, для мазута:			
низкосернистого	—	0,5	0,5
малосернистого	—	1,0	1,0
сернистого	2,0	2,0	2,0
высокосернистого	—	3,5	3,5
Температура вспышки, °С не ниже:			
в закрытом тигле	80	—	—
в открытом тигле	—	90	110
Температура застывания, °С, не ниже	-5	10	25
Плотность при 20 °С, кг/м3, не более	955	—	—
Вязкость кинематическая, мм2/с, не более:			

при 50 °С	5,0	—	—
при 80 °С	—	59,0	118,0
Зольность, % (мас), не более	0,1	0,12	0,14
Доля, % (мас.), не более:			

Для улучшения низкотемпературных свойств котельного топлива применяют депрессорные присадки.

При сгорании мазута на стенках котлов образуются зольные отложения, которые трудно удаляются при чистке. Зольные отложения ведут к нарушению теплопередачи, снижению КПД котельной установки, а также вызывают высокие термические напряжения в металле стенок котла. Чем больше золообразующих веществ в котельном топливе, тем чаще наблюдаются нарушения в работе котельных установок. Зольность флотского мазута не должна превышать 0,1 %, топочного — 0,15—0,3 %.

Коррозионная агрессивность котельного топлива зависит от общего содержания серы и ванадия. Продукты сгорания сернистых соединений мазута вызывают коррозию в наиболее холодных местах, где происходит конденсация продуктов сгорания топлива. Ванадиевой коррозии подвержены металлические поверхности деталей топки и котла, нагретые до высокой температуры. Содержание ванадия в котельном топливе не нормируется, однако фактически оно составляет 0,003—0,02 %.

В котельном топливе высоко содержание смолистых соединений, которые при смешении с водой и механическими примесями образуют плотные сгустки, стойкие эмульсии. Такие отложения засоряют топливопроводы и забивают фильтры. При разогреве мазута острым паром образуются стойкие эмульсии. Стабилизаторами таких эмульсий служат асфальтены, содержание которых в топочном мазуте превышает 10 %.

Для отделения воды котельное топливо обычно подогревают до 100— 140 °С с последующим отстаиванием. Эффективным методом разрушения водных эмульсий в топливе является применение деэмульгаторов, которые более эффективны при их введении на заводах, чем в уже обводненное топливо на местах хранения и применения.

В котельное топливо также вводят поглотители сероводорода с целью предотвращения запаха сероводорода в резервуарных парках.

3.1.7 Топливо для газотурбинных установок (ГТУ)

Газотурбинный двигатель может работать на топливе любого вида — газообразном, жидком, твердом и пылевидном. Однако транспортные газотурбинные двигатели рассчитаны на использование жидкого топлива. Наиболее совершенные газотурбинные двигатели с высокими параметрами (мощностью, температурой газов перед лопатками турбины и т. д.) устанавливают на самолетах, в качестве топлива для них используют керосиновые фракции прямой перегонки нефти. На многих кораблях, некоторых перекачивающих станциях, небольших электростанциях используют

газотурбинные установки, рассчитанные на топливо для быстроходных дизелей. Однако возможность и целесообразность использования газовой турбины во многих случаях оценивается доступностью и стоимостью применяемого топлива. Именно этим объясняются широкие исследовательские и испытательные работы по использованию в газотурбинных двигателях сравнительно дешевого низкосортного топлива (сернистого и высокосернистого дистиллятного и особенно остаточного, а также вторичного происхождения). Основные трудности при использовании тяжелого топлива сводятся к созданию системы подготовки топлива, снижению нагарообразования и коррозии лопаток и стенок камер сгорания.

Считают, что топливо для газотурбинных установок должно содержать [% (мас.)]: золы — не более 0,05; ванадия — не более 0,001; натрия — не более 0,0005; серы — до 3. Требования к вязкости и температуре застывания топлива могут изменяться в зависимости от условий применения и системы подготовки (подогрева) топлива. Указанным выше требованиям отвечает прямогонный мазут из малосернистой нефти. Остаточные продукты вторичных процессов и прямогонный мазут из сернистой нефти, как правило, содержат ванадия более 0,001 % (мас).

В качестве топлива для ГТУ предложено использовать также дистилляты вторичного происхождения (замедленного коксования и термического крекинга). Недостатком такого топлива является повышенное содержание (по сравнению с дизельным топливом) ароматических и непредельных углеводородов и смол. В условиях хранения, и особенно при нагреве, они окисляются с образованием высокосмолистых отложений.

3.1.8 Печное бытовое топливо

Печное бытовое топливо вырабатывается из дизельных фракций прямой перегонки и вторичных процессов. По фракционному составу оно несколько тяжелее дизельного топлива, в нем не нормируются цетановое число, температура помутнения. В летний период печное топливо выпускается с температурой застывания не выше минус 5 °С, а в зимний — минус 15 °С.

3.1.9 Тяжелое моторное топливо

Для судовых энергетических установок выпускается специальный вид топлива — судовое топливо (маловязкое и высоковязкое), которое относят к тяжелому моторному топливу. Оно тяжелее дизельного топлива по фракционному составу, у него выше температура конца кипения. К нему нет требований по цетановому числу. Применяется в основном во флоте.

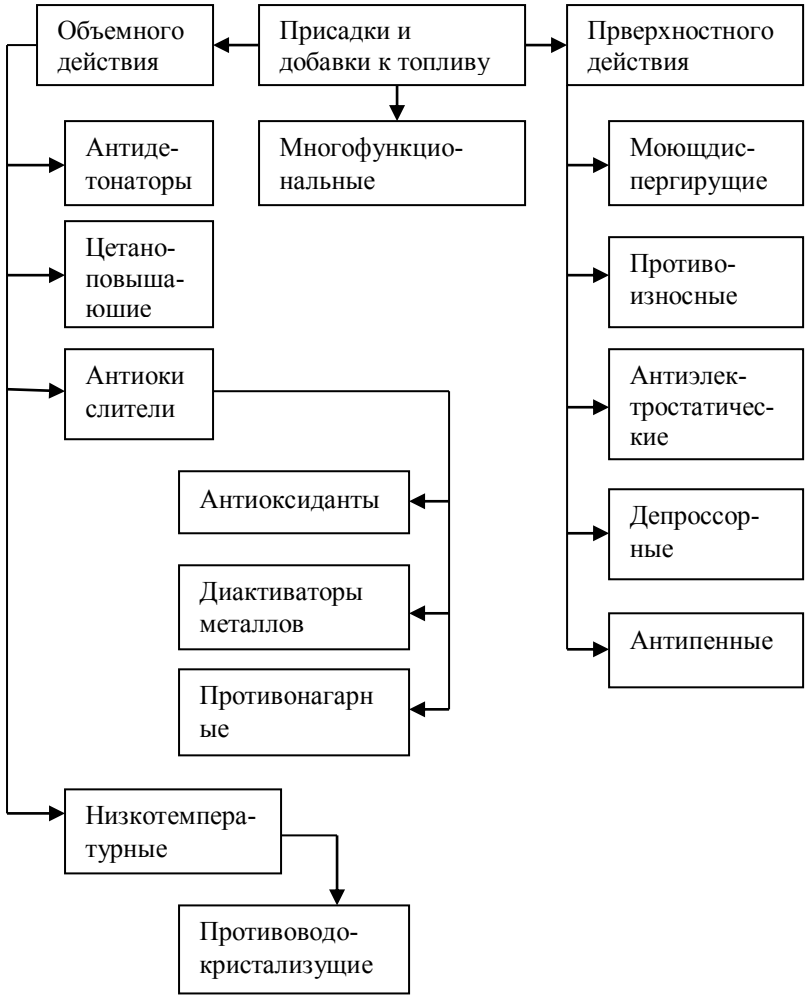
3.1.10 Сжиженные газы

Сжиженные газы выпускаются на базе головок стабилизации, полученных при первичной перегонке, каталитическом риформинге и каталитическом крекинге. Существуют три марки сжиженных газов для коммунально-бытового потребления, различающиеся содержанием пропана и бутана: ПТ — пропан технический, СПБТ — смесь пропана и бутана, БТ — бутан технический и две марки сжиженного газа для автомобильного транспорта — ПА (пропан для

автомобилей) и ПБА (пропан-бутан для автомобилей). В этих продуктах нормируются массовая доля меркаптана и сероводорода (не более 0,01—0,013 %), давление насыщенных паров, содержание легких (метана и этана) компонентов.

3.2Присадки и добавки к топливу

Присадками к топливу называются химические соединения, добавление которых в небольших [до 1 % (мас.)] количествах заметно улучшает эксплуатационные характеристики топлива. Добавки выполняют те же функции, но в количестве 1—5 % (мас). Присадки к топливу классифицируют в зависимости от их воздействия на свойства топлива:



В соответствии с этой классификацией присадки и добавки подразделяют на присадки объемного (работают в объеме нефтепродукта) и поверхностного (на межфазной поверхности) действия. В свою очередь присадки объемного действия делят на четыре группы, а поверхностного действия — на пять групп. Эта классификация помогает более детально раскрыть механизм действия добавок.

Антидетонаторы — присадки и добавки, повышающие октановое число бензина. К ним относятся такие кислородсодержащие соединения, как этиловый спирт, МТБЭ, ЭТБЭ, бутиловый и изопропиловый спирты,

металлоорганические соединения (соединения свинца, марганца, железа).

В последнее время металлоорганические добавки запрещены российскими техническими условиями, но в мире они еще применяются. Главная причина запрета — загрязнение окружающей среды. С 2006 г. в США запрещено применение МТБЭ, как вещества, отравляющего воду при попадании в нее даже в микроколичествах (1 ppm и более). В других странах мира МТБЭ пока применяют.

Цетаноповышающие присадки (промоторы воспламенения) — органические нитраты [изопропил- и циклогексилнитрат (ЦГН), 2-этилгексилнитрат], их вводят в ограниченных количествах (около 0,05 %) для доведения цетанового числа дизельного топлива от исходного значения до 51 ед.

К лучшим зарубежным промоторам воспламенения следует отнести промоторы Kerobrizol компании BASF, Dodicet компании "Clariant", Hitec компании "Afton" и др. Разработчиком российских промоторов воспламенения (ЦГН и 2-этилгексилнитрата) является ООО "Оксохимнефть" (Санкт-Петербург). Среди российских изготовителей наибольшую известность на рынке получили ОАО "Пигмент", г. Тамбов (присадка ЦГН), ООО "Алтайский центр прикладной химии", г. Бийск [присадка Миксент-2000 (2-этилгексилнитрат)].

Антиокислители — присадки, обеспечивающие сохранение товарных свойств топлива при хранении и транспортировании.

Низкотемпературные присадки добавляют для исключения образования кристаллов льда в реактивном топливе и его отложения на топливных фильтрах. Присадки содержат этилцеллозольв, тетрагидрофуриловый спирт и их смеси с метанолом. Эти соединения смешиваются с водой, содержащейся в топливе, и образуют низкозастывающие смеси, которые, пройдя через фильтры, удаляются с газами сгорания.

Моюще-диспергирующие присадки предотвращают засорение топливной аппаратуры нерастворимыми продуктами химических превращений компонентов топлива. С их помощью продукты окисления удерживаются в коллоидном состоянии или переводятся в раствор. В качестве диспергирующих присадок применяют нафтенаты и сульфонаты бария, азотсодержащие соединения.

Противоизносные присадки повышают смазочную способность топлива. Их вводят в состав реактивного и дизельного топлива. Благодаря введению присадок улучшаются условия работы плунжерных насосов, подающих топливо в камеры сгорания.

Основу присадок этого типа составляют кислоты талловых масел (побочный продукт целлюлозной промышленности). В общем случае, талловые масла представлены кислотами двух типов: жирных (олеиновая, линолевая и т. д.) и смоляных (кислоты терпенового ряда). Помимо активного вещества компонентами противоизносных присадок являются растворитель, обеспечивающий заданный уровень вязкости и низкотемпературных свойств, и деэмульгатор для совместимости топлива, содержащего присадку, с водой.

Принципиальный состав противоизносных присадок может быть

представлен следующим образом:

Активное вещество (кислоты талловых масел), % (мас.) 65-95

Деэмульгатор, % (мас.) ..... До 1
Растворитель.....Остальное

При приготовлении дизельного топлива классов 3, 4 и 5 концентрацию противоизносной присадки ограничивают на уровне 0,025 % (мас), при получении зимних и арктических сортов топлива ее рекомендуется вводить до 100 ppm [0,01 % (мас.)].

Ассортимент предлагаемых сегодня противоизносных присадок достаточно широк, он включает присадки, производимые зарубежными фирмами (фирма "Lubrizol" — Lubrizol, фирма BASF — Kerokorr, фирма "Clariant" — . Dodilube; и др.) и российскими производителями (Каскад-5 — ООО "Пластнефтехим, Москва; Миксент-2030 — ООО "Алтайский центр прикладной химии, Бийск; Байкат — ОАО ВНИИ НП и ОАО АЗКиОС; и др).

Антиэлектростатические присадки предотвращают накопление зарядов статического электричества при хранении и перекачке топлива, их добавляют к реактивному топливу. Благодаря этому увеличивается электропроводность топлива, образующиеся заряды уходят в заземленные стенки емкостей и трубопроводов. В качестве таких присадок используют хромовые соли алкилсалициловых кислот.

Депрессорные присадки позволяют понизить температуру застывания топлива. Депрессорные присадки при концентрации 0,01—0,05 % снижают температуру застывания и предельную температуру фильтруемости на 15—20 °С, при этом улучшается прокачиваемость топлива при низкой температуре и повышается надежность работы двигателя.

При приготовлении депрессорных добавок используют сополимеризацию этилена с винилацетатом при высоком давлении (до 150 МПа) с получением ЭВА-сополимера. Для увеличения депрессорной эффективности ЭВА-сополимеров их модифицируют, вводят в молекулу третий мономер (малеиновый ангидрид, акрилаты).

Антипенные присадки предупреждают образование пены.

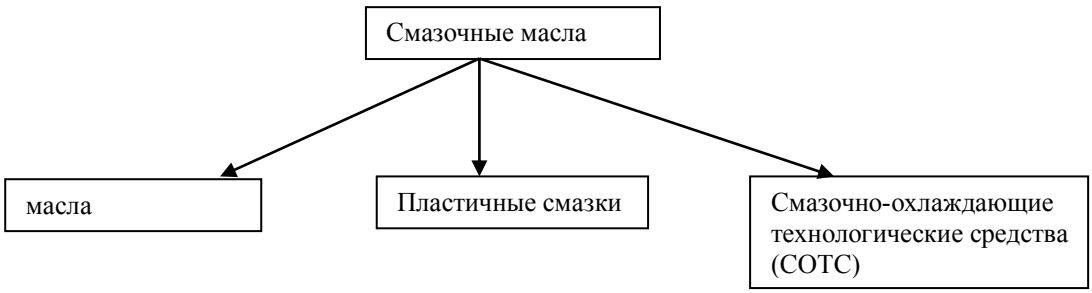
Многофункциональные присадки предназначены для одновременного улучшения нескольких свойств топлива. Например, композиции присадок, повышающих химическую и термоокислительную стабильность, содержащие антиоксидант, деактиватор металлов, нейтрализующий компонент и диспергатор. Механизм действия этих присадок может быть как объемного, так и поверхностного действия.

При разработке пакета присадок необходимо учитывать совместимость присадок различного функционального назначения, поскольку различные поверхностно-активные вещества могут отрицательно влиять на функциональные свойства друг друга.

3.3Смазочные материалы

Классифицируют смазочные материалы по физическому состоянию (твердые, жидкие, газообразные), по источнику сырья (нефть, растительное и животное сырье) и по назначению. Наиболее распространена классификация по назначению.

К смазочным материалам по назначению относятся материалы, которые обеспечивают снижение силы трения между твердыми поверхностями движущихся частей машин и механизмов. Классификация смазочных материалов по назначению представлена ниже:



Под *маслами* понимают смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов (а также углеводородов смешанного строения) с небольшой примесью смолисто-асфальтеновых веществ. Масла могут быть нефтяного, синтетического, растительного и животного происхождения. В данном учебнике рассматриваются только нефтяные и синтетические.

Основное назначение масел — уменьшение трения между трущимися поверхностями.

Под *пластичными смазками* понимают компаундированные нефтепродукты, в состав этих смазок входят масла, твердые загустители (парафин, церезин, мыла) и различные добавки. Основное назначение — уменьшение трения в закрытых тяжело нагруженных механизмах и предохранение различных изделий от воздействия внешней среды.

Основное назначение СОТС — их использование при обработке материалов резанием под давлением. СОТС подразделяют на водосмешива-емые и масляные.

Масляные СОТС — это минеральные масла с вязкостью 2—40 мм^2/с при 50 °С, в которые входят присадки.

Водосмешиваемые СОТС — это связующие вещества (вода, спирты), в которые вводят специальные присадки.

3.3.1 Нефтяные и синтетические масла

Нефтяные масла подразделяют на базовые и товарные. Обычно товарные масла получают путем добавления к базовым маслам композиции присадок, т. е. веществ, усиливающих положительные свойства базовых масел или придающих им необходимые новые свойства. Иногда базовые марла становятся товарными без добавления присадок, например, индустриальные масла (И-20,

И-30). Синтетические масла обычно относят к базовым маслам.

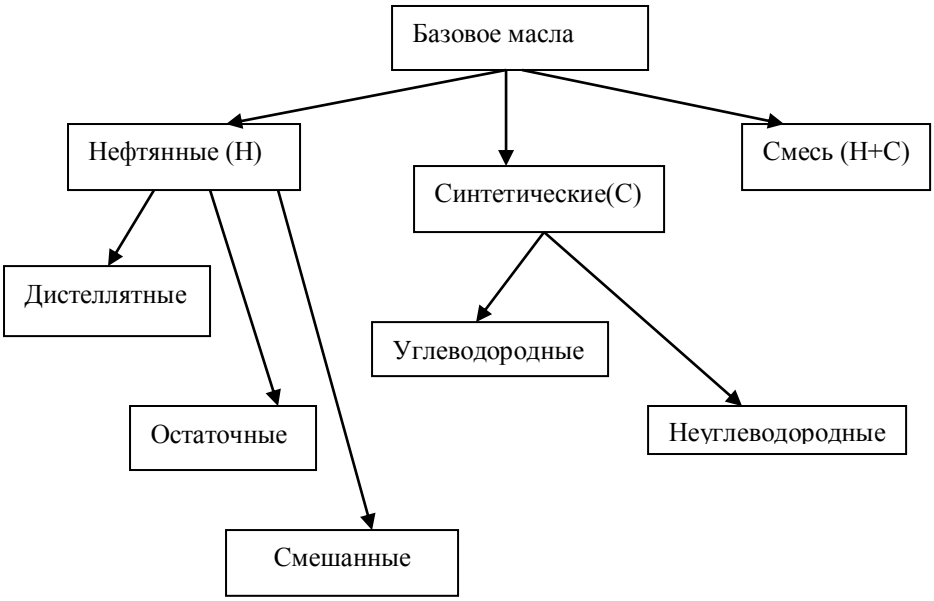
3.3.2 Базовые масла

Различают *базовые масла* трех типов:

нефтяные (минеральные), получаемые в процессах переработки нефти (наилучшим сырьем является парафинонафтеновая нефть);

синтетические, получаемые путем органического синтеза из углеводородных и гетероатомных соединений;

частично синтетические, состоящие из смесей нефтяных и синтетических масел.



В некоторых случаях в смесь нефтяных и синтетических масел добавляют масла растительного и животного происхождения.

Нефтяные базовые масла классифицируют по физико-химическим свойствам (вязкость, температура застывания), по сырью (парафинистое или нафтеновое), по способу производства и применения.

По способу производства их подразделяют на:

дистиллятные, получаемые из масляных фракций, выделенных при вакуумной перегонке мазута. Традиционная схема производства предусматривает выделение трех фракций с пределами выкипания 350—400,400-450 и 450—500 °С. Иногда для получения качественных масел выделяют дополнительно еще одну, две масляные фракции внутри вакуумного погона 350-560 °С;

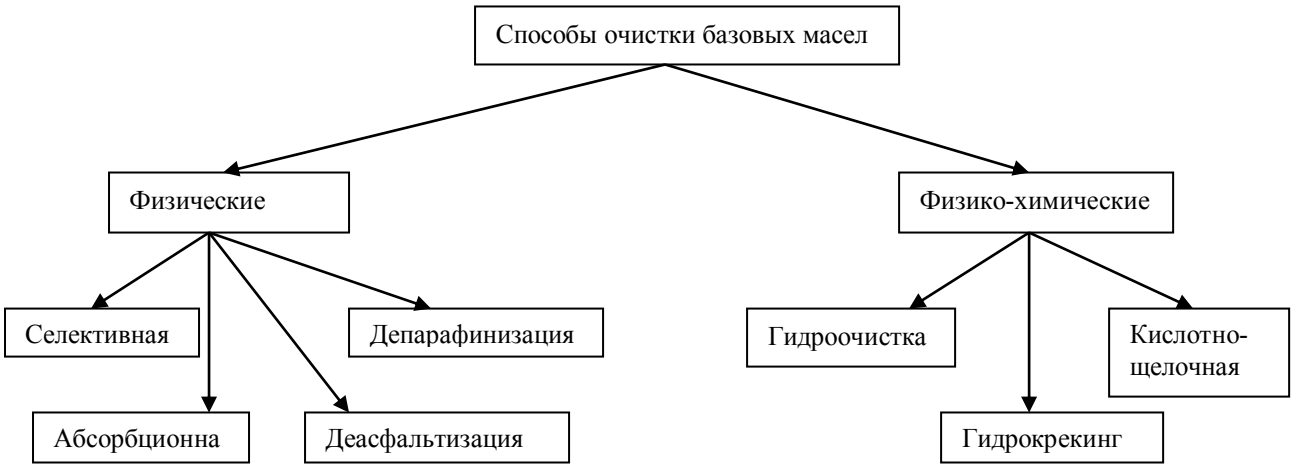
остаточные, выделенные из деасфальтизата, полученного при деасфальтизации гудрона (о деасфальтизации см. главу 12);

компаундированные, получаемые при смешении в определенных пропорциях дистиллятных и остаточных масел.

Масляные дистилляты и деасфальтизат содержат нежелательные компоненты, подлежащие удалению: полициклические ароматические угле-

водороды, смолисто-афальтеновые вещества, нефтяные кислоты, органические соединения, содержащие азот, серу, кислород и некоторые металлы. Способы очистки базовых масел подразделяют на физические и физико-химические. По способам физической очистки масла разделяют на масла селективной, адсорбционной очистки, после депарафинизации и деасфальтизации; по способам физико-химической очистки — на масла гидроочищенные, после гидрокрекинга и после кислотно-щелочной очистки.

Следует отметить, что в данных способах очистки протекают физико-химические процессы, но их называют физическими, когда превалируют физические процессы, и физико-химическими, потому что главными считаются физико-химические превращения.



При очистке селективным растворителем (фенол, фурфурол или N-метилпирролидон) удаляются полициклические ароматические соединения, смолы, асфальтены и гетеросоединения. При депарафинизации дистиллятного рафината смешанным растворителем (метилэтилкетон-толуол) удаляется нормальный высокоплавкий парафин (гач), а при переработке остаточного рафината — церезин (петролатум). При адсорбционной очистке удаляются смолы и асфальтены. При гидроочистке удаляются полярные гетеросоединения. По технологии фирм "ExxonMobil" и "Chevron" высококачественные масла получают путем гидрокрекинга вакуумного дистиллята и последующей гидродепарафинизации. На ряде заводов масла получают гидроизомеризацией гача — побочного продукта депарафинизации масел. Кислотно-щелочная очистка способствует удалению полярных гетеросоединений и полициклической ароматики, но по сравнению с другими методами она менее эффективна и экологически более вредна.

Наилучшими вязкостно-температурными свойствами обладают изо-парафиновые и нафтеновые углеводороды, химически стабильные мало-циклические нафтены, нафтеноароматические компоненты и высокомо-лекулярные серосодержащие соединения. Смазывающая способность максимальна у ароматических соединений и смол. Однако они обладают неудовлетворительными вязкостно-температурными и антиокислительными

характеристиками и подлежат удалению.

Синтетические базовые масла разделяют на углеводородные (поли-а-олефины и алкилбензолы) и неуглеводородные (эфиры двухосновных кислот и сложные эфиры многоатомных спиртов). Синтетические и нефтяные масла нередко комбинируют, чтобы нивелировать недостатки одного из компонентов. Недостатки синтетических масел — неудовлетворительная совместимость с резиновыми изделиями и коррозионная активность по отношению к сплавам цветных металлов. Синтетические масла по сравнению с нефтяными имеют следующие преимущества: меньшее изменение вязкости с температурой (индекс вязкости — до 150), низкую температуру застывания — до минус 60—70 °С, низкую испаряемость и меньший расход масел, более высокие стойкость к окислению и термическую стабильность, меньшую склонность к образованию отложений, надежное смазывание при высоких нагрузках и температуре, увеличенные сроки замены масла, меньшие потери на трение и экономию топлива.

В соответствии с классификацией Американского института нефти (API) базовые масла подразделяют на пять групп в зависимости от индекса вязкости, содержания насыщенных соединений, серы и технологии производства.

Мировое производство базовых масел составляет более 30 млн т/год, из них примерно 65 % приходится на I группу. В странах ЕС также в основном производятся базовые масла I группы, а качество товарных масел обеспечивается за счет присадок. Прогнозируется увеличение выпуска базовых масел III группы и синтетических масел — в основном поли-а-олефинов (ПАО), однако высокая стоимость ПАО ограничивает их применение, и поэтому часто они используются в смеси с нефтяными маслами. В США и Канаде 50 % составляют базовые масла II группы и 15 % — III группы, доля которых постоянно возрастает.

3.3.3 Присадки к маслам

Очистка минеральных масел, проведенная с применением самых современных технологий, зачастую не дает возможности получить продукты, которые бы полностью удовлетворяли требованиям потребителей. Обеспечить необходимые эксплуатационные свойства удается добавлением к очищенной нефтяной фракции — базовому маслу — различных присадок.

Присадки к маслам можно классифицировать по химическому составу, по механизму действия и по назначению.

При классификации присадок по химическому составу выделяют их активную (полярную) часть и структуру (строение) углеводородной (неполярной) части молекулы присадки. В состав активной части входят кислород-, серо-, фосфор-, азот-, хлор- и борсодержащие соединения.

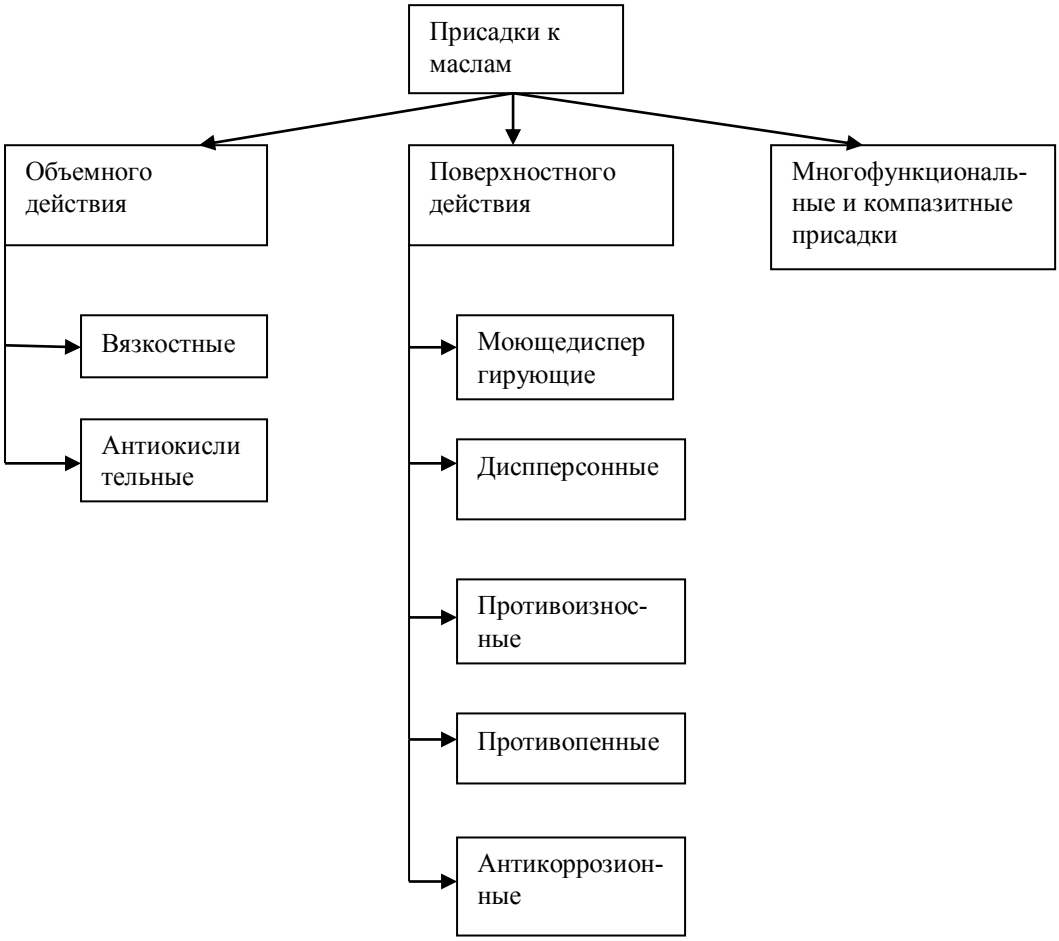
Классификация присадок по механизму действия позволяет определить пути их синтеза и обоснованно изменять их свойства в нужном направлении. Выявлены объемный и поверхностный механизмы действия присадок.

Объемный механизм может быть представлен различными явлениями, протекающими в объеме дисперсной системы: стабилизацией, солю-

билизацией, флокуляцией, пептизацией и др. В случае антиокислительных присадок объемный механизм действия проявляется в торможении химических реакций, прежде всего окисления, или в модифицировании поверхности металла при улучшении смазочных и защитных свойств масел. В то же время в объеме масла благодаря наличию дисперсной фазы (кристаллы твердых углеводородов, углеродистые частицы и др.) протекают также и поверхностные явления, которые объясняются механизмом поверхностного действия.

Присадки поверхностного действия активны на границе раздела фаз "металл—масло", а также обладают высокой чувствительностью к другим ПАВ, например к воде, присутствующей в малых количествах в маслах.

На схеме представлена классификация присадок к маслам, объединяющая две классификации — по механизму действия и по назначению (в настоящее время наиболее популярна среди специалистов).



Среди присадок объемного действия выделяют вязкостные и антиокислительные, среди присадок поверхностного действия — моюще-диспергирующие, депрессорные, противоизносные, антикоррозионные и противопенные.

Следует отметить, что данная классификация недостаточно строга. У присадок, отнесенных по механизму действия к одной группе, может одновременно присутствовать другой механизм (например, депрессорные присадки). То же самое по функциональным группам. Например, ингибиторы

коррозии могут тормозить окисление.

Вязкостными присадками называются вещества, которые при смешении с маловязкими маслами повышают их вязкость при положительной температуре и не оказывают вредного влияния — при отрицательной. В качестве вязкостных присадок применяют разнообразные высоковязкие полимеры, состоящие из длинных молекул нитеобразного строения: полиизобутилены с молекулярной массой от 4000 до 25000, полиметакри-латы с молекулярной массой 3000—4300 и 12000—17000, сополимеры стирола и диенов.

Антиокислительные присадки (ингибиторы окисления) в зависимости от области применения делятся на низко- и высокотемпературные. Низкотемпературные присадки (ионол, л-оксидифениламин) добавляют к трансформаторным, турбинным, индустриальным маслам, подвергающимся окислению в объеме (толстом слое). В моторные масла, которые подвергаются окислению в тонком слое, вводят высокотемпературные присадки — бариевые и цинковые соли сложных диэфиров дитиофосфор-ных кислот, кальциевую соль диалкиларилдитиофосфорной кислоты, ди-алкилфенилдитиофосфат цинка и др.

Моюще-диспергирующие присадки. Для того чтобы предотвратить или уменьшить образование отложений продуктов окисления на рабочих поверхностях, поддержать продукты загрязнения во взвешенном состоянии, к маслам добавляют моющие (детергенты) и диспергирующие (диспер-санты) присадки.

Такие присадки содержат соединения, в которых имеются длинные алкильные цепи и полярные группы. Алкильные цепи способствуют созданию сродства с маслом, а реакционная способность полярных групп позволяет присадкам адсорбироваться на металлических поверхностях двигателя, что препятствует прилипанию сажеобразных и смолистых веществ. Кроме того, моюще-диспергирующие присадки взаимодействуют с промежуточными продуктами окисления — кето- и гидроксикисло-тами — и тем препятствуют последующей конденсации с выделением смол, лака и осадков. В качестве этих присадок (их также называют зольными) применяют нефтяные сульфонаты, алкилфеноляты бария и кальция, алкилсалицилаты кальция.

Особенность моюще-диспергирующих присадок — их способность переводить в тонкоизмельченные (диспергировать) и поддерживать во взвешенном состоянии большие количества твердых частиц. Такими свойствами обладают беззольные сукцинимидные присадки.

Депрессорные присадки (депрессаторы) позволяют понизить температуру застывания масел. Снижение температуры застывания достигается благодаря изменению кристаллической структуры твердых углеводородов. В качестве депрессаторов могут быть продукты конденсации хлорпара-фина с нафталином и фенолом, присадки АФК (алкилфенолят калия) и ПМА "Д" (продукт полимеризации эфиров метакриловой кислоты и смеси жирных спиртов нормального строения).

Противоизносные и антифрикционные присадки улучшают смазывающие свойства масел в условиях граничной смазки, когда повышается опасность

быстрого износа и так называемых задиров. В качестве противоизносных применяют различные поверхностно-активные вещества — ал-килфеноляты бария, диалкилфенилдитиофосфаты, а также цинкобарие-вую соль изобутилового эфира арилдитиофосфорной кислоты (ЭФО), тиоэфир диалкидцитиофосфорной кислоты. В качестве антифрикционных используются сероазотсодержащие соединения.

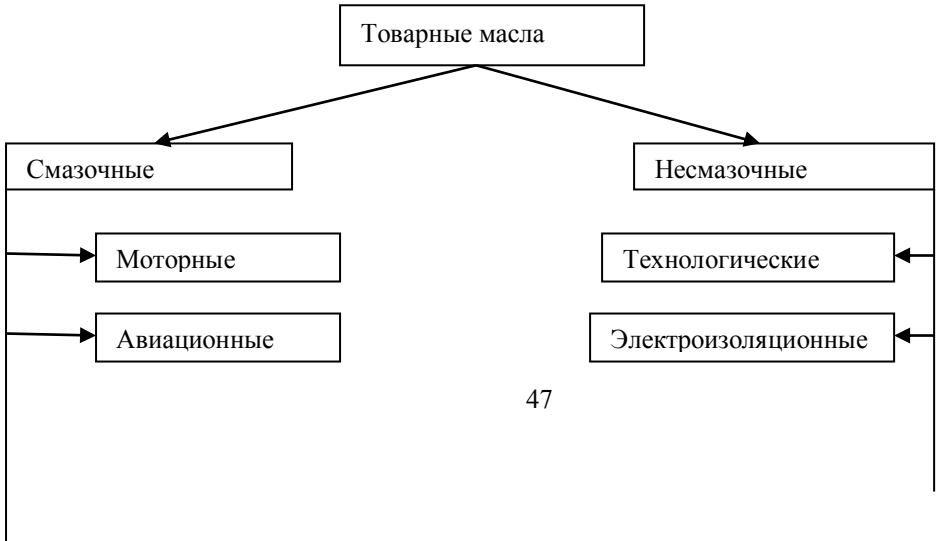
Противопенные присадки предотвращают пенообразование масел, возникающее вследствие их энергичного перемешивания на воздухе как в авиационных, так и в автомобильных двигателях. Противопенные присадки не только предупреждают образование пены, но и разрушают воздушно-масляную коллоидную систему. Механизм действия противопен-ных присадок заключается в снижении прочности поверхностных масляных пленок вследствие адсорбции на них молекул присадок. Наилучший эффект достигается введением кремнийорганических соединений — силиконов или полисилокеанов, из числа которых наиболее широко применяется присадка, представляющая собой полиметилсилокеан.

Антикоррозионные присадки добавляют к маслам для подавления коррозии металлических поверхностей, вызываемой продуктами окисления. Они представляют собой полярные вещества, адсорбирующиеся на металлических поверхностях и создающие защитный мономолекулярный слой. В качестве антикоррозионных присадок применяются различные серо- и фосфорсодержащие соединения.

Многофункциональные и композиционные присадки. Достоинство многофункциональных присадок состоит в том, что их применение позволяет отказаться от введения в масло большого числа присадок специфического назначения. В настоящее время многофункциональные присадки заменяют на композиционные, которые представляют собой либо смеси присадок различного действия, либо сложные органические соединения, содержащие различные полярные функциональные группы, серу, фосфор, металлы.

3.3.4 Товарные нефтяные масла

Товарные нефтяные масла подразделяют на смазочные и несмазочные. В состав смазочных товарных масел входят моторные, авиационные, индустриальные, трансмиссионные и энергетические. К несмазочным маслам относят технологические, электроизоляционные, медицинские и парфюмерные.

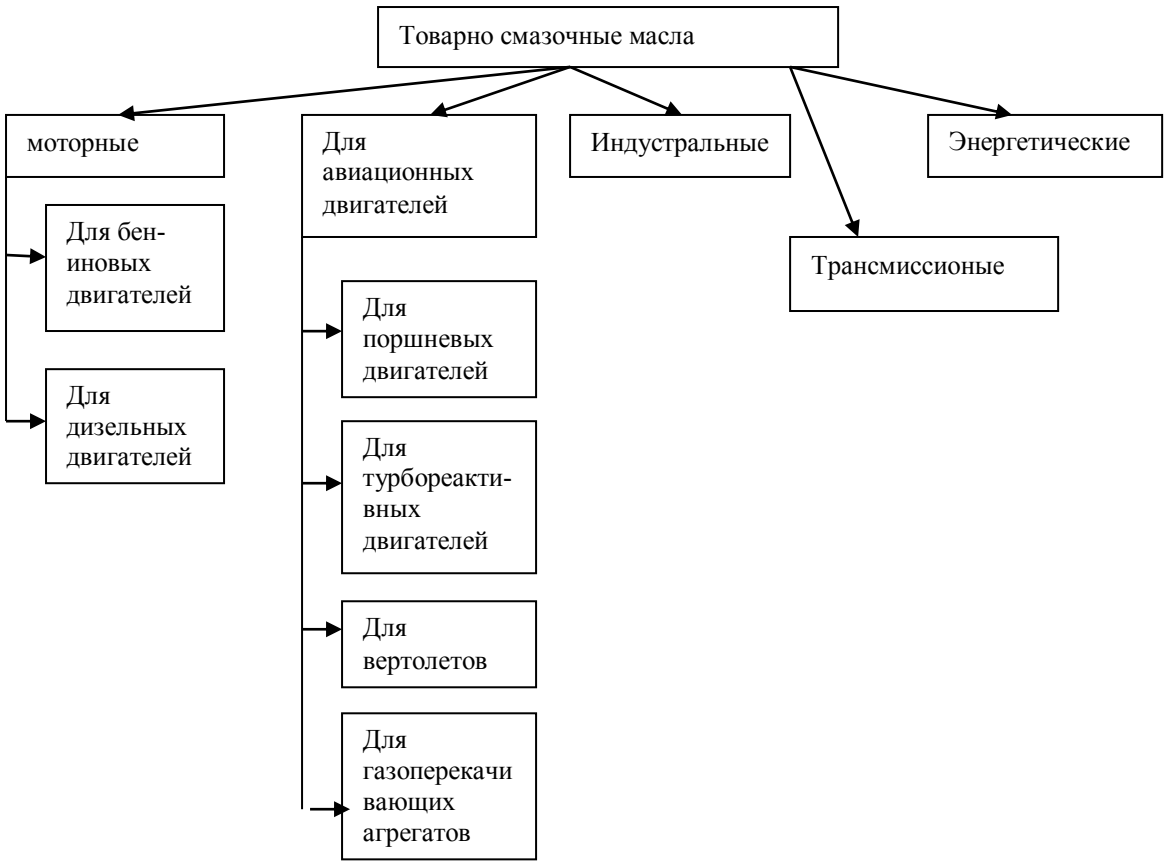




3.3.5. Товарные смазочные масла

Товарные смазочные масла обеспечивают снижение трения между твердыми поверхностями движущихся частей машин и механизмов, предотвращают износ материала этих частей. Сила сцепления между молекулами материала трущихся поверхностей и молекулами смазки превышает силу взаимного сцепления молекул самого масла. На поверхности металла образуется прочный слой смазочного материала, что исключает возможность сухого трения. Кроме того, коэффициент трения между слоями вязкой ■жидкости в десятки раз меньше коэффициента сухого трения и поэтому при наличии хорошей смазки сокращаются энергетические затраты на преодоление трения.

Ниже приведена классификация товарных смазочных масел.



Моторные масла предназначены для смазки двигателей внутреннего сгорания (ДВС) различных типов — карбюраторных, инжекторных и дизельных. Их доля в общем объеме производства масел составляет 50— 60%.

В мировой практике принята классификация моторных масел по уровню вязкости Американского общества автомобильных инженеров (SocietyofAutomotiveEngineers) — SAEJ300. Класс SAE говорит о диапазоне

температуры окружающей среды, в котором масло обеспечит проворачивание двигателя стартером, прокачивание масла масляным насосом по смазочной системе двигателя под давлением при холодном пуске в режиме, не допускающем сухого трения в узлах трения, и надежное смазывание летом при длительной работе в максимальном скоростном и нагрузочном режиме.

По этой классификации моторные масла подразделяют на 11 классов вязкости: шесть зимних (0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25 W) и пять летних (20, 30, 40, 50, 60). Масла, имеющие класс вязкости, превышающий SAE 60, относят к трансмиссионным.

Летнее масло имеет достаточную вязкость, чтобы обеспечить надежное смазывание при высокой температуре, но оно слишком вязкое принизкой температуре, в результате чего при низкой температуре воздуха затрудняется пуск двигателя.

Всесезонные масла обозначаются сдвоенным номером, первый из которых указывает максимальные значения динамической вязкости масла при отрицательной температуре и гарантирует пусковые свойства (прокачиваемость масел при низкой температуре), а второй определяет вязкость масла при рабочей температуре двигателя (диапазон кинематической вязкости при 100 °С и динамической вязкости при 150 °С). Индекс W ("winter", т. е. "зима") означает "зимнее". Чем больше разница между двумя цифрами, тем равномернее будут характеристики масла при изменении температуры.

Например, SAE 10W40, где 10W — зимняя степень вязкости, 40 — летняя степень вязкости. Чем меньше число перед индексом W, тем ниже вязкость и тем легче пускается двигатель зимой (т. е. тем в большей степени масло будет сохранять свою текучесть в холодную погоду или при пуске двигателя). Чем больше число после индекса W, тем в большей степени масло будет сохранять свою вязкость при нагревании; вязкость всесезон-ных масел изменяется не сильно, т. е. смазывающие качества, как летом, так и зимой, остаются достаточно высокими.

По уровню эксплуатационных свойств и области применения моторные масла разделяют по классификации API. Масла по API подразделяют на категории "S" (Service) — для карбюраторных и "С" (Commercial) — для дизельных двигателей; универсальные масла обозначают классами обеих категорий. Классы обозначают буквами латинского алфавита, стоящими после буквы, обозначающей категорию, например SF, SH, CC, CD или SF/CC, CG/CD, CF-4/SH для универсальных масел.

Российские товарные моторные масла по ГОСТ 17479.1—85 обозначаются буквой М с указанием класса вязкости (по значению при 100 °С) и группы в соответствии с эксплуатационными свойствами А, Б, В, Г, Д и Е с индексом 1 или 2, обозначающим применимость их в карбюраторных (инжекторных) или дизельных двигателях. В зависимости от жесткости (форсированности) работы ДВС масла дифференцируют на группы: А—для нефорсированных двигателей, Б — малофорсированных, В — сред-нефорсированных, Г — высокофорсированных, Д — высокофорсированных дизелей, работающих в тяжелых условиях, Е — для малооборотных дизелей с лубрикаторной системой

смазки.

В бензиновых российских двигателях используют в основном масла группы Г (М-6з/12Г,; М-5з/10Г,). В импортных бензиновых двигателях — масла компаний "Shell", "Mobil", "Castrol" и др.

В дизельных российских двигателях — масла групп Г и Д (М-8$Г_2$, М-8ДМ и др.), в импортных — масла тех же компаний.

Масла для авиационных двигателей условно делят по областям применения на масла для поршневых и газотурбинных двигателей самолетов и вертолетные. Для поршневых двигателей применяют масла МС-14 и МС-20; для газотурбинных двигателей — МС-8п и МС-8рк. Эти масла представляют собой смеси нефтяных и синтетических масел (поэтому буква С) на углеводородной (ИПМ-10), диэфирной (ВНИИНП-50-1-4) и сложноэфирной (ЛЗ-240) основе.

Индустриальные масла предназначены для смазки станков, механизмов и машин, работающих в разнообразных условиях с различной нагрузкой. Их доля в общем объеме производства масел превышает 30 %. Для того чтобы отличить от других групп масел их обозначают буквой "И". По назначению индустриальные масла делят на четыре группы, по уровню эксплуатационных свойств — на пять подгрупп, и в зависимости от значений кинематической вязкости при 40 °С — на 18 классов (от 2 до 1500 мм^2/с).

Условное обозначение масла включает группу знаков, разделенных между собой дефисом — после первой буквы, вторая буква определяет принадлежность к группе по назначению, третья — принадлежность к подгруппе по эксплуатационным свойствам, четвертый знак (цифра) характеризует класс по кинематической вязкости.

Выпускают индустриальные масла общего назначения без присадок — серии И (И-5А, И-8А, И-12А, И-20А и т. д.) и с присадками — серий ИГП и ИЛС (с вязкостью при 40 °С от 4,1 до 348 мм^2/с). Индустриальные масла общего назначения делят также на легкие, средние и тяжелые. К индустриальным маслам специального назначения относят масла для станочного оборудования серии ИГНЕ и ИНСп; масла редукторные серии ИТД; масла для смазки прокатных станов (масла П и ПС); масла цилиндровые для смазки горячих частей паровых машин и др. В состав индустриальных масел входят также гидравлические, вакуумные, осевые, консервационные и приборные масла.

Гидравлические масла представляют собой рабочие жидкости для гидравлических систем летательных аппаратов, мобильной наземной и водной техники, гидротормозных и амортизаторных устройств. Промышленностью вырабатываются низкозастывающие маловязкие (v_{50} = 3,6—8,3 мм^2/с), средневязкие (v_{40} = 16—22 мм^2/с), вязкие (v_{40} = 41—75 мм^2/с) гидравлические масла марок МГЕ, МГ, АУ и др.

Вакуумные масла используют в качестве рабочих жидкостей для вакуумсоздающего оборудования; в зависимости от назначения вырабатывают вакуумные масла ВМ-3, ВМ-4, ВМ-6, ВМ-11.

Осевые масла используют на железнодорожном транспорте и для смазывания узлов трения в промышленных редукторах. Они представляют собой

неочищенные прямогонные продукты, получаемые из малосернистой нафтеновой и нафтенопарафиновой нефти. Выпускаются летние (Л), зимние (З) и северные (С) осевые масла с различной температурой застывания и вязкостью от 12 до 60 мм^2/с при 50 °С.

Консервационные масла, называвшиеся ранее жидкими защитными смазками, предназначены для консервации наружных и внутренних поверхностей машин, механизмов и других металлоизделий, т. е. для защиты металлов от атмосферной электрохимической коррозии.

Приборные масла используют для смазывания приборов и аппаратов; их условно подразделяют на масла общего назначения (МВП, МЗ-52,ПАРФ-1), специального назначения (серий МП и МС) и часовые масла.

Трансмиссионные масла предназначены для применения в узлах трения трансмиссий легковых и грузовых автомобилей, автобусов, трактор

3.3.6 Пластичные (консистентные) смазки

Пластичные смазки — это высокоструктурированные тиксотропные дисперсии твердых загустителей в жидкой среде, предназначенные для смазки закрытых, как правило, тяжело нагруженных механизмов и для предохранения различных изделий от воздействия внешней среды. Некоторые сорта смазок используют для уплотнения (герметизации) различных систем.

Пластичные смазки — типичные нефтяные дисперсные системы и обладают всеми их основными свойствами: устойчивостью, структурно-механической прочностью и др. (см. раздел 3.10).

Установлено, что загущенные смазки применялись уже в Древнем Египте за 3400 лет до нашей эры. Однако только в 70-х годах XX в. началось бурное развитие производства пластичных смазок и расширение их ассортимента, мировое производство и потребление смазок возросло в несколько раз, что в значительной мере объясняется развитием техники и появлением ее новых отраслей.

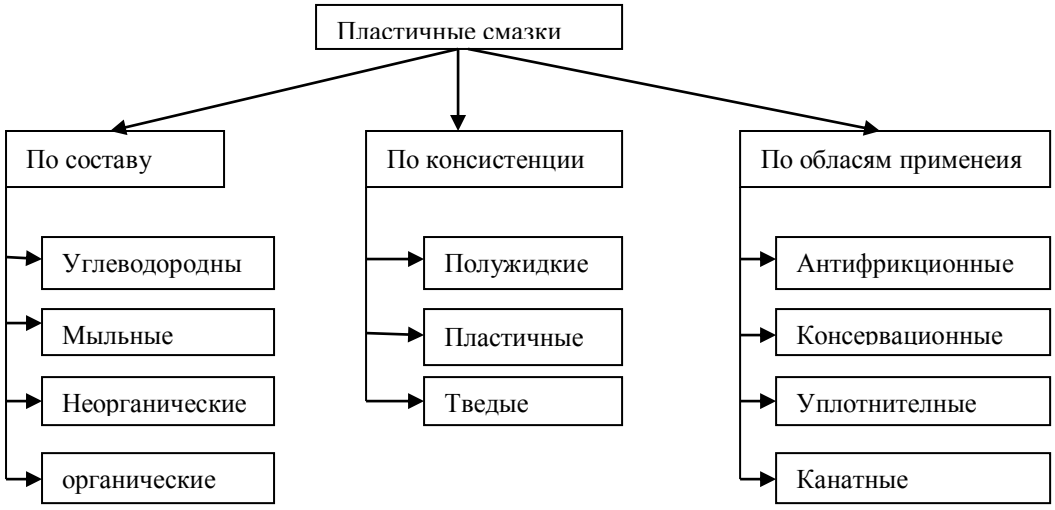
Особый интерес к пластичным смазкам стимулируется необходимостью получения смазочных композиций с весьма разнообразными свойствами, пригодных для работы в сложных эксплуатационных условиях, где смазочные масла оказываются неработоспособными. К таким случаям следует отнести механизмы с высокой динамической нагрузкой (зубчатые и цепные передачи) или частотой вращения, когда масла не удерживаются в узле трения, коррозионные среды, среды, работающие под вакуумом, а также те случаи, когда смазка должна обеспечить работу механизмов, к которым трудно подвести смазывающее масло.

Пластичные смазки — особый класс смазочных материалов, приготовляемых путем введения в смазочные масла специальных, главным образом, твердых мелкодисперсных загустителей, ограничивающих текучесть масел. Жидкая фаза удерживается в полутвердом состоянии благодаря силам притяжения твердых частиц, а также механически включается внутрь кристаллов загустителя. Электронной микрофотографией, а также рентгеноструктурным анализом установлено, что большинство смазок имеет

волокнистую структуру.

Смазки состоят из трех компонентов: дисперсионной среды (жидкой основы) — 70—90 % (мас.), дисперсной фазы (твердого загустителя) — 10— 13 % (мас..) и добавок модификаторов структуры — 1—15 % (мас.). В качестве дисперсионной среды используют преимущественно нефтяные масла или смеси синтетических и нефтяных масел, в качестве дисперсной фазы — соли высокомолекулярных жирных кислот, твердые нефтяные углеводороды (церезин, петролатум) и продукты неорганического (бентонит, силикагель) и органического (пигменты, сажа, кристаллические полимеры, производные мочевины) происхождения. Важным компонентом смазок является модификатор структуры — технологические ПАБ, присадки.

Смазки классифицируют по составу (мыльные, неорганические, органические, углеводородные), по консистенции (полужидкие, пластичные и твердые) и по областям применения (антифрикционные, консерваци-онные, уплотнительные, канатные).



По составу пластичные смазки подразделяют на четыре группы:

1.Углеводородные смазки, загустителями в которых служат твердые вещества, растворяющиеся в маслах при температуре, близкой к температуре плавления, и образующие с маслами истинные растворы при температуре плавления. В качестве таких загустителей могут служить твердые углеводороды: парафин, церезин, петролатум, воск. Эти смазки, применяемые в основном в качестве защитных, имеют сравнительно небольшой предел пластичности, ограниченный температурой плавления загустителя.

2.Мыльные смазки, загустителями в которых служат твердые вещества, не взаимодействующие с маслами, но диспергирующиеся в них с образованием коллоидной системы. Такими загустителями являются мыла. К этому типу относится 85—90 % всех изготовляемых и применяемых в настоящее время смазок. В зависимости от катиона мыла различают несколько групп смазок (натриевые, литиевые, кальциевые, бариевые, алюминиевые и т. д.).

3.Неорганические смазки, загустителями в которых служат термически устойчивые органические и неорганические тонкоизмельченные вещества (мочевина, технический углерод, слюда, силикагель). Эти смазки в настоящее время значительно дороже мыльных и углеводородных и используются в тех случаях, когда мыльные смазки неприменимы, например, в агрессивных средах.

4.Органические смазки, загустителями в которых являются термостабильные высокодисперсные органические вещества, к которым относятся полимеры, полимочевина, сажа и др.

По областям применения смазки делят на антифрикционные (мыльные загустители) — для снижения трения и износа деталей машин и механизмов, консервационные (углеводородные загустители) — для защиты металлических изделий от коррозии, уплотнительные — для герметизации трущихся поверхностей, зазоров и щелей и канатные. Большая часть смазок относится (как по ассортименту, так и по объему производства) к первым двум группам.

Прочность коллоидной структуры смазок повышается при введении стабилизаторов, в качестве которых служат вода, щелочи, высоко- и низкомолекулярные органические кислоты и их соли, спирты, эфиры. Для улучшения свойств смазок применяют также присадки.

Устойчивость — одно из основных условий нормальной работы смазок в узле трения.

При низкой стабильности в результате нагрева или длительного хранения смазки проявляют способность к синерезису — разделению фаз, при этом масло вытекает, смазка теряет пластичность и смазывающую спо-. собность или защитные свойства.

Воздействие кислорода воздуха, нагрева и других факторов вызывает окисление и разрушение как загустителя, так и масла. В смазках появляются кислоты, оказывающие коррозирующее воздействие на металл, а также смолистые и углеродистые отложения; коллоидная система частично или полностью разрушается.

В России выпускается около 200 наименований смазок, из которых наиболее распространены антифрикционные (солидолы); консервацион-ные и уплотнительные.

3.3.7Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС)

Смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС), ранее называемые смазочно-охлаждающими жидкостями (СОЖ), находят широкое применение при обработке материалов резанием и давлением: при этом возникают большие статические и динамические нагрузки, высокая температура, обрабатываемый материал воздействует на режущий инструмент, штамповочное и прокатное оборудование. СОТС позволяют облегчить процесс деформирования срезаемых слоев металла, улучшить качество обрабатываемой поверхности. Они охлаждают инструмент и обрабатываемую деталь, смывают стружку, металлическую пыль и другие загрязнения, образуют пленки, защищающие от коррозии, на поверхности обрабатываемых деталей и станков.

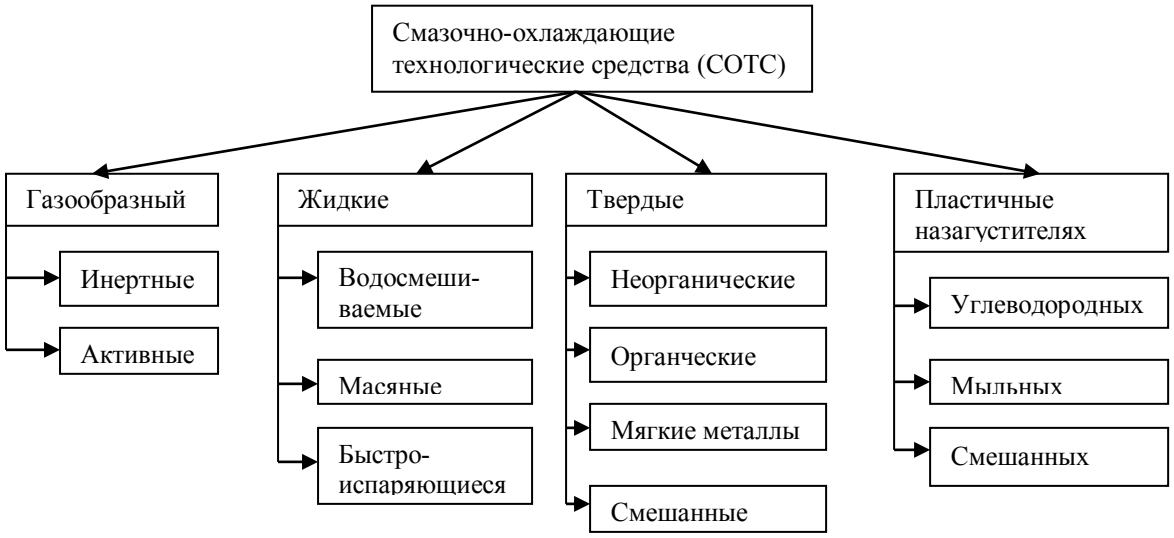
По агрегатному состоянию и физико-химическим свойствам СОТС

классифицируют следующим образом: газообразные (инертные и активные), жидкие (водосмешиваемые, масляные), быстроиспаряющиеся, расплавы (металлов, солей, других веществ), твердые (неорганические, мягкие металлы, органические, смешанные, прочие), пластичные (на загустителях: углеводородных, мыльных, смешанных и др.) (см. схему ниже).

К обозначениям основных классов СОТС добавляют индексы, указывающие на наличие присадок, уровень легирования присадками, растворимость присадок в масле или воде, химическую природу присадок и их активность в отношении меди.

Наибольшее распространение получили водосмешиваемые и масляные СОТС.

В составе *водосмешиваемых* СОТС содержатся связующие вещества (вода, спирты, гликоли и др.), эмульгаторы, ингибиторы коррозии, про-тивоизносные, противозадирные, антипенные присадки и специальные добавки. Основные преимущества водосмешиваемых СОТС — высокая охлаждающая способность, пожаробезопасность, низкая токсичность, недостатки — пенообразование, биоповреждаемость, трудность регенерации и утилизации отработанных продуктов. Водосмешиваемые СОТС можно называть эмульсолами.



Масляные СОТС содержат минеральные масла с вязкостью 2—40 мм^2/с при 50 °С. В зависимости от функционального назначения в масляные СОТС вводят присадки для улучшения эксплуатационных свойств: антифрикционных, противоизносных, противозадирных, антиокислительных, моющих, антикор-розионных, антипенных и др. Основное преимущество масляных СОТС — хорошие смазочные свойства, недостатки — низкая охлаждающая способность, высокая пожароопасность, испаряемость и токсичность.

3.4Парафин и церезин

Парафин представляет собой продукт белого или желтого цвета, состоящий

преимущественно из парафиновых углеводородов нормального строения. По температуре плавления различают парафин жидкий (< 27 °С) и твердый (28—70 °С); твердый парафин делят на мягкий (28— 45 °С), среднеплавкий (45—50 °С) и твердый (50—70 °С). В цепях жидкого парафина содержится от 9 до 24 атомов углерода, он на 90—99 % состоит из н-алканов и выкипает в пределах 180—370 °С. Твердый парафин — кристаллический продукт, содержащий от 20 до 40 атомов углерода в цепи. Помимо н-алканов (75—98 %) в твердом парафине содержатся изоалканы, значительно меньше нафтеновых и еще меньше ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями.

С повышением температуры плавления парафина вязкость его увеличивается и при числе атомов углерода в молекуле 40 составляет около 8 $мм^2/с$ при 100 °С. Плотность индивидуальных парафиновых углеводородов при температуре их плавления колеблется от 777 до 782 $кг/м^3$.

При переходе парафина из твердого состояния в жидкое и наоборот его объем изменяется — соответственно увеличиваясь или уменьшаясь на 11-15%.

Очищенный парафин может быть матовым или прозрачным. Матовость обусловлена оптической анизотропностью его кристаллов, а также трещинами между ними. Прозрачен обычно парафин узкого фракционного состава. При длительном хранении парафин становится более прозрачным, что объясняется происходящей в нем рекристаллизацией,сопровождающейся укрупнением кристаллов, в результате чего светорассеивание уменьшается.

Промышленностью вырабатывается широкий ассортимент твердого нефтяного парафина различного назначения: высокоплавкий парафин с интервалом температуры плавления в 2 °С (от 50 до 58 °С) при содержании масла не более 0,8 % (мас.); неочищенный парафин с температурой плавления 45—52 °С и содержанием масла не более 2,2 % (мас), отличающийся высоким содержанием н-алканов; пищевой парафин, получаемый из парафиновых дистиллятов малосернистой нефти, относится к парафину высокой степени очистки, в нем не допускается содержание канцерогенных веществ, в частности 3,4-бензпирена. Парафин для пищевой промышленности различается по температуре плавления (50—54 °С) при содержании масла не более 0,5 % (мас..)- Твердый парафин используют в производстве синтетических жирных кислот, при изготовлении тары и упаковочных материалов, для покрытия емкостей, предназначенных для хранения пищевых продуктов, в производстве бытовой химии, косметических препаратов. Товарный твердый парафин подразделяют на высоко-очищенный (П-1, П-2), очищенный (Т-1, Т-2, Т-3 и С) и высокоочищенный глубокообезмасленный ($В_2$—$В_5$).

Перспективными композициями на основе нефтяного парафина являются парафиновые эмульсии. В большинстве промышленно развитых стран мира парафиновые эмульсии являются основными компонентами, которые используют для придания поверхности материала специальных свойств: гладкости, водонепроницаемости, абразивной стойкости поверхности и др.

В общем случае парафиновая эмульсия представляет собой высоко-дисперсную систему с частицами заданного размера и состоит из следующих компонентов:

дисперсная фаза: 50—60 % (мас.) парафина или смеси различных марок его в зависимости от назначения эмульсии;

дисперсионная среда: 45—35 % (мас.) воды;

эмульгатор, стабилизатор: 3—5 % (мас.).

Парафиновые эмульсии используют при пропитке картона, бумаги, для придания гидрофобных свойств пористым материалам (гипс, бетон, древесно-стружечная плита), а также при полировании поверхностей различных материалов.

Церезин представляет собой кристаллический продукт от желтого до коричневого цвета, в состав которого входят нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями преимущественно изостроения, а также высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального и изостроения. Молекулярная масса церезина составляет от 500 до 750. В отличие от парафина церезин при равной молекулярной массе имеет более высокие температуру плавления, вязкость и плотность; он менее твердый и более пластичный, чем парафин. Выпускается пять марок церезина, различающихся температурой каплепадения. Товарный церезин используют при получении смазок, восковых сплавов, изоляционных материалов, в продукции предприятий электронной промышленности.

Часто парафин и церезин в чистом виде не удовлетворяют требованиям потребителей по тем или иным свойствам. Необходимых качеств достигают при их смешении, получая композиции для кондитерской и сыродельной промышленности.

Восковые композиции. Особое место среди продуктов, получаемых на базе твердых углеводородов, занимас.т микрокристаллический нефтяной воск, представляющий собой твердый кристаллический продукт, содержащий от 40 до 70 % (мас..) изо- и циклоалкановых углеводородов. Плотность нефтяного воска колеблется от 800 до 860 кг/м^3, молекулярная масса 420—680, температура плавления 50—67 °С. В отличие от церезина содержание масла в воске значительно выше и достигает 18 % (мас.).

Восковые композиции получают на базе отходов обезмасливания высокоплавкого парафина, при обезмасливании петролатума.

3.5 Битум

Битум производят из тяжелых нефтяных остатков методами глубокого концентрирования (остаточный) или окисления (окисленный); он предназначается для дорожного строительства, получения кровельных, гидроизоляционных и электроизоляционных материалов, приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок.

Битум выпускают в жидком, полутвердом и твердом виде. По назначению битум подразделяют на дорожный (вязкий марок БН, БНД, БДУ и жидкий), строительный (марки БН), кровельный (БНК), изоляционный (БНИ), хрупкий (Б и Г), высокоплавкие мягчители (рубраксы) А-30 и А-10. Многочисленные марки битума отличаются друг от друга по температуре размягчения, хрупкости, глубине проникновения иглы (пенетрация), растяжимости

(дуктильность), адгезии.

Температура размягчения битума — это температура, при которой битум из относительно твердого состояния переходит в жидкое.

Температура хрупкости — это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно приложенной нагрузки.

Температура хрупкости характеризует низкотемпературные свойства битума и поведение его в покрытии: чем она ниже, тем выше качество битума.

Для дорожного битума температура хрупкости обычно составляет от минус 2 до минус 30 °С.

Пенетрация косвенно характеризует степень вязкости битума. Она оценивается глубиной проникновения иглы в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме, обусловливающем способность иглы проникать в продукт, а продукта — оказывать сопротивление этому проникновению.

Растяжимость битума в стандартных условиях (при 25 °С) характеризуется расстоянием, на которое его можно вытянуть в нить до разрыва. Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум. Для высокоплавкого твердого битума растяжимость обычно невелика (20—50 мм), а для легкоплавкого она достигает 300 мм и более. Чем больше растяжимость битума, тем лучше склеивающие свойства (когезия). Когезию определяют как усилие (в Па), необходимое для отрыва двух стандартных пластин, склеенных между собой пленкой битума, друг от друга (при 25 °С).

Адгезия (прилипание) обусловливается образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела пленки битума и каменного материала. Адгезия битума зависит от полярности компонентов (асфальте -нов и мальтенов) и определяется электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях. Адгезия битума к каменным материалам характеризуется также поверхностным натяжением на границе раздела их фаз и представляет собой работу, затрачиваемую на отделение битума от каменного материала. Присутствие парафина в битуме снижает адгезию, поэтому его содержание должно быть ограничено 5 %.

Перспективными битумными материалами являются полимербитум-ные вяжущие (ПБВ), выпускаемые по ГОСТ Р 52056—2003 — в битум вводят различные полимерные материалы.

Технологическое оборудование блока по производству ПБВ позволяет получать серогудроновые композиции (после соответствующей дозированной энергетической обработки), последующее окисление которых решает одну из важнейших проблем современной нефтепереработки — утилизацию элементной серы.

Весьма перспективными битумными материалами являются битумные эмульсии, выпускаемые по ГОСТ 18659—81. В большинстве индустриально развитых стран мира битумные эмульсии стали одним из основных дорожно-строительных материалов. Во Франции, например, более 20 % выпускаемых дорожных марок битума эмульгируют.

В общем случае в состав битумной эмульсии входят:

дисперсная фаза [60—70 % (мас..)]: битум, модификатор, адгезионная присадка, растворитель и разжижитель;

дисперсионная среда [30—40 % (мас..)]: вода, эмульгатор, кислота, стабилизатор.

Битумные эмульсии могут быть использованы как минимум в двенадцати видах ремонтно-строительных работ, т. е. охватывают практически весь их спектр.

3.6 Технический углерод (ТУ)

Технический углерод (сажа) — это разновидность углеродного материала, представляющего собой полидисперсный порошок черного цвета, получаемый при неполном сгорании иди при термическом разложении углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов, в интервале температуры от 1200 до 1700 °С. ТУ может получаться и при более высокой температуре, например в низкотемпературной плазме. Основным элементом ТУ является углерод (95—99,5 %), кроме того, в ТУ в зависимости от состава сырья и технологии получения содержатся (в %): водород — 0,2—0,9, сера — 0,01—1,2, кислород — 0,1—5 и зола — до 0,3.

Принятая в России маркировка ТУ основана на способе его производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности. Первая буква марки ТУ указывает на способ производства: П — печной, Т — термический (см. главу, посвященную термическим процессам), следующая буква означает сырье: М — жидкое (масло), Г — газовое, цифры указывают величину удельной поверхности. Например, марка технического углерода ПМ-100 означает, что он получен печным способом из жидкого сырья, имеет удельную поверхность 100 $м^2/г$.

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин ТУ делится на активный *(S*>65 $м^2/г$), полуактивный *(S*= 30—50 $м^2/г$) и малоактивный *(S*<25 $м^2Д$).

Наиболее массовые марки ТУ, применяемого при изготовлении шин и резинотехнических изделий, — печной ТУ марок ПМ-30, ПМ-50, ПМ-75 и ПМ-100, получаемый из термогазойля и других видов сырья, и др.

О качестве ТУ судят по таким показателям, как дисперсность, структурность, адсорбционная способность, содержание летучих, серы, зольность и др. Для некоторых марок оценивают показатели тепло- и электрофизических свойств, содержание частиц кокса и др.

В настоящее время в мире производится более 7 млн т/год ТУ различного назначения. Основными потребителями являются резиновая и пластмассовая промышленность (свыше 90 %). Остальные 10 % используются в качестве пигмента в полиграфической, лакокрасочной промышленности, в копировальной и множительной технике, для получения бумаги специальных сортов, в производстве сплавов, электроугольных изделий, карандашей, взрывчатых веществ и др.

3.7 Нефтяной кокс

Нефтяной кокс (углерод нефтяного происхождения) представляет собой пористую твердую неплавкую и нерастворимую массу, получаемую коксованием тяжелых остатков в кубах и необогреваемых камерах (установки замедленного коксования).

В мире производится более 7,5 млн т/год нефтяного кокса. Из этого количества более 60 % (мас..) составляет рядовой кокс, который используется в качестве топлива для цементной промышленности, энергетики и бытового потребления, около 30 % (мас..) — для производства электродов (кокс изотропной и анизотропной структуры) и чуть более 1 % (мас..) используют для производства специальных графитированных электродов (игольчатый кокс). В России производится около 1 млн т/год нефтяного кокса, в основном электродного для алюминиевой промышленности.

Нефтяной кокс в основном классифицируют по содержанию серы, по составу, по содержанию золы, по структуре (см. схему ниже).

Кокс используется в производстве анодной массы для выплавки алюминия и графитированных электродов, при получении конструкционных материалов и абразивов. Выпускается несколько марок кокса, отличающихся по методу коксования, виду применяемого при коксовании сырья, содержанию серы и золы. В России наиболее дорогим является кокс вы-сокоупорядоченной анизотропной структуры.

Самый дорогой кокс — игольчатый кокс, который отличается от рядового тем, что бензольные кольца полициклических ароматических углеводородов выстраиваются друг за другом, создавая определенный порядок в структуре, что сказывается на свойствах электродов, которые лучше пропускают электрический ток и дольше используются в процессе электролиза. Производство игольчатого кокса требует специальной подготовки сырья. Сырьем могут служить тяжелый газойль термического и каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза с содержанием серыВ мире ощущается нехватка около 400 тыс. т/год игольчатого кокса, Россия кокс такого качества не производит.

3.8 Нефтепродукты различного назначения

Ароматические углеводороды. На установках каталитического риформинга и пиролиза вырабатываются ароматические углеводороды: бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, которые затем используются в производстве пласти-ческих масс, синтетического каучука, синтетических смол и волокон.

Нефтяные растворители. Нефтяные растворители широко применяют в резиновой, лакокрасочной, лесохимической, легкой, пищевой и других отраслях промышленности, а также в машиностроении для мойки и обезжиривания металлических поверхностей.

Существуют нефтяные растворители — низкокипящие (выкипают до 150 °С и называются бензиновыми растворителями) и высоко кипящие (выкипают при температуре выше 150 °С и называются керосиновыми растворителями). Важнейшими показателями качества нефтяных растворителей являются: способность растворять органические соединения, быстро испаряться, удалять

органические загрязнения с поверхности металлов, быть стабильными и низкотоксичными.

В зависимости от содержания углеводородов определенного типа нефтяные растворители классифицируют по группам: парафиновые (П), изопарафиновые (И), нафтеновые (Н), ароматические (А), смешанные (С). Маркировка нефтяных растворителей включает слово "нефрас", обозначение группы, номер подгруппы, нижний и верхний пределы выкипания продукта. В производственной практике и литературе употребляются также старые наименования растворителей: петролейный эфир (Нефрас -П4-30/80), сольвент нефтяной (Нефрас-А-125/160, Нефрас-А-110/95), бензин-растворитель для резиновой промышленности или бензин "галоша" (Нефрас-С2-80/120, Нефрас-СЗ-80/120), бензин-растворитель для лакокрасочной промышленности, или уайт-спирит (Нефрас-С4-155/200), экстракционный растворитель (Нефрас-СЗ-70/85).

Нефтяные растворители получают ректификацией бензина-рафината, являющегося побочным продуктом производства ароматических углеводородов (Нефрас-А-63/75, Нефрас-А-65/75, Нефрас-С2-80/120), выделением из бензина прямой перегонки малосернистой нефти (Нефрас-СЗ-80/120).

В качестве нефтяных растворителей применяются также индивидуальные ароматические углеводороды — бензол, толуол, ксилол технический (смесь *орто-, мета-* и *пара*-ксилолов с этилбензолом), псевдокумол, вырабатываемые на установках каталитического риформинга и пиролиза.

Консервационные смазочные материалы — ингибиторы коррозии (ИК), консервационные (КМ) и рабоче-консервационные (РКМ) масла, плен-кообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС), применяемые для борьбы с коррозией металлов.

Синтетические жирные кислоты — продукты окисления парафина.

Осветительный керосин марки КО, предназначенный для использования в бытовых нагревательных и осветительных приборах; главным показателем качества этого керосина является высота некоптящего пламени.

3.9 Биотопливо

Биологическим называется топливо, получаемое в результате переработки растительного сырья. Различают жидкое биотопливо, которое применяется в качестве компонента топлива для двигателей внутреннего сгорания (этанол, метанол, биодизель), твердое (дрова, солома) и газообразное (биогаз) биотопливо.

Биоэтанол. Этанол (этиловый спирт) получают путем брожения веществ, содержащих крахмал или сахар. Основными растительными источниками сырья служат зерновые культуры, картофель, сахарный тростник, топинамбур, а также отходы, полученные при производстве пищевых продуктов, и целлюлоза, которая содержится в древесине, стеблях кукурузы и рисовой шелухе.

Достоинствами этанола как топлива для карбюраторных двигателей являются: высокое октановое число (108 по исследовательскому методу), что

позволяет обеспечить более высокое ускорение и улучшенный запуск двигателя; высокая очищающая способность; способность адсорбировать воду, что позволяет не добавлять антифриз к топливу, содержащему этанол, в зимнее время. К недостаткам этанола следует отнести низкое давление насыщенных паров и высокую теплоту испарения, что делает затруднительным запуск бензиновых двигателей на чистом этаноле при температуре ниже 10 °С; повышенную коррозионную активность по отношению к ряду конструкционных материалов; отрицательное воздействие на резины и пластмассы.

Применяются два основных способа использования этанола в качестве добавки и компонента автомобильного топлива: а) в виде смеси 5— 15 % (об.) этанола и 85—90 % (об.) бензина; б) в виде смеси 78—85 % (об.) этанола и 15—25 % (об.) бензина. Эти топливные смеси применяются в автомобилях, которые специально разработаны для использования такого топлива. Выпуск автомобилей, работающих на биотопливе, постоянно растет. Бразилия занимас.т первое место в мире по использованиюэтанола в качестве автомобильного топлива. Около 40 % автомобилей этой страны потребляют 100%-ный этанол, остальные автомобили работают на смеси 24 % этанола и 76 % бензина.

Общее производство этанола в мире составляет около 50 млн $м^3$ в год. Ведущими странами — производителями этанола являются США (20 млн $м^3$ в год) и Бразилия (17 млн $м^3$ в год). Основным видом сырья для производства биоэтанола в США служит кукуруза, используются также сорго и пищевые отходы, в Бразилии весь этанол получают из сахарного тростника.

В России этанол в основном производится гидролизом растительной биомассы, получаемой из отходов целлюлозно-бумажной и деревоперерабатывающей промышленности. В стране действуют ГОСТы, предусматривающие выпуск автомобильного бензина, содержащего до 5 % спирта, и выпуск топлива, содержащего 5—10 % этанола, однако на практике топливо с добавкой этанола не выпускается из-за несовершенства налогового законодательства. Программы выпуска автомобильного бензина с добавкой этанола разработаны в Украине и Литве.

Биометанол. Метанол (метиловый спирт) также используется как топливо для двигателей внутреннего сгорания, но в последнее время в крайне ограниченных количествах. Он может применяться как добавка к бензину нефтяного происхождения и как сырье для производства метил-*трет*-бутилового эфира. Метанол имеет высокую антидетонационную характеристику (октановое число 94 по моторному и 111 по исследовательскому методам), при его использовании не происходит выделения вредных выбросов. Вместе с тем он обладает такими недостатками, как высокая гид-рофильность, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам и пластмассам.

Метанол получают из синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) под давлением на оксидных цинкохромовых и цинкомедных катализаторах. В свою очередь синтез-газ может быть получен из природного газа, нефтяных фракций,

угля и биомассы.

Биодизель (биодизельное топливо) — это экологически чистый вид топлива, альтернативный по отношению к минеральным видам. Его получают из растительных или животных жиров (масел) и используют для замены (экономии) обычного дизельного топлива. При его производстве, в процессе этерификации, масла и жиры вступают в реакцию с метанолом в присутствии гидроксида натрия, служащего катализатором, в результате чего образуются эфиры жирных кислот, а также побочные продукты.

Обладая примерно одинаковым с минеральным дизельным топливом энергетическим потенциалом, биодизель имеет ряд существенных преимуществ. К преимуществам биодизеля следует отнести отсутствие токсичности, разложение в естественных условиях; он обладает высокой воспла-менительной способностью (его цетановое число равно 51) и смазывающей способностью. Источником его получения являются возобновляемые ресурсы; производство биодизеля легко организовать с использованием недорогого оборудования.

Недостатки биодизельного топлива — относительно высокая температура застывания и склонность к разложению (не может храниться более 3 мес).

Биодизель получил широкое распространение во многих странах мира, среди которых Германия, Австрия, Чехия, Франция, Италия, Швеция, США и др. Суммарное производство биодизельного топлива в 2006 г. превысило 6,0 млн т. Наибольшее количество произведено в Германии (2,7 млн т) и в США (2 млн т).

Биодизельное топливо в настоящее время в основном выпускается в смеси с обычным дизельным топливом, без внесения изменений в конструкцию двигателя. Выпускаемая в США смесь дизельного топлива с биодизелем обозначается буквой B, цифра при букве означает процентное содержание биодизеля: например, в топливе B2 содержится 2 % биодизеля и 98 % дизельного топлива нефтяного происхождения.

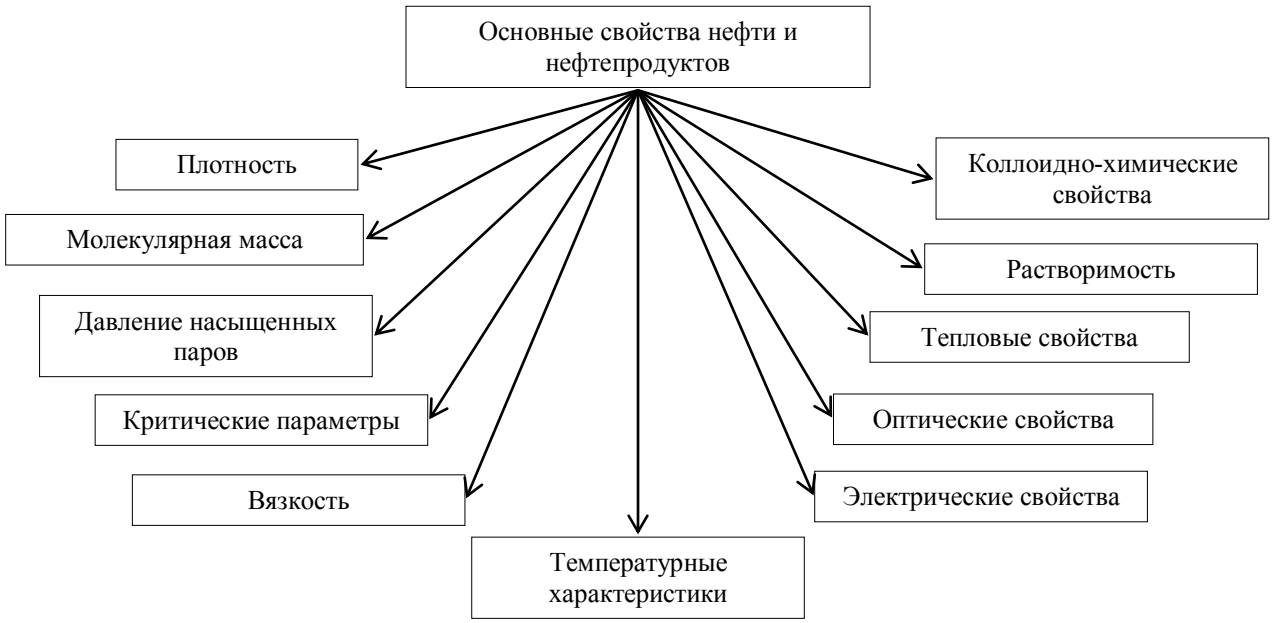
В качестве сырья для производства биодизеля могут использоваться рапсовое, соевое, арахисовое, пальмовое, кокосовое, отработанные подсолнечное и оливковое масла (использованные, например, при приготовлении пищи), а также животные жиры. Стоимость биодизеля в настоящее время не превышает стоимость "нефтяного" дизельного топлива и имеет тенденцию к снижению по отношению к последнему.

Биологическое топливо по ряду показателей обладает преимуществами по сравнению с нефтепродуктами, однако не следует забывать, что растущий спрос на биотопливо вынуждает сельхозпроизводителей сокращать посевные площади под сельскохозяйственными культурами и перераспределять их в пользу топливных, что в свою очередь приводит к возникновению дефицита пищевых продуктов и повышению цен на них.

ГЛАВА 4.ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Как уже отмечалось, в состав нефти и нефтепродуктов входит огромное количество углеводородов и гетероатомных соединений, которые связаны

между собой различными физическими силами. По мере утяжеления эти массы превращаются в коллоидные растворы, к которым применимы законы физико-химической механики дисперсных систем. Поэтому в данной главе даются основные физико-химические свойства, хорошо известные из школьного курса физики, однако имеющие свои особенности. Практически заново рассмотрены такие свойства, как плотность, вязкость, молекулярная масса, электрические, оптические, тепловые, коллоидно-химические характеристики и растворимость.



4.1. Плотность

Известно классическое определение плотности: количество массы вещества в единице объема. В системе СИ эта величина измеряется в кг/м^3, но часто — и в г/см^3. Это *абсолютная плотность.*

Для характеристики нефти и нефтепродуктов применяют как абсолютную, так и относительную плотность. *Относительная плотность* — безразмерная величина, равная отношению массы нефтепродукта к массе чистой воды, взятой в том же объеме, что и нефтепродукт. Причем, если масса нефтепродукта и масса чистой воды измеряются при 50 °F(15,5 °C), то относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15}. В мире величина относительной плотности измеряется в градусах API:

$$API = \frac{141{,}5}{\rho_{15}^{15}} - 131{,}5.$$

Легкая нефть имеет плотность по °API около 40, тяжелая нефть — менее 30.

В России масса нефти и нефтепродуктов определяется при 20°C, а масса чистой воды – при 4°C. Относительная плотность обозначается ρ_4^{20}. Существует формула пересчета с ρ_4^{20}на ρ_{15}^{15}, она представлена ниже (ρ_4^{20} и ρ_{15}^{15}несильно отличаются друг от друга по своим значениям):

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0{,}0035}{\rho_4^{20}}.$$

В среднем относительная плотность нефти составляет от 0,82 до 0,90, однако есть нефть и значительно более легкая (0,720) и более тяжелая (до 0,960). Нефть всегда легче воды. Плотность нефти и нефтепродуктов — средняя плотность всех компонентов, входящих в нефть или нефтепродукт. При повышении температурных пределов выкипания нефтепродуктов их плотность повышается. Относительная плотность нефтяных фракций составляет: бензиновых 0,730—0,770, керосиновых 0,790—0,820, дизельных 0,830-0,870, мазута 0,920-0,970, масел 0,880-0,930. При одинаковых пределах выкипания большую плотность имеют те нефтепродукты, которые содержат больше аренов.

Плотность жидких нефтепродуктов зависит от температуры и понижается при нагреве. Зная плотность нефтепродукта при 20 °С, можно рассчитать плотность при температуре *t*по формуле

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \gamma(t - 20),$$

где γ — коэффициент объемного расширения (приводится в справочной литературе).

Для нефтяных газов относительная плотность — это отношение массы газа к массе воздуха в одном и том же объеме при одинаковых температуре и давлении.

4.2. Молекулярная масса

Молекулярная масса (М) нефти и нефтепродуктов имеет усредненное значение и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси. Первый представитель жидких углеводородов нефти — пен-тан имеет молекулярную массу 72, а у смолистых веществ нефти она может достигать 1500—2000. Средняя молекулярная масса нефти в основном находится в пределах 250—300. По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярная масса их *(М*) плавно увеличивается от 90 (для фракции 50-100 °С) до 480 (для фракции 550-600 °С).

Для упрощенных расчетов молекулярной массы используют формулу Воинова:

$$M_{\text{ср}} = 60 + 0{,}3t_{ср} + 0{,}001t_{ср}^2,$$

где $t_{\text{ср}}$— средняя температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки.

Эта формула дает наиболее точные результаты для фракций, богатых алканами.

Зная помимо t_cтакже значения плотности ρ_4^{20}и показателя преломления n_D^{20}, можно рассчитать $M_{\text{ср}}$более точно по формуле:

$$M_{\text{ср}} = 1{,}9778 + 0{,}00192t_{ср} + \lg(n_D^{20} - \rho_4^{20}).$$

4.3.Давление насыщенных паров

Нефть и нефтепродукты характеризуются определенным *давлением,* или *упругостью насыщенных паров.* Для бензина давление насыщенных паров является нормируемым показателем, косвенно характеризующим испаряемость топлива, его пусковые свойства, склонность к образованию паровых пробок в системе питания двигателя. Давлением насыщенных паров топлива называют давление паровой фазы его, находящейся в динамическом равновесии с жидкой фазой, измеренное при стандартной температуре и определенном соотношении объемов паровой и жидкой фаз. С повышением температуры давление насыщенных паров резко увеличивается. При одной и той же температуре легкие нефтепродукты имеют большее *давление насыщенных паров* (ДНП).

Наиболее распространен в нефтепереработке метод определения ДНП с помощью бомбы Рейда, которая состоит из двух камер — топливной и воздушной, с соотношением объемов соответственно 1 : 4 и соединенных между собой. Давление фиксируется манометром, прикрепленным к верхней части воздушной камеры, при температуре 38,8 °С. ДНП топлива определяется по формуле, представленной ниже:

$$p_{нп} = p_{м} - p_{атм}\frac{t - t_0}{t_0 + 273},$$

где $p_{\text{нп}}$— ДНП топлива при температуре *t;* $p_{\text{м}}$— избыточное давление (показания манометра); $p_{\text{атм}}$ — атмосферное давление; t_0— температура окружающего воздуха, °С.

4.4. Критические параметры

Температура, давление и объем при критическом состоянии очень интересны при рассмотрении физических свойств нефти, особенно для современных высокотемпературных процессов при высоком давлении. *Критическим состоянием вещества* называется такое, при котором исчезает различие (граница) между его жидкой и паровой фазами, т. е. они имеют одни и те же основные свойства. Для каждого вещества существует такая температура, выше которой оно никаким повышением давления не может быть переведено в жидкость. Эта температура называется *критической* $T_{\text{кр}}$. Давление насыщенных паров, соответствующее критической температуре, называется *критическим давлением* $p_{\text{кр}}$. Объем паров при критических температуре и давлении называется *критическим объемом.*

Веществом в сверхкритическом состоянии называют вещество при температуре и давлении выше *критической точки* (определяемой температурой $T_{\text{кр}}$и давлением$p_{\text{кр}}$, при которых исчезает различие между жидкостью и газом). Несмотря на то что внешне вещество в сверхкритическом состоянии напоминает жидкость, в применении к нему сейчас используется специальный

термин — *сверхкритический флюид.* В современной литературе принято сокращенное обозначение сверхкритических флюидов — СКФ. В сверхкритическом состоянии способны находиться большое количество веществ, фактически переход в сверхкритическое состояние ограничен температурой разложения вещества. Одно из наиболее важных свойств сверхкритического состояния — это способность к растворению веществ. Изменяя температуру или давление флюида, можно менять его свойства в широком диапазоне. Так, можно получить флюид, по свойствам близкий либо к жидкости, либо к газу. Растворяющая способность флюида повышается с увеличением плотности (при постоянной температуре). Поскольку плотность возрастает при увеличении давления, то, изменяя давление, можно влиять на растворяющую способность флюида (при постоянной температуре). Температурная зависимость свойств флюида несколько более сложная — при постоянной плотности растворяющая способность флюида также возрастает, однако вблизи критической точки незначительное увеличение температуры может привести крез-кому падению плотности и, соответственно, растворяющей способности. Сверхкритические флюиды неограниченно смешиваются друг с другом, поэтому при достижении критической точки смеси система всегда будет однофазной.

4.5. Вязкость

Вязкость, или *внутреннее трение,* нефти и нефтепродуктов зависит от их химического и фракционного состава. Различают динамическую (ц), кинематическую (ν) и условную (°ВУ) вязкость.

Динамической вязкостью называют свойство реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Динамическая вязкость зависит от физических свойств жидкости и измеряется в пуазах (П) или в системе СИ в Н · с/м^2. Это сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух слоев поверхностью 1 м^2, находящихся на расстоянии 1 м друг от друга и перемещающихся под действием внешней силы в 1 Н со скоростью 1 м/с.

В нефтепереработке чаще пользуются *кинематической вязкостью,* численно равной отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности. Единица измерения кинематической вязкости — стоке (Ст): 1 Ст = 1 · 10^{-4} м^2/с в единицах СИ.

Кинематическая вязкость нефти различных месторождений изменяется в довольно широких пределах от 2 до 300 мм^2/с при 20 °С. Однако в среднем вязкость ν_{20} нефти не превышает 40-60 мм^2/с. Кинематическая вязкость — основная физико-механическая характеристика нефтяных смазочных масел. Именно от вязкости зависит способность смазочного масла при рабочей температуре осуществлять гидродинамический режим смазки, т. е. обеспечивать замену сухого трения жидкостным и тем самым предотвращать износ материала. Поэтому для смазочных масел, предназначенных для определенного вида машин и механизмов, вязкость (ν_{50} или ν_{100} — при 50 или 100 °С) является нормируемым показателем.

Условной вязкостью называют отношение времени истечения 200 мл испытуемого нефтепродукта из вискозиметра при температуре истечения ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Условная вязкость — величина относительная и безразмерная, она выражается в условных градусах (°ВУ). В справочной литературе имеются формулы и графики для пересчета кинематической вязкости в условную и обратно.

Вязкость нефтяных фракций значительно возрастает по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения. Так, если вязкость бензина при 20°С около 0,6 мм^2/с, то тяжелые остаточные масла имеют v_{20} порядка 300—400 мм^2/с. Наибольшую вязкость среди отдельных компонентов нефти имеют смолистые вещества; среди углеводородов наименьшей вязкостью обладают алканы нормального строения, наибольшей – арены.

Вязкость нефтепродуктов зависит от температуры. При низкой температуре, особенно близкой к температуре застывания, вязкость большинства нефтепродуктов резко повышается; при повышенной температуре нефтепродукты разжижаются (рис. 3.1).

Зависимость вязкости от температуры индивидуальна для каждого нефтепродукта. Для определения вязкости нефтепродукта при любой температуре используются различные эмпирические формулы, наибольшее распространение среди которых получила формула Вальтера:

$$\lg\lg(v_t+0{,}6)=A - B\lg T,$$

где Aи B — постоянные величины, которые определяются, если известны значения вязкости при двух значениях температуры.

В практике изготовления смазочных масел часто необходимо знать

вязкость смесей различных фракций. Поскольку вязкость не обладает свойством аддитивности, то вязкость смеси нельзя подсчитывать как средневзвешенную величину. Для определения вязкости смесей по данным для отдельных компонентов пользуются номограммой.

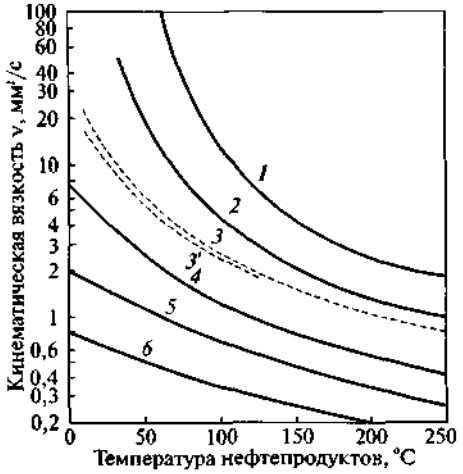


Рис. 3.1. Зависимость кинематической вязкости нефтепродуктов, полученных из парафинистой сернистой нефти, от температуры:

1 — мазут, р = 0,939; *2* — вакуумный дистиллят, ρ = 0,906; *3*— обессоленная

нефть, ρ = 0,867 *(p* = 4 МПа); *3'* — то же *(p* = 0,5 МПа); *4* — дизельное топливо, ρ = 0,838; 5— авиационный керосин, ρ = 0,789 *(p* = 2,5 МПа); *6*— бензин, ρ = 0,698 *(p* = 4 МПа)

Поскольку многие нефтепродукты эксплуатируются в широком интервале температур, важной качественной характеристикой является температурная кривая вязкости. Чем более полога эта кривая, тем выше качество смазочного масла.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел применяется такой показатель, как индекс вязкости (ИВ) — отношение вязкости при 50 °С к вязкости при 100 °С. Индекс вязкости определяется при сравнении вязкости масел с вязкостью эталонных масел, имеющих ИВ, равный 100 и 0. Значение ИВ находят по специальным таблицам исходя • из значений v_{50} и v_{100}. Чем меньше изменяется вязкость масла в зависимости от температуры, тем выше его ИВ.

Вязкость и ИВ масел зависят от природы нефти, из которой они были получены. Масла из парафинистой нефти, как правило, имеют меньшую кинематическую вязкость и более высокий ИВ, чем соответствующие масла из смолистой нефти.

4.6. Температурные характеристики

В данном разделе даны определения наиболее важных температурных свойств нефтепродуктов.

Температурные пределы взрываемости. Пары всех горючих веществ в смеси с воздухом образуют взрывчатые смеси, вспыхивающие (взрывающиеся) при наличии постороннего источника огня. Различают *нижний и верхний пределы взрываемости* по концентрации паров горючей жидкости или газа в воздухе.

Нижний предел взрываемости отвечает той минимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, при которой происходит вспышка при поднесении пламени. Верхний предел взрываемости отвечает той максимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, выше которой вспышка уже не происходит из-за недостатка кислорода в воздухе. Чем уже пределы взрываемости, тем безопаснее горючее и, наоборот, чем шире — тем взрывоопаснее. У большинства углеводородов пределы взрываемости невелики. Самыми широкими пределами взрываемости обладают водород (4,0—75 %), ацетилен (2,0—81 %), оксид углерода (12,5—75 %).

Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения. *Температурой вспышки* называется температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени. Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов — чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. Температура вспышки бензина находится в пределах от —30 до —40 °С, керосина 30—60 °С, дизельного топлива 30—90 °С, нефтяных масел 130—

320 °С.

Температура воспламенения — это температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 с. Температура самовоспламенения всегда выше температуры вспышки, причем, чем тяжелее нефтепродукт, тем разница эта больше и может достигать 50 °С.

Температурой самовоспламенения называется температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего источника пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит как от фракционного, так и от углеводородного состава. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения: тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300—350 °С, а бензин — только при температуре выше 500 °С. Углеводороды различного строения при равной молекулярной массе заметно отличаются друг от друга по температуре самовоспламенения — самая высокая температура самовоспламенения характерна для аренов.

Температура застывания, помутнения и начала кристаллизации. Нефть и нефтепродукты не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры часть компонентов становится постепенно более вязкой и малоподвижной, а растворенные твердые углеводороды могут выделиться в виде осадков и кристаллов.

Для характеристики низкотемпературных свойств нефтепродуктов существуют следующие чисто условные показатели: для нефти, дизельного и котельного топлива и нефтяных масел — температура застывания; для карбюраторного, реактивного и дизельного топлива — температура помутнения, для карбюраторного и реактивного топлива, содержащего арены, — температура начала кристаллизации. Аналитическое определение температуры проводится в строго стандартных условиях, а его результаты служат для оценки кондиционности товарных продуктов.

Температура застывания характеризует возможную потерю текучести нефтепродуктов в зоне определенной низкой температуры. Основной фактор, повышающий температуру застывания нефтепродукта, — наличие в нем парафина и церезина. Чем больше содержание парафина, тем выше температура застывания.

Температура помутнения указывает на склонность топлива поглощать при низкой температуре влагу из воздуха. При дальнейшем охлаждении эта влага образует кристаллики льда, которые засоряют топливоподаю-щую аппаратуру, что недопустимо при эксплуатации (особенно авиационных двигателей).

Температура начала кристаллизации бензина и реактивного топлива не должна превышать —60 °С. При повышенном содержании бензол и некоторые другие арены могут выпадать из топлива в виде кристаллов и засорять топливные фильтры.

4.7. Электрические и оптические свойства

Электрические свойства. Главными электрическими свойствами нефти и

нефтепродуктов являются электропроводность и диэлектрическая проницаемость. Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной е нефтепродуктов около 2, что в 3—4 раза меньше, чем у таких изоляторов, как стекло (ε = 7), фарфор (ε = 5—7), мрамор (ε= 8—9). Низкая электрическая проводимость чистых безводных нефтепродуктов широко используется на практике — твердый парафин применяется в электротехнической промышленности как изолятор, а специальные нефтяные масла — для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиотехнической промышленности.

Высокие показатели диэлектрических свойств нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Образование статического электричества может произойти от самых разнообразных причин. Заряды высокого напряжения могут возникнуть в результате трения о трубы или ударов жидкой струи при перекачивании нефтепродуктов. Их разряд может вызвать искру и последующее загорание нефтепродуктов, привести к пожарам и взрывам. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т. п.

Оптические свойства. Для быстрого определения состава нефтепродуктов и контроля за их качеством используются такие оптические свойства, как цвет, коэффициент (показатель) преломления, удельная и молекулярная рефракция, рефрактометрическая разность (интерцепт рефракции), дисперсия и др. Тот или иной *цвет* нефти придают смолисто-афаль-теновые и серосодержащие соединения. Чем тяжелее нефть или нефтепродукт, чем больше они содержат смолисто-афальтеновых веществ, тем цвет их темнее. Методами глубокой очистки нефтяных дистиллятов можно получить бесцветные нефтепродукты, даже такие высокомолекулярные, как масла и парафин.

Показатель преломления — очень важная характеристика как для индивидуальных веществ, так и для нефтепродуктов, он характеризует оптическую плотность среды и позволяет судить о групповом углеводородном составе нефти и нефтепродуктов. Величина показателя преломления зависит от длины волны света, падающего на границу раздела двух сред, и температуры среды. На практике чаще всего используют показатель преломления n_D^{20}, где индекс *D*означает, что определение произведено с помощью источника света с желтой натриевой линией (длина волны λ = 589 ммк), а 20 — температура 20°С.

Показатель преломления для групп углеводородов возрастает в следующем ряду (при близкой молекулярной массе соединений):

алканы < циклоалканы < арены.

В гомологических рядах углеводородов наблюдается линейная зависимость между плотностью и показателем преломления. Показатель преломления обладает аддитивностью, и поэтому можно определить содержание того или иного компонента в бинарной смеси, если известен показатель преломления смеси и каждого компонента.

Удельная рефракция г является производной показателя преломления и может быть определена по формуле Гладстона—Даля:

$$r=(n_D\text{-}1)/\,r,$$

где n_D— показатель преломления; р — плотность, определенные при одной и той же температуре.

Рефрактометрическая разность (интерцепт рефракции) R_tтакже объединяет плотность и показатель преломления:

$$R_t = n_D^{20} - \rho_4^{20}/2.$$

Эта константа имеет постоянное или близкое к нему значение для отдельных классов углеводородов: алканы — 1,0461; моноциклические циклоалканы — 1,0400; полициклические циклоалканы — 1,0285; моноциклические арены — 1,0627.

4.8.Растворимость нефти и углеводородов

Нефть и жидкие углеводороды хорошо растворяют иод, серу, сероводержащие соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство широко используется в технике. Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает приготовленные на базе узких бензиновых фракций специальные растворители для резиновой, маслоэкстракцион-ной, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

В нефти и нефтепродуктах растворяются различные газы: кислород, азот, оксид и диоксид углерода, сероводород, газообразные алканы. Растворимость газов тем больше, чем выше давление и ниже температура. Газы с более высокой молекулярной массой лучше растворимы в нефтепродуктах, а более тяжелые нефтепродукты в свою очередь лучше растворяют газы, чем легкие. Эта закономерность используется при разделении газов на компоненты.

Растворимость нефтепродуктов в воде и воды в нефтепродуктах очень мала — от тысячных до сотых долей процента. Из углеводородов худшая растворимость в воде характерна для алканов, в несколько большей степени растворяются арены.

Нефтепродукты ограниченно взаимно растворимы с некоторыми органическими растворителями: анилином, жидким пропаном, фенолом, фурфуролом, дихлорэтаном. Компоненты нефтепродуктов растворяются по-разному, одни лучше, другие — хуже, третьи совсем не растворяются, т. е. растворение происходит избирательно (селективно).

Селективные растворители широко используются в технологии переработки нефти, причем решающее значение при применении селективных растворителей имеет температура. Любая система растворитель— растворяемое вещество характеризуется температурой, при которой и выше которой наступает полное растворение — *критической температурой растворения* (КТР). Если в смеси находятся вещества, растворяющиеся в данном растворителе при разной температуре, то появляется возможность их количественного разделения. Этот принцип является основой для применения

селективных растворителей при очистке масел.

4.9. Основные тепловые свойства углеводородов и нефтяных фракций

Теплофизические свойства нефти и ее фракций (теплопроводность, теплоемкость, энтальпия и др.) зависят от соответствующих свойств компонентов, входящих в состав нефти и нефтепродуктов, и тесно связаны с плотностью, молекулярной массой, средней температурой кипения исследуемого продукта.

Теплопроводность. Теплопроводность отражает процесс распространения теплоты в неподвижном веществе вследствие движения молекул. Она характеризуется коэффициентом теплопроводности *X,* который определяют как количество тепла, проходящего за 1 ч через слой материала толщиной 1 м и площадью 1 $м^2$ при разности температур по обеим сторонам слоя в 1 градус. Теплопроводность зависит от химической природы вещества и от температуры. Наибольшая теплопроводность характерна для алканов, би- и трициклических структур с длинными боковыми цепями. Коэффициент теплопроводности жидких нефтяных фракций в зависимости от их плотности и температуры может быть найден по графику, приведенному на рис. 3.2. С увеличением температуры при одной и той же плотности нефтяных фракций *X*снижается.

Теплоемкость. Массовая теплоемкость вещества — количество тепла, необходимого для нагрева 1 кг вещества на один градус. Теплоемкость зависит от изменения давления и объема; различают теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и теплоемкость при постоянном объеме (C_v); C_pбольше C_vна количество тепла, расходуемого на работу расширения газа.

Теплоемкость нефтепродуктов и нефтяных паров зависит от температуры и природы нефтепродукта. Наибольшая теплоемкость — у алканов, наименьшая — у аренов. С увеличением плотности жидкого нефтепродукта его теплоемкость падает, а с повышением температуры — растет. Зависимость теплоемкости от плотности и температуры для индивидуальных алканов до C_6 включительно и для жидких нефтепродуктов показана на рис. 3.3.

Энтальпия (теплосодержание). Энтальпией жидкости ***i*** называют количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 кг данной жидкости, чтобы нагреть ее от 0°С до данной температуры. На энтальпию нефтяных фракций влияют плотность и химический состав.

Энтальпией паров ***I***называют количество теплоты, которое необходимо для нагрева жидкого продукта от 0°С до температуры кипения, его испарения и для перегрева паров до данной температуры. Зависимость энтальпии нефтяных фракций различной плотности от температуры приведена на рис. 3.4. С увеличением температуры энтальпия повышается.

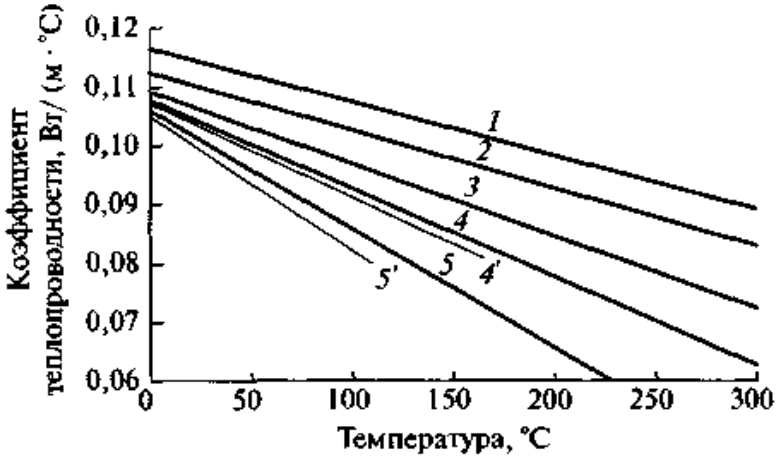


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента теплопроводности продуктов прямой перегонки парафинистой сернистой нефти от температуры:

1 — мазут, ρ = 0,939; *2*— вакуумный дистиллят, ρ = 0,906; *3* — дизельное топливо, ρ = 0,838; *4* — авиационный керосин, ρ = 0,789 (*p* = 2,5 МПа); *4′* — то же *(p* = 0,15 МПа); 5 — бензин, ρ = 0,688 *(p* = 4 МПа); 5 -то же *(p*= 1,5 МПа)

Скрытая теплота испарения (конденсации) — это количество теплоты, которое необходимо дляпревращения 1 кг жидкости при температуре кипения в пар (или выделяемое при конденсации пара). Скрытая теплота испарения может быть высчитана по разности значений энтальпии для паров и жидкости при данной температуре. Значения скрытой теплоты испарения для различных углеводородов (кДж/кг) приводятся ниже:

Пропан	410,2	Циклогексан	365,8
Пентан	353,2	Метилциклогексан	317,2
Гексан	332,7	Бензол	397,6
Октан	297,9	Толуол	360,3

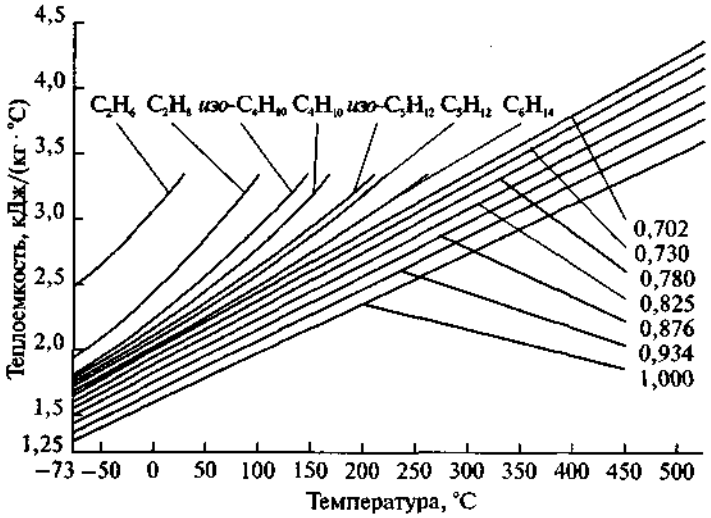


Рис. 3.3. Зависимость теплоемкости углеводородов и нефтяных фракций при атмосферном давлении от температуры (0,702-1,000 — относительная плотность ρ_4^{20} различных нефтяных фракций)

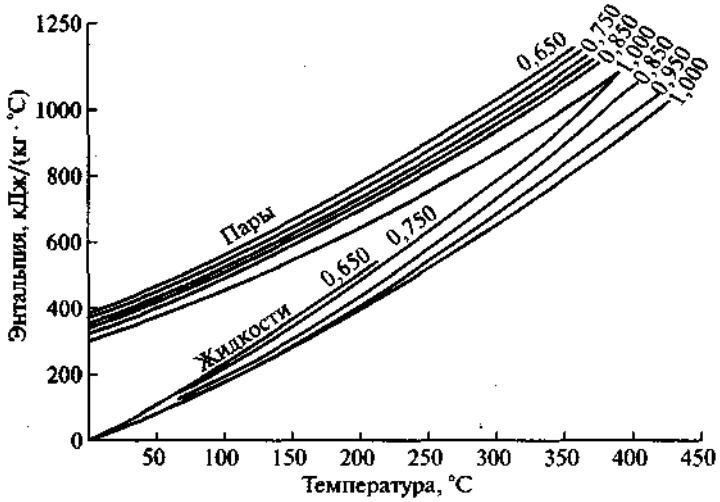


Рис. 3.4. Зависимость энтальпии нефтяных фракций различной плотности ρ_4^{20}от температуры

Теплота сгорания (теплотворная способность) горючих материалов — это количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 м^3 газа или 1 кг жидкого или твердого топлива. Различают высшую и низшую теплоту сгорания. Высшая теплота сгорания $Q_в^p$отличается от низшей $Q_н^p$на количество теплоты, которое выделяется при конденсации образовавшихся при сгорании водяных паров. Чаще используется показатель $Q_н^p$, так как при сжигании топлива образовавшиеся водяные пары не конденсируются, а уносятся вместе с дымовыми газами.

Значения теплоты сгорания $Q_н^p$некоторых газов (кДж/м^3) приведены ниже:

Водород	11083	Этан	63924
Метан	35948	Пропан	91862
Ацетилен	55893	Бутан	118955

Значения теплоты сгорания жидкого топлива $Q_н^р$(кДж/кг) следующие:

Нефть 54960	Дизельное топливо ...43480
Авиационный бензин 44080	Мазут.....41450
Автомобильный бензин 43690	

4.10. Коллоидно-химические свойства. Нефтяные дисперсные системы

Тяжелая нефть, нефтяные остатки, а также такие нефтепродукты, как битум, пек, являются структурированными системами при обычной комнатной температуре. Более легкие нефть и нефтепродукты переходят в коллоидно-дисперсное состояние при понижении температуры. При высокой температуре жидкие нефтепродукты превращаются в газ и кокс через ступени последовательных коллоидно-химических состояний и химических реакций.

Основываясь на положениях, разработанных П. А. Ребиндером для оценки нелинейного поведения сложных коллоидных объектов, З. И. Сюняев ввел понятия "нефтяные дисперсные системы", "сложные структурные единицы" и "экстремальное состояние", которые позволяют описывать поведение структур в процессах переработки нефти.

Под *нефтяными дисперсными системами* (НДС) понимают такие системы, которые образуются благодаря склонности углеводородов и гетеро-атомных соединений (прежде всего, высокомолекулярных) к физическим межмолекулярным взаимодействиям, вызванным в основном силами Ван-дер-Ваальса. При этом возникают структурные единицы — частицы дисперсной фазы, называемые ассоциатами, агрегатами, комплексами и др., окруженные дисперсионной средой, из находящихся в различных соотношениях низкомолекулярных соединений. На границе раздела фаз формируются адсорбционно-сольватные слои за счет нескомпенсированной поверхностной энергии. Эти слои уменьшают межфазное натяжение и препятствуют коагуляции частиц дисперсной фазы. Совокупность ядра (надмолекулярной структуры) и адсорбционно-сольватного слоя составляет сложную структурную единицу (ССЕ) (рис. 3.5).

Переход от ньютоновской жидкости к структурированным системам приводит к неаддитивному изменению их свойств. Смешение компонентов различной химической природы, введение в нефтяную дисперсную систему поверхностно-активных веществ или других добавок вызывает изменение прежней структуры, обусловливает усиление (синергизм*) или, напротив, ослабление (антагонизм) эффекта воздействия на систему.

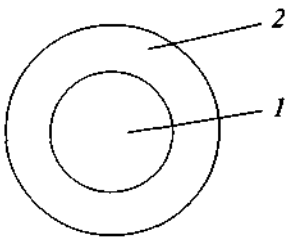


Рис. 3.5. Строение сложной структурной единицы (ССЕ):
1 — ядро; *2* — адсорбционно-сольватный слой

Синергизм проявляется в том, что совместное действие двух или более факторов превышает воздействие каждого из них по отдельности или среднеарифметическое аддитивное воздействие.

В качестве примеров синергизма и антагонизма в НДС можно привести воздействие смеси антиокислительных присадок на смазочные масла. Синергизм выражается в усилении тормозящего действия смеси присадок по сравнению с суммой воздействия отдельных присадок, что можно объяснить взаимодействием промежуточных продуктов превращения присадок.

Еще одна особенность свойств НДС – это не линейная, а полиэкстремальная зависимость их характеристик от внешних воздействий, вызванная в первую очередь размерами ядра и адсорбционно-сольватного слоя сложных структурных единиц. Размеры изменяются таким образом, что минимальный радиус ядра соответствует максимальной толщине сольватного слоя и наоборот. Регулируя эти параметры, можно добиваться интенсификации того или иного процесса переработки нефти.

Хотелось бы обратить внимание на такое явление в НДС, как структурированное состояние. Обычно оно возникает при понижении температуры в обычной нефти и нефтепродуктах. Сначала в жидкости формируются зародыши новой фазы, она переходит в свободнодисперсное состояние (золь), а затем происходит потеря подвижной фазы и переход в связнодисперсное структурированное состояние (гель). В этом случае система приобретает структурно-механическую прочность, которую определяют при нахождении нефтепродуктов в пластическом или вязко-пластическом состоянии. В свободнодисперсной системе основным параметром является агрегативная устойчивость, т. е. способность частиц при столкновении друг с другом или границей раздела фаз сохранять свой первоначальный размер. Потеря агрегативной устойчивости обусловливает потерю кинетической устойчивости, под которой понимают способность системы не расслаиваться под действием силы тяжести.

Сегодня без коллоидно-химических представлений трудно правильно объяснить те изменения, которые происходят в процессах коксования, битумного производства, каталитического крекинга и гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, деасфальтизации гудрона и т. д.

ГЛАВА 5.МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Химический и фракционный состав нефтей необходимо знать для выбора наиболее рационального комплекса процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощности нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии.

Различают несколько видов анализа нефтей и нефтяных фракций:

элементный, индивидуальный, групповой, структурно-групповой. Развитие техники современных физико-химических методов анализа смесей позволило перейти от определения элементного состава нефтей к исследованиям группового и индивидуального состава нефтяных фракций. Разработаны методы изучения индивидуального состава газа и бензиновых фракций (до C_{10}), группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газойлевых фракций (до C_{20}).

При анализе масляных фракций и смолисто-асфальтеновых составляющих нефтей удается идентифицировать пока лишь некоторые индивидуальные соединения. Групповое разделение этих фракций, включающих гибридные структуры, - также достаточно сложная и не вполне решенная задача. С использованием масс-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и других современных методов проводят структурно-групповой анализ высокомолекулярных нефтяных фракций: определяют содержание углерода в алифатических, алициклических и ароматических структурах, содержание водорода в водородсодержащих фрагментах, среднее число ароматических и насыщенных колец и т. д.

Определение элементарного состава. Для правильного выбора метода переработки нефти, составления материальных балансов некоторых процессов необходимо знать элементный состав нефти.

Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок очистки. Для этого необходимы сведения о содержании в нефти серы и кислорода. Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефтепродуктов; поэтому содержание серы входит как показатель в ГОСТ на нефть.

Массовое содержание серы, кислорода и азота в нефти невелико и в сумме редко превышает 3-4%. Однако на каждую единицу массы этих элементов приходится 15-20 единиц массы углеводородных радикалов, откуда на долю углеводородной части нефти приходится только 40-50 % от общей массы нефти.

Основную часть нефти и нефтепродуктов составляют углерод (83-87%) и водород (12-14%). Их содержание, а иногда и соотношение полезно знать для расчетов некоторых процессов. Например, процентное отношение массового содержания водорода к содержанию углерода (100 H/C) показывает, сколько необходимо добавить водорода к сырью в процессе гидрогенизации (гидрокрекинга), чтобы получить желаемые продукты. Отношение 100 H/C в бензине равно 17-18, в нефти 13-15, в тяжелых фракциях 9-12.

При каталитическом крекинге происходит диспропорционирование водорода между продуктами реакции. В идеальном процессе крекинга (когда весь водород сырья переходит в бензин) из нефти можно получить 75-80% бензина. На самом деле в промышленных условиях за счет газообразования и реакций уплотнения выход бензина снижается до 40-50%.

Данные об элементном составе нефти и нефтепродуктов необходимы для расчета таких процессов, как горение, газификация, гидрогенизация, коксование и др.

Данные элементного и структурно-группового состава узких фракций масел и тяжелых остатков, из которых выделение индивидуальных соединений практически невозможно, позволяет значительно расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их «средней» молекулы.

Элементный анализ на углерод и водород основан на безостаточном сжиганииорганической массы нефтепродукта в токе кислорода до диоксида углерода и воды. Последние улавливают и по их количеству рассчитывают содержание указанных элементов. Необходимо, чтобы горение было полным (образующийся CO окисляют до CO_2), а продукты сгорания были очищены от оксидов серы, галогенов и других примесей.

Определение серы можно проводить различными методами. Для легких нефтепродуктов применяют ламповый метод или сжигание в кварцевой трубке. Для средних и тяжелых нефтепродуктов пригоден метод смыва конденсата при сжигании образца в калориметрической бомбе.

Сущность лампового метода заключается в сжигании нефтепродукта некоптящим пламенем в специальной лампе и улавливании образовавшегося диоксида серы в абсорберах с раствором соды. Последующим титрованием избытка соды определяют ее количество, пошедшее на связывание диоксида серы, и вычисляют количество серы.

Метод сжигания в трубке принципиально ничем не отличается от лампового метода, только образовавшийся в процессе горения диоксид серы окисляют пероксидом водорода до триоксида серы; дальнейшее определение ведут как в предыдущем методе.

Принцип *метода смыва бомбы* заключается в сжигании нефтепродукта в калориметрической бомбе, в которую предварительно залито 10 $см^3$ дистиллированной воды. После сжигания воду из бомбы и смывы ее со стенок и других деталей переносят в колбу, подкисляют, кипятят для удаления CO_2, затем добавляют хлорид бария. Выпавший осадок сульфата бария выделяют, сушат и по его массе вычисляют содержание серы.

Содержание азота определяют методом Дюма или Кьельдаля. ^ *Метод Дюма* основан на окислении нефтепродукта твердым окислителем - оксид меди(II) - в токе диоксида углерода. Образовавшиеся в процессе окисления оксиды азота восстанавливают медью до азота, который улавливают после поглощения CO_2, и по его объему определяют количество азота в нефтепродукте. По методу Кьельдаля нефтепродукт окисляют концентрированной серной кислотой. Из образующегося сульфата аммония азот выделяют при обработке щелочью в виде аммиака, который улавливают титрованным раствором кислоты.

Процентное содержание кислорода чаще всего определяют по разности между 100 и суммарным содержанием всех остальных элементов в процентах. Это неточный метод, так как на его результатах сказываются погрешности определения всех остальных элементов. Имеются прямые методы определения кислорода, например гравиметрический метод пиролиза нефтепродуктов в токе инертного газа в присутствии платинированного графита и оксида меди. О

содержании кислорода судят по массе выделившегося CO_2.

Определение группового состава. Даже узкие фракции нефти представляют собой сложные смеси углеводородов и гетероатомных соединений.

Узкие бензиновые и даже керосиновые фракции можно разделить на индивидуальные углеводороды с помощью газожидкостной хроматографии. Несмотря на относительную быстроту хроматографического анализа, расшифровка и расчет хроматограмм таких сложных смесей очень трудоемки. Для технических целей часто нет необходимости в таком детальном анализе. Достаточно знать суммарное содержание углеводородов по классам.

Уже сравнительно давно в практике нефтепереработки существуют методы определения состава нефтепродуктов по содержанию в них тех или иных классов углеводородов (групповой состав для бензинов и структурно-групповой состав для масел и тяжелых остатков нефти). Эти методы можно подразделить на следующие типы: химические, физико-химические, комбинированные и физические.

Химические методы предусматривают взаимодействие реагента с углеводородами определенного класса (аренами или алкенами), о наличии которых судят по изменению -

объема или количеству образовавшихся продуктов реакции. К ним относятся, например, нитрование и сульфирование.

Физико-химические методы включают экстракцию и адсорбцию, например экстракцию аренов диоксидом серы, диметилсульфатом, анилином и т. п. и адсорбцию этих углеводородов на силикагеле.

Комбинированные методы наиболее точны и широко распространены. Они основаны на совместном использовании каких-либо двух методов: удаляют арены химическим или физико-химическим методом и измеряют физические свойства нефтепродукта (плотность, показатель преломления, изменение критических температур растворения в других жидкостях и др.) до и после удаления аренов.

Физические методы основаны главным образом на определении оптических свойств.Анализ группового состава масляных фракций несколько сложнее. С повышением молекулярной массы нефтепродуктов в них все большую долю составляют гибридные структуры и различия между классами углеводородов стираются. В этом случае задачей анализа является не только определение количества аренов, циклоалканов и алканов в продукте, но и изучение гибридных соединений по содержанию в них различных структурных единиц (ароматических и алициклических колец, алкильных заместителей). Приемы для таких анализов используются те же - комбинированное применение физико-химических, химических и физических методов исследования, а также использование эмпирических уравнений и номограмм.

Групповой состав бензинов. Определение аренов в бензинах проводят, как правило, комбинированным методом анилиновых точек .

Сущность метода сводится к расчету массового содержания аренов *А,* %, причем исходят из изменения критических температур взаимного растворения

равных объемов бензина и анилина (анилиновая точка) до и после извлечения аренов:

где K - расчетный коэффициент, характеризующий содержание аренов в данном продукте, вызывающее понижение анилиновой точки на 1°С; t_1 и t_2— анилиновые точки исходного и деароматизированного продуктов, °С.

Значение K зависит от строения аренов и их содержания в продукте. Поэтому при анализе бензинов их необходимо предварительно разогнать (пользуясь колбой с дефлегматором) на узкие фракции: бензольную (60—95°С), толуольную (95— 122°С), ксилольную (122—155°С) и остаточную. В каждой фракции содержание аренов определяют отдельно.

Содержание аренов в бензине A определяют по формуле:

,

где $A_1, A_2, \ldots, A_n$ – массовое содержание углеводородов в отдельных ях, %; $B_1, B_2, \ldots, B_n$-массовое содержание фракций в бензине, %.

Для определения группового состава бензина методом анилиновых точек необходимо отделить арены, содержащиеся в исходном продукте. Это можно осуществить химическим методом - сульфированием 98,5-99%-й серной кислотой или физико-химическим методом - хроматографией на силикагеле. Второй метод быстрее и проще.

Структурно-групповой состав керосиновых и масляных фракций. Имеется несколько методов анализа, позволяющих в первом приближении судить о структуре гибридных углеводородов, входящих в средние и тяжелые фракции нефти. Они основаны на изучении большого числа индивидуальных углеводородов и их смесей. Накопленный опытный материал позволил найти закономерности между распределением углерода в различных структурных фрагментах молекулы и физическими константами углеводородов и их смесей. Основанные на эмпирических расчетах, они не могут претендовать на высокую точность. Тем не менее существующие методы служат наилучшим и самым простым способом анализа указанных фракций нефти.

Метод n-ρ-M(показатель преломления – плотность - молекулярная масса). Этот метод дает возможность находить распределение углерода и содержание колец в нефтяных фракциях, в которых нет алкенов. Метод позволяет составить представление о «средней» молекуле данной фракции, которая содержит углерод, входящий в ароматические, алициклические кольца и насыщенные алифатические соединения. Углерод, входящий в алифатические соединения, включает углерод алканов и алкильных заместителей при алициклических и ароматических кольцах. Сумма всех «видов» углерода равна 100%. Под определением числа колец подразумевается определение числа ароматических и алициклических колец в средней молекуле или в среднем во фракции.

Для получения среднестатистических значений при использовании метода

приняты следующие вполне обоснованные допущения: 1) все циклы (алициклические и ароматические) - шестичленные, 2) все кольца находятся в катоконденсированном состоянии.

Для определения структурно-группового состава нефтепродукта по методу *n*-ρ-*M* необходимо знать: показатель преломления (с точностью до ±0,0001), плотность (с точностью до ±0,0002) и молекулярную массу (с точностью до ±3%). Расчет ведут по эмпирическим уравнениям:

Здесь C_a- массовое содержание углерода в ароматических структурах, %; $C_{кол}$ - массовое содержание углерода в кольчатых структурах, %; K_a- число ароматических колец в молекуле (среднее); K_o- общее число ароматических и алициклических колец в молекуле (среднее).

Высокими значениями C_A, $C_{кол}$, K_a, K_oсчитаются такие, для которых алгебраическая сумма выражений в круглых скобках (Δn - $\Delta\rho$) положительна; если эта сумма отрицательна, следует вести расчет по формулам для низкого значения указанных показателей.

Необходимые для расчета факторы Δn и $\Delta\rho$ представляют собой разность между соответствующими показателями нефтепродукта и гипотетического насыщенного углеводорода нормального строения: Для жидких фракций:, Для твёрдых фракций: ,

Доля углерода, содержащаяся в алициклических структурах, определяется по разности.

Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометри

Масс-спектрометрия впервые была использована для анализа легкокипящих нефтяных фракций в 1940 г. После появления в 1959 г. масс-спектрометров высокого разрешения, обеспечивающих разделение углеводородных и гетероатомных ионов с близкими массами, и создания систем прямого ввода образца в ионный источник оказалось возможным использовать этот метод и для анализа средних и тяжелых нефтяных фракций. Современный этап развития масс-спектрометрии характеризуется разнообразием способов ионизации вещества, быстродействием, сочетанием с газовой хроматографией, полной автоматизацией эксперимента и обработкой результатов с помощью ЭВМ.

Масс-спектрометр содержит следующие основные узлы: источник ионов, в котором происходит ионизация молекул анализируемого вещества; анализатор, осуществляющий разделение ионов; систему ввода вещества в ионный источник; систему регистрации масс-спектра; систему откачки, обеспечивающую необходимый вакуум.

Рис.4 Принципиальная схема масс-спектрометра

Совокупность групп ионов, некоторые разбивается исходный масс-спектр, можно изобразить в виде линейчатого спектра, положение линий которого соответствует положениям центров групп, а высота линий - суммарным интенсивностям пиков ионов каждой группы. Представление масс-спектров сложных смесей в виде групповых масс-спектров позволяет проводить с ними операции, как со спектрами индивидуальных соединений.

В бензиновых фракциях методом масс-спектрометрии определяют содержание *н*-алканов и изоалканов, циклопентановых и циклогексановых углеводородов, алкилбензолов. В керосино-газойлевых и масляных фракциях определяют алканы, моно-, би- и трицикланы, алкилбензолы, инданы и тетралины, алкил-нафталины, аценафтены и дифенилы, аценафтилены и флуорены, фенантрены и антрацены, бензотиофены. С помощью массспектрометрии можно оценивать такие структурные характеристики молекул, как степень конденсации колец, средняя длина заместителя, средняя степень замещения.

Алкены и циклоалканы образуют одинаковые характеристические пики, поэтому для их раздельного определения снимают масс-спектры двух образцов - исходного и после удаления алкенов обработкой серной кислотой.

Метод хромато-масс-спектрометрии - комбинирование газовой или жидкостной хроматографии, позволяющих разделять анализируемую фракцию на компоненты, с масс-спектрометрической идентификацией. Создание приборов типа Хромасс позволяет определять структуру индивидуальных компонентов нефти и их содержание.

5.1. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия

Ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию широко используют при анализе нефтей.

Поглощение энергии в ультрафиолетовой области обусловлено изменениями энергетического состояния внешних электронов. В органических соединениях такое поглощение связано с переходом валентных σ- и - π электронов со связывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие, а также с переходами электронов неподеленных пар гетероатомов (*n*-электронов) типа $n \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow n^*$.

Последовательность энергетических уровней электронов следующая: разрыхляющая σ*-орбиталь > разрыхляющая π*-орбиталь > несвязывающая *n*-орбиталь > связывающая π-орбиталь > связывающая σ-орбиталь.

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются длиной волны (λ) и интенсивностью поглощения. Интенсивность полос поглощения определяется вероятностью электронного перехода, измеряется она обычно величиной молярного коэффициента поглощения в, максимуме полосы ($\varepsilon_{макс}$ или $lg\ \varepsilon_{макс}$)

В молекулах насыщенных углеводородов возможны только переходы

σ→σ*,требующие наибольшей энергии. Полосы, соответствующие этим переходам, лежат в дальней ультрафиолетовой области, по этому для анализа содержания насыщенных углеводородов требуется сложная аппаратура. Алкены и алкины с изолированными двойными связями имеют полосу поглощения также в области до 190 нм, обусловленную переходом π→π*. Для идентификации же компонентов нефтяных фракций используют спектры поглощения в средней ультрафиолетовой области (λ = 190—400 нм).

Сопряжение двойных связей вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую сторону с одновременным увеличением их интенсивности. В средней УФ-области поглощают и арены. Таким образом, УФ-спектроскопию можно использовать для анализа полиеновых и ароматических структур, остальные углеводороды «прозрачны» в средней ультрафиолетовой области. При анализе продуктов термической переработки нефтяных фракций, в которых возможно присутствие полиенов, их необходимо предварительно отделить от ароматических углеводородов.

В качестве растворителя при анализе аренов чаще всего применяют изооктан, очищенный на силикагеле.

Благодаря высокой чувствительности УФ-спектроскопия находит применение для определения следов аренов в неароматических продуктах. Наличие во фракции гетероатомных соединений сильно увеличивает поглощение в УФ-спектре и может привести к значительным погрешностям анализа.

В инфракрасной области, в отличие от средней ультрафиолетовой, поглощают все органические соединения. Эта область электромагнитного спектра связана с колебаниями атомов в молекулах. Каждая структурная группа характеризуется своим набором полос поглощения, число, положение и интенсивность которых в большей или меньшей степени зависят от состава остальной части молекулы. Для определения группового состава сложных смесей используют обычно характеристические, т. е. интенсивные полосы, при e>10 моль/(л·см) практически сохраняющие интенсивность и общий вид независимо от строения остальной части молекулы; положение характеристических полос меняется в небольших пределах - до полуширины полосы.

ИК-спектры можно использовать для определения типа нефтей. Мерой содержания аренов служит площадь (S_1) полосы ν = 1610 см $^{-1}$, обусловленной колебаниями связей C=C ароматического кольца, а мерой содержания алканов - площадь (S_2) полосы ν = 725 см $^{-1}$, характеризующей колебание связей C-C в длинных цепях. Отношение $A = S_1/S_2$ принято за показатель ароматизированности нефтей. Нафтеновые структуры по ИК-спектрам не выявляются. Для метановых нефтей ^ $A < 0{,}35$, метано-нафтеновых $0{,}3 \leq A \leq 0{,}5$, нафтеновых $0{,}6 < A < 1{,}2$, нафтено-ароматических $1{,}2 \leq A \leq 3{,}5$.

Применение ИК-спектроскопии для структурно-группового анализа высококипящих (выше 200 °С) алкано-циклоалкановых фракций позволяет получать количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. По характеристическим полосам

поглощения в области 720-780 $см^{-1}$ рассчитывают среднее содержание метиленовых групп в алкильных цепях различной длины (этильных, пропильных радикалах и т. д.). По интегральным интенсивностям полос поглощения 1378 и 1366 $см^{-1}$ можно приблизительно определить содержание изолированных и геминальных (т.е. находящихся при одном углеродном атоме) метальных групп. Однако точность этих определений невелика, так как в расчетах используют усредненные значения коэффициентов погашения для различных углеводородов. По полученным данным можно приблизительно оценить степень разветвленности алифатических цепей.

5.2.Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс

Метод ЯМР широко применяется для исследования структуры органических соединений наряду с методами оптической спектроскопии. Поглощение энергии радиочастотного излучения, которое используется в этом методе, связано с магнитными свойствами ядер.

Для получения спектров ЯМР образец помещают в сильное однородное магнитное поле и действуют на него радиочастотным излучением. Изменяя частоту генератора, возбуждающего магнитое поле, перпендикулярное к постоянному полю магнита, достигают условия резонансного поглощения энергии. Резонансная частота зависит от напряженности постоянного магнитного поля и значения магнитного момента ядер. Наиболее широко в исследованиях органических соединений, в том числе нефти, применяется протонный магнитный резонанс (ПМР).

Спектры ПМР характеризуются значениями химических сдвигов протона. Химическим сдвигом называется расстояние между резонансными сигналами протонов образца и стандарта – тетраметилсилана. Это расстояние зависит от напряженности магнитного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах - миллионных долях (м. д.) поля или резонансной частоты. Химический сдвиг зависит от структуры молекул - электронной плотности у протона и напряженности вторичных магнитных полей, возникающих вследствие движения электронов соседних атомов.

По мере усовершенствования техники метода ЯМР и увеличения рабочей частоты спектрометров до 100-220 МГц повышается селективность определения протонов в различных структурах. Метод ПМР дает информацию о распределении водорода, связанного с ароматическими циклами, гетероатомами, а также входящего в состав метальных, метиленовых и метановых групп. Особый интерес представляет применение метода ЯМР для исследования высококипящих нефтяных фракций.

Рис. 7. Типичный спектр 1Н ЯМР нефтяной фракции

Типичный спектр ^{1}Н ЯМР нефтяной фракции (рис. 7) может быть разделен на четыре области. Область А(6,5—8,5 м. д.) соответствует сигналам ароматических протонов; область α (1,8—4,0 м. д.)-протонов СН-, $СН_2$-, $СН_3$-групп, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам; область β (1,0—

1,8 м. д.) - метиленовых и метановых протонов, удаленных от ароматических ядер, а также групп CH_3 в β-положении к ароматическим ядрам; область γ (0,7-1,0 м. д.) - протонов метальных групп, более удаленных от ароматических ядер.

Площади областей пропорциональны количеству протонов, дающихэти сигналы.

Если известна средняя эмпирическая формула, рассчитываемая по элементному составу и средней молекулярной массе фракции, то можно распределить атомы водорода по структурным группам. Спектроскопия ^1H ЯМР позволяет получать большое количество структурно-групповых характеристик «средней молекулы».

Недостаток метода состоит в том, что особенности строения углеродных скелетов приходится рассчитывать по распределению водорода, вводя ряд допущений и приближений.

Единственный метод, позволяющий непосредственно измерить долю ароматического углерода ^{13}C ЯМР-спектроскопия. Типичный спектр ^{13}C ЯМР нефтяной фракции (рис. 8) содержит широкие полосы поглощения атомов углерода в насыщенных (0-70 м.д.) и ароматических (100-170 м. д.) структурах.

Рис. 8. Типичный спектр ^{13}C ЯМР нефтяной фракции

Проинтегрировав спектр, рассчитывают фактор ароматичности:
где I_a, $I_{нас}$ - интегральные интенсивности пиков, относящихся к ароматическим инасыщенным структурам соответственно.

По отношению интегральных интенсивностей пиков частот 29,7 и 14,1 м. д. можно рассчитать длину цепи алкильного заместителя:

Аналитические возможности метода ЯМР постоянно увеличиваются благодаря совершенствованию спектрометров и разработке новых методов получения спектров ЯМР.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) открыт в 1944 г. Е. К. Завойским. Парамагнетизмом обладают системы, на электронных оболочках которых имеются неспаренные электроны. К таким системам относятся свободные радикалы, парамагнитные ионы, внедренные в кристаллическую решетку или в молекулы комплексных соединений, и т. д. Как оказалось, парамагнетизмом обладают и нефти, благодаря входящим в них смолисто-асфальтеновым компонентам.

Рис. 9 ЭПР-спектры эталона (а) и нефти (б)

ЭПР-спектр снимают, воздействуя на образец, помещенный в сильное магнитное поле, сверхвысокочастотным полем генератора. ЭПР-спектр (рис. 9) представляет собой одиночный сигнал, интерпретация которого сводится к расчету числа парамагнитных центров N_xв образце путем сравнения производной кривой поглощения образца и эталона. Эталон- сахарный уголь-- имеет стабильное значение числа парамагнитных центров ($N_{эт} = 0{,}1 \cdot 10^{17}$ на 1

г). Число парамагнитных центров образца рассчитываютпо формуле:

.

где 1_X- амплитуда производной сигнала поглощения образца; ΔH_X- ширина производной сигнала поглощения образца; m - масса образца.

ЭПР-спектры нефтей позволяют провести сопоставительный анализ степени их обогащенности смолисто-асфальтеновыми компонентами. Ширина ЭПР-сигнала отражает степень уплотнения структуры асфальтенов: чем она выше, тем меньше ширина сигнала.

В производственных и отраслевых лабораториях по методикам определяют групповой углеводородный состав, фракционный состав и ряд физических свойств углеводородных систем — плотность, вязкость, температуру застывания, коксуемость по Конрадсону и т. д. Для определения фракционного состава используют дистилляцию и ректификацию. Например, по результатам отбора узких фракций строят кривые разгонки нефти или кривые истинных температур кипения (ИТК) и устанавливают потенциальное содержание в нефтях бензиновых, керосино-газойлевых, дизельных фракций.

Кроме того, эти фракции могут изучаться более углубленно и подвергаться дальнейшему разделению на компоненты с применением препаративной хроматографии, экстракции и т. д. При групповом анализе определяют отдельно содержание парафиновых, нафтеновых, ароматических и смешанных углеводородов. При структурно-групповом анализе углеводородный состав нефтяных фракций выражают в виде среднего относительного содержания в них ароматических, нафтеновых и др. циклических структур, а также парафиновых цепей и иных структурных элементов. С применением физических методов хромато-масс-спектроскопии, масс-спектроскопии, ЯМР-, ИК-спектроскопии и т. д. рассчитывают качественный и количественный состав узких нефтяных фракций.

Несмотря на развитие инструментальных методов исследования, в настоящее время определение полного углеводородного состава возможно только для легких и средних фракций. Это связано с рядом серьезных ограничений, которые возникают при применении аналитических методов к сложным многокомпонентным углеводородным системам. Взаимодействия молекул между собой приводят к серьезным отклонениям от ожидаемого результата. Так, например, установлено, что обработка данных спектроскопии ЯМР приводит к заниженному количеству ароматических групп, так как не учитывается взаимодействие стабильных свободных радикалов нефтяных сред с протонами органических молекул. Тем не менее, существует ряд общих физико-химических закономерностей, которые позволяют проводить инженерные расчеты процессов переработки углеводородных систем.

ГЛАВА 6. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Качество важнейших нефтепродуктов, прежде всего моторного топлива и

смазочных материалов, в настоящее время является ключевой проблемой в нефтеперерабатывающей промышленности. Проблема качества нефтепродуктов тесно увязана с условиями их применения и эксплуатации в двигателях и машинах.

Изучение свойств, качества и способов рационального применения топлива, смазочных материалов и специальных жидкостей (ГСМ) выделилось в науку, названную химмотологией.

Для оценки качества ГСМ и определения их разнообразных свойств применяются многочисленные физико-химические методы, квалификационные испытания на модельных установках и, наконец, эксплуатационные испытания на полноразмерных двигателях и машинах.

Квалификационные методы испытания, в которых моделируются реальные условия и обстановка использования нефтепродукта, позволяют изучать и фиксировать его поведение в конкурентных условиях.

С точки зрения химмотологии эти методы наиболее перспективны. В последнее время они усиленно разрабатываются и успешно применяются. С помощью этих методов в настоящее время проводятся также комплексные испытания отдельных видов топлива, масел и смазок в целях полной оценки их качества. Заключительным этапом исследования возможности применения новых видов горючего или смазочного материала являются длительные эксплуатационные испытания в реальных условиях по специальной программе.
Ниже приведены современные и перспективные быстрые методы определения показателей качества товарных нефтепродуктов, по которым проводят восстановление. Это относится к методам определения содержания воды, твердых загрязнений, химического состава (смолистых веществ, кислотности, углеводородного состава) и некоторых физических свойств.

6.1. Определение содержания воды

Методы определения содержания воды в нефтепродуктах можно разделить на химические и физические. Химические методы основаны на взаимодействии воды с химическими реагентами. Эффект такого взаимодействия оценивают различными способами: по выделению газа, теплоты, изменению окраски продуктов реакции и др. Физические методы основаны на прямом определении содержания воды без изменения ее молекулярного состояния. Для этой цели применяют инструментальные методы анализа —оптические, хроматографические, электрические, ди-стилляционные и др. Рассмотрим кратко эти методы.

Химические методы

Химические методы делят на качественные и количественные. Качественные применяют для установления факта присутствия воды в нефтепродуктах. Эти методы основаны на изменении цвета химических веществ в присутствии воды или изменении $pH_{ср}$ водного раствора, в результате чего окрашивается индикатор. В качестве химических веществ для этой цели применяют различные комплексные соли или их смеси, например сернокислую соль трехвалентного железа, желтую и красную кровяные соли, желе-зистосинеродистый калий,

сульфат железа и *др.* Известно применение индикаторной бумаги, пропитанной раствором бромида кобальта II, различных паст, которые наносят на метрщток для определения уровня подтоварной воды.

Количественные методы определения содержания воды в нефтепродуктах включают волюмо-, титро- и калориметрические.

Волюмометрические методы основаны на измерении объема газа, выделяющегося при взаимодействии воды в нефтепродуктах с химическими реагентами, например простыми и комплексными гидридами, карбидами, нитридами металлов, амидами и др. Эти реагенты при взаимодействии с водой образуют соответственно водород, ацетилен, аммиак. Наилучшими реагентами являются гидриды, среди которых наиболее распространен гидрид кальция. Содержание воды (%) определяют по формуле

$$G_в = 100kV_0/G_н,$$

где k—-количество воды, соответствующее 1 м^3 выделившегося газа, кг; $V_о$— объем выделившегося газа, приведенный к нормальным условиям, м^3; $G_Н$— навеска нефтепродукта, кг.

Количество воды в нефтепродуктах можно определить по давлению, которое создается в результате реакции воды с химическими реагентами. В этом случае

$$G_в = 100pV/(N_rRTG_н),$$

где N_r—количество молекул газа на одну молекулу воды. Недостатками волюмометрических методов являются длительность определения, необходимость приведения газа к нормальным условиям, относительная громоздкость и хрупкость аппаратуры, что затрудняет использование этих методов в полевых условиях. Титрометрические методы основаны на прямом определении воды при титровании растворами химических реагентов. Эти методы по сравнению с волюмометрическими имеют большую точность, поэтому их применяют для определения малых количеств воды в нефтепродуктах. Чаще всего для этой цели используют реактив Фишера, представляющий собой раствор иода, пиридина и сернистого ангидрида в метаноле.ангидрида в метаноле. Реакции протекают быстрее при избытке иода и сернистого ангидрида. Реактив Фишера токсичен, нестабилен при хранении. Это следует учитывать при работе с ним. Кроме реактива Фишера для титрования воды применяют гидразид натрия, гидрид бария, перхлорат нитрония, иод с непредельными эфирами.

Калориметрические методы основаны на экзотермическом взаимодействии химических реагентов с водой, находящейся в нефтепродуктах. По количеству выделившейся теплоты определяют количество воды в топливах и маслах.

Необходимым условием калориметрических методов определения воды в нефтепродуктах является способность реагента вступать в реакцию с водой с выделением достаточного количества теплоты, а также его

химическая инертность по отношению к углеводородным топливам и маслам.

Для бензинов предложена [8] эмпирическая формула зависимости температуры кипения (температуры образования паровых пробок $t_{ппр}$в системе трубопроводов) от давления насыщенных паров при 38 °С и атмосферного давления:

$$\left(340 + t_{ппр}\right) = (565{,}3 - 651gp_s) + 0{,}14364\sqrt[9]{p_б} - 0{,}30017.$$

Соотношение объемов, занимас.мых жидкой и паровой фазами, оказывает существенное влияние на давление насыщенных паров (рис. 6). С увеличением соотношения жидкой и паровой фаз давление насыщенных паров возрастает. За истинное значение следует принимать давление насыщенных паров, когда $К_п$->- оо.

Различие в составах жидкой и паровой фаз обычно возрастает с понижением температуры и давления: при низких температурах пары богаче легкими фракциями. Давление насыщенных паров над криволинейной поверхностью несколько выше, чем над плоской. Однако влияние кривизны поверхности испарения на давление насыщенных паров не очень значительно. Например, давление насыщенного пара у поверхности капли диаметром 0,3 мм на 3 % выше, чем над плоской поверхностью.

Фракционный состав и средняя температура кипения. Фракционный состав оказывает существенное влияние на скорость испарения. Важное значение имеет не только температура начала кипения, но и температура выкипания головных фракций. С облегчением фракционного состава возрастают температуры выкипания средних и даже концевых фракций. При понижении температур выкипания 10, 50 и 90 % скорость испарения увеличивается.

Автомобильные бензины характеризуются близким фракционным составом (рис. 7). Бензины А-32, А-76, АИ-93 и АИ-98 имеют практически одинаковый фракционный состав и, следовательно, скорость испарения. Авиационные бензины Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115, Б-70 имеют также практически одинаковый фракционный состав и отличаются от автомобильных бензинов пониженными температурами выкипания средних, концевых фракций и конца кипения, а также повышенными температурами начала кипения и 10 % выкипания.

По сравнению с летними зимние сорта автомобильных бензинов имеют более легкий фракционный состав, что объясняется особенностями их применения. Скорость испарения зимних сортов бензина, особенно в летний период, значительно выше скорости испарения летних сортов.

Реактивные топлива по фракционному составу располагаются в следующий возрастающий ряд: Т-2, ТС-1, Т-1 и РТ, Т-6. Топливо Т-2 имеет широкий фракционный состав: температура начала его кипения лежит в пределах 60—80 °С, а конец кипения — выше, чем у топлива ТС-1 (реально 250—270 °С). Начало кипения дизельных топлив практически совпадаете

началом кипения реактивного топлива Т-6, а конец кипения лежит значительно выше.

Электрохимические (кулоно-, кондукто-, потенциометрические, полярографические) методы могут быть успешно применены для определения содержания воды. Наиболее распространены кулоно-метрические и меньше кондуктометрические. Кулонометрические методы основаны на способности чувствительного к воде реагента образовываться на электроде ячейки, а также на измерении продуктов реакции при электролизе. В этом случае массу воды определяют по количеству тока, пошедшего на электрохимические процессы в соответствии с законом Фарадея. Реально применяют метод кулонометрии, основанный на взаимодействии воды с тонкой пленкой пятиокиси фосфора. Механизм процесса заключается в электрохимическом разложении образовавшейся метафосфорной кислоты. При электролизе опять образуется исходная пятиокись фосфора, поэтому химический и электрохимический процессы протекают совместно и воду можно определять непрерывно с высокой разрешающей способностью и чувствительностью (до 0,001 %). Основным недостатком метода является необходимость применения для экстракции воды предварительно осущенного инертного газа.

Конструктивное оформление кулонометрических влагомеров различно. В качестве примера на рис. 99 приведена принципиальная схема прибора фирмы «Белл энд Хауэлл» для непрерывного определения содержания воды в потоке реактивных топлив. Свободная и растворенная вода определяются дифференциально. Для этого поток разделяют на две части: одна направляется на электролитическую ячейку, на которой определяется общее количество воды, а вторая проходит фильтр, отделяющий свободную воду. Топливо, содержащее лишь растворенную воду, проходит вторую электролитическую ячейку. Разность между суммарной и растворенной водой автоматически фиксируется. Воду экстрагируют азотом.

Физические методы

Физические методы, так же как и химические, делят на качественные и количественные. Количественные методы основаны на различных эффектах поведения воды в нефтепродуктах при воздействии внешних факторов. В термическом методе при нагревании нефтепродукта до 130—150 °С присутствие воды определяют по характерному потрескиванию. Для качественного определения воды используют свойства некоторых материалов изменять геометрические размеры, люминесцировать в ультрафиолете в присутствии воды и др.

Среди количественных методов определения воды наиболее распространены грави- и диэлькометрические. Содержание воды можно определить также по магнитной проницаемости, диэлектрической напряженности, тангенсу угла диэлектрических потерь, методами ИК-, КР-спектроскопии, нефелометрии, фотоколориметрии, хроматографии и др. Наиболее приемлем метод, основанный на измерении диэлектрической проницаемости.

Диэлькометрические методы

Приборы для измерения диэлектрической проницаемости жидких веществ в настоящее время широко известны и различно конструктивно оформлены. Среди многообразных методов измерения диэлектрической проницаемости наиболее распространен мостовой метод. Сущность его заключается в измерении разбаланса моста, являющегося функцией емкости датчика. С уменьшением измеряемой емкости частота питающего генератора должна быть увеличена. Напряжение генератора балансируют относительно земли. Высокую точность можно получить, если измеряемую емкость подключить параллельно конденсатору, уравновесить мост с его помощью, отсоединить измеряемую емкость и снова уравновесить мост. Разность показаний конденсатора дает искомую емкость.

Диэлектрическая проницаемость исследуемого нефтепродукта

$$e = (Q\text{-}C_2)/C_0,$$

где $C_{\pm}$—емкость заполненного продуктом датчика; C_2 —паразитная емкость; C_o —емкость пустого датчика.

Простота определения, малые габаритные размеры измерительного устройства позволяют использовать мостовой метод для быстрого определения содержания воды в любых нефтепродуктах.

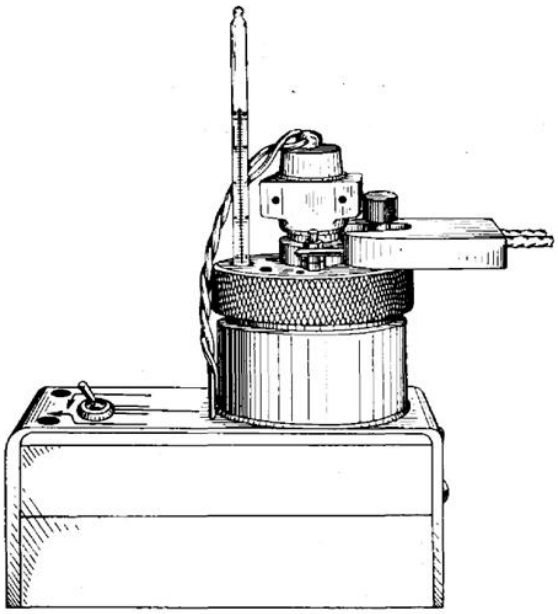


Рис. 8. Внешний вид датчика для определения содержания воды по диэлектрической проницаемости.

В настоящее время используются бесконтактные и контактные датчики. За основу разработанного авторами датчика взята конструкция выпускаемого промышленностью датчика ДП. Точность измерения диэлектрической проницаемости повышена вследствие компенсации электрической емкости соединительных проводов специальным устройством (рис. 101).

Перемешивание продукта производится мешалкой от микродвигателя. Мешалка выполнена из нержавеющей стали, а привод двигателя осуществляется от батареи 3336Л. Частота вращения мешалки 680 об/мин. Датчик измерительному устройству присоединяют специальным разъемным соединением.

Прибор испытан на веществах с известной диэлектрической проницаемостью — C_7H_{16}) C_6H_6, CCl_4 и C_6H_5I. Испытаниями установлено, что прибор может быть использован для измерения диэлектрической проницаемости нефтепродуктов.

В США применяют установку «Микроскан» фирмы «Миллипор» для непрерывного контроля содержания воды и механических примесей в реактивных топливах. В установке использованы датчики, емкостного типа.

Оптические методы

Оптические методы можно успешно применить для определения содержания воды. Поглощение группы ОН воды наблюдается в области, близкой ИК-области спектра (3760—3600 см"[1]), а также при 1630—1600 см"[1]. Положение полос поглощения воды смещается в сторону меньших частот при образовании водородных связей с гетероорганическими соединениями. Таким образом, характеристическое поглощение групп ОН воды в ее смесях с углеводородами и реальными нефтепродуктами будет различным. Необходимо учитывать -также поглощение групп ОН, принадлежащих продуктам окисления углеводородов. Характеристическое поглощение воды лежит около 3654—3600 см"[1]

За рубежом используются дифференциальные приборы, которые по устройству проще ИК- и КР-спектрометров. В этих приборах применяют обычные лампы накаливания и более простое оптическое оборудование. Приборы позволяют определить содержание воды в нефтепродуктах от 0 до 0,01 %. В США используется также прибор, с помощью которого можно автоматически определять содержание воды в нефтепродуктах. Прибор включает источник ИК-излучения, систему отбора проб, оптическое устройство детекторной системы и счетно-регистрирующую аппаратуру.

Среди оптических методов определения содержания воды довольно широко применяются методы нефелометрии, основанные на сравнении прозрачности эталонной и исследуемой жидкости. За рубежом наиболее распространены работающие на этом принципе" установки «Акваскан», с помощью которых можно определить содержание свободной воды в потоке топлива в пределах 0—0,004 % с точностью =£0,0005 %. При содержании воды более 0,0061 % установка подает световой сигнал, а блокирующая система перекрывает подачу топлива.

Оптические методы могут быть использованы также для определения содержания воды по ее взаимодействию с химическими реагентами с эффектами окрашивания.

6.2 Определение содержаниясмолистых веществ и твердых загрязнений

Смолистые вещества

Содержание смол в настоящее время определяют выпариванием определенного объема топлива при повышенной температуре. Остающийся после выпаривания топлива остаток относят к смолам, неправильно называя их «фактическими». В действительности этим методом определяется сумма смол и осадков, содержащихся в исходном топливе и образующихся в нем при выпаривании. Следует отметить длительность этого стандартного метода.

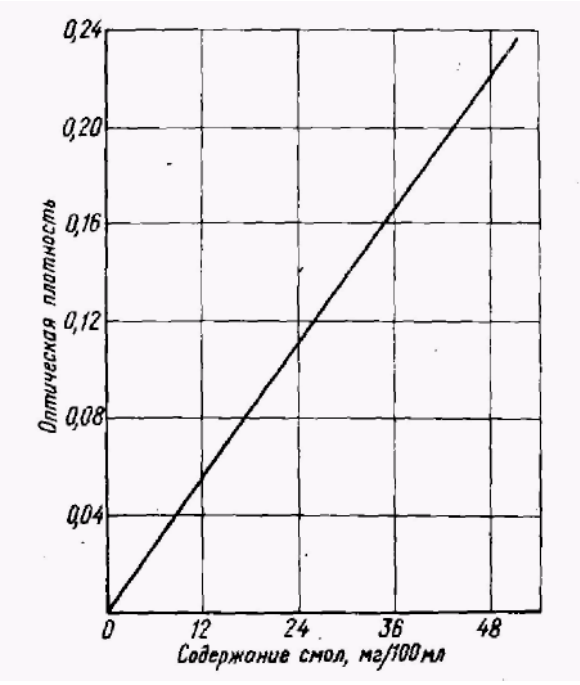
Содержание смол можно определить по окраске топлива. Для этой цели используют прибор ФЭК-М, который предназначен для определения оптической плотности в видимой области спектра.

В процессе хранения или восстановления качества можно контролировать содержание смолистых веществ по оптической плотности, имея соответствующие градуировочные графики или таблицы. Внедрение этого метода позволяет уменьшить время определения и получать истинное содержание смол в топливах. На одно определение оптической плотности после выхода на режим прибора необходимо 10—20 с. По сравнению со стандартным методом это дает выигрыш в сотни раз. Кроме того, при определении смол по предлагаемому методу отпадает необходимость в аналитических весах. Прибор ФЭК-М удобен, надежен в эксплуатации и прост в обращении, легко транспортируется.

Метод определения содержания смол по оптической плотности к искусственно окрашенным нефтепродуктам, например этилированным бензинам, необходимо применять с учетом соответствующих поправок.

Твердые загрязнения

В настоящее время чистоту рабочих жидкостей контролируют по ОСТ 1.41414.71. Этому методу присущи недостатки, которые характерны для обычного микроскопического счета.



Для увеличения производительности метода автором совместно с М.

Н. Новичковым и В. Ф. Тимофеевым разработан и экспериментально проверен автоматизированный телевизионный анализатор АТА-1, предназначенный для подсчета количества частиц твердых загрязнений жидкостей на мембранных фильтрах в поле зрения телевизионной камеры с разделением ихпо размерам.

При контроле загрязненности рабочих жидкостей с помощью АТА-1 мембранные фильтры устанавливают на предметный столик микроскопа, настраивают микроскоп на резкость и переводят изображение объекта исследования с помощью телекамеры на экран видеоконтрольного устройства. Выделяют на его экране поле зрения, на котором проводится автоматический счет частиц.

Телевизионный анализатор автоматически или по команде оператора выдает результате загрязненности участка мембранного фильтра, выведенного на экран видеоконтрольного устройства. Время подсчета частиц в одном поле зрения составляет 30 с. После этого оператор перемещает фильтр и анализирует загрязненность следующего участка фильтра. Таким образом, могут быть проанализированы весь фильтр или его определенные участки.

6.3 Определение химического состава

При хранении химический состав нефтепродуктов изменяется. При производстве топлив и масел контроль их качества должен быть выполнен в полном объеме в соответствии с требованиями ГОСТ. Для контроля качества нефтепродуктов при хранении и в процессе восстановления нет необходимости детально определять их химический состав. Требованиями технических условий и стандартов контролируется лишь содержание ароматических и непредельных углеводородов, смолистых веществ, органических кислот и сераорганических соединений, в том числе тиолов.

Содержание непредельных, аренов, органических кислот и тиолов можно определить методами спектрального анализа. Жидкостную хроматографию с успехом можно использовать для быстрого определения сераорганических соединений и необходимых групп углеводородов. Среди многих инструментальных методов анализа эти методы, вероятно, наиболее приемлемы. К сожалению, спектральные и хроматографические методы анализа для контроля качества топлив и масел применяются недостаточно, хотя аналитические возможности этих методов довольно велики. Съемка спектров осуществляется в течение нескольких минут, практически сразу их можно расшифровать и получить необходимую информацию.

Оптические методы

Рассмотрим характерные области поглощения ароматических и непредельных углеводородов в УФ- и ИК- областях. Моно-и полициклические ароматические углеводороды легко идентифицируются в УФ-области (табл. 116, 117). У гомологов бензола обычно сохраняется тонкая структура бензольной полосы, с увеличением числа заместителей максимум поглощения обычно сдвигается в сторону больших длин волн.

Фенилзамещенные алканы имеют характеристическое поглощение при 262

мкм. Количество фенильных заместителей не влияет на положение основной полосы поглощения.

Спектры поглощения полициклических аренов линейного типа характеризуются сложными системами полос поглощения с ярко выраженной тонкой колебательной структурой бензольного типа. При увеличении числа циклов наблюдается смещение группы максимумов поглощения в сторону больших длин волн (табл. 117). Спектры поглощения аренов нелинейного типа более сложны. Полосы поглощения этих углеводородов очень интенсивны и весьма характеристичны, поэтому они могут быть легко количественно идентифицированы в нефтепродуктах.

Избирательное УФ-поглощение некоторых непредельных углеводородов приведено в табл. 16.

Т а б л и ц а 16 УФ-поглощение гомологов бензола и полифенилалканов

Соединение	λ_{max}, МКМ	lg ε_{max}	Соединение	λ_{max}, МКМ	lg ε_{max}
Бензол	255	2,36	Дифенилметан	262	2,69
Толуол	261	2,48		262	2,58
Этилбензол	261	2,34	Трифенилметан	262	2,94
о-Ксилол	266	2,62	Тетрафенилметан	262	3,31
м- Ксилол	266	2,60	Дифенилэтан	262	2,58
п-Ксилол	266	2,89	Дифенил	250	4,26
н-Пропилбензол	261	2,39	Стильбен	295	4,46
н-Бутилбензол	260	2,37	Нафталин	220	5,05
1, 2, 3-триметилбензол	266	2,56		275	3,75
1, 2, 4-триметилбензол	275	2,92	Антрацен	314	2,50
1, 3, 5-триметилбензол	266	2,56	Нафтацен	250	5,20
1, 2, 4, 5-тетраметилбензол	279	2,91		380	3,90
			Пентацен	480	4,05
Пентаметилбензол	270	2,56		580	4,10
Гексаметилбензол	275	2,48			

Из приведенных данных видно,что непредельные углеводороды имеют достаточно сильное и характеристическое поглощение и могут быть идентифицированы и количественно определены в достаточно сложных смесях углеводородов.

ИК-спектры поглощения ненасыщенных связей довольно характеристичны. Многие из характеристических частот двойных связей находятся в области частот валентных колебаний С—О и С—С, так что наличие полосы поглощения с характерным значением частоты еще нельзя считать доказательством присутствия двойной связи определенного типа, однако отсутствие соответствующей полосы поглощения однозначно свидетельствует об отсутствии непредельных групп.

Арены лучше всего обнаруживаются в ИК-области по полосам валентных колебаний -С—Н при 3030 см"[1] и колебаний С=С в области 1600—1500 см"[1]. Если присутствие аренового кольца установлено, то расположение заместителей можно определить по поглощению в интервалах 2000—1660, 1250—1000 и 1000— 650 см"[1]. Наиболее важным является интервал 2000—1660 см"[1], исследуя который можно получить довольно полные данные о характере замещения. Остальные области служат для подтверждения и уточнения этих данных. Сопоставляя возможности ИК- и УФ-методов определения количества непредельных углеводородов в составе нефтепродуктов, предпочтение следует отдать методам УФ-спектроскопии. Арены одинаково надежно могут быть определены методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Идентификация карбоновых кислот по ИК-спектрам достаточно надежна. Довольно быстро можно определить и количество карбоновых кислот.

Хроматографические методы

Благодаря быстрому развитию регистрационной газовой и жидкостной хроматографии появилась возможность разработки новых экспрессных методов определения качества нефтепродуктов. С помощью регистрационной газовой и жидкостной хроматографии можно быстро определять фракционный состав, температуру кристаллизации, давление насыщенных паров, содержание ароматических углеводородов, нафтеновых кислот и их солей, общей серы и сероводорода, суммы водорастворимых щелочных соединений, тетраэтилсвинца, фактических смол, йодное и люминоме-трическое число и др. Возможности применения хроматографи-ческих методов для быстрого анализа нефтепродуктов хорошо иллюстрируются работой [50]. Показано, что фракционный состав топлив может быть легко определен на отечественном газовом хроматографе «Цвет-2» с пламенно-ионизационным детектором. Для бензинов и реактивных топлив применен режим линейного программирования температуры термостата колонок со скоростью 10 °С/мин. Анализ занимас.т 15—20 мин.

В качестве примера на рис. **118** приведены хроматограммы бензина Б-70 и топлива ТС-1. После калибровки по смесям индивидуальных углеводородов строят калибровочный график, который позволяет перейти к оценке фракционного состава топлив построением кривых кипения на основе интегральных хромато-грамм, полученных обычным образом из соответствующих дифференциальных хроматограмм. На рис. **119** приведен фракционный состав топлива ТС-1, определенный разгонкой по Энглеру на ректификационной колонке эффективностью 60—70 теоретических тарелок и методом «имитированной дистилляции» на хрома-тографической колонке. Приведенные данные иллюстрируют возможность определения фракционного состава достаточно убедительно. Для хроматогра-фического определения фракционного состава необходимо 2—3 мг топлива. Весь анализ осуществляется за 25—30 мин. Прямая интегральная запись результатов определения фракционного состава может выполняться с помощью

электронного интегратора.

С помощью жидкостной хроматографии можно быстро определить химический состав топлив, в частности содержание непредельных и ароматических углеводородов. Регистрационная жидкостная хроматография по сравнению с газовой более перспективна и удобна для проведения экспресс-анализов. Типичная схема установки жидкостной хроматографии (диэлек-трографа) приведена на рис. 120. Сущность метода заключается в последовательной десорбции элюентов предварительно адсорбированного образца и " регистрации состава десорбата.

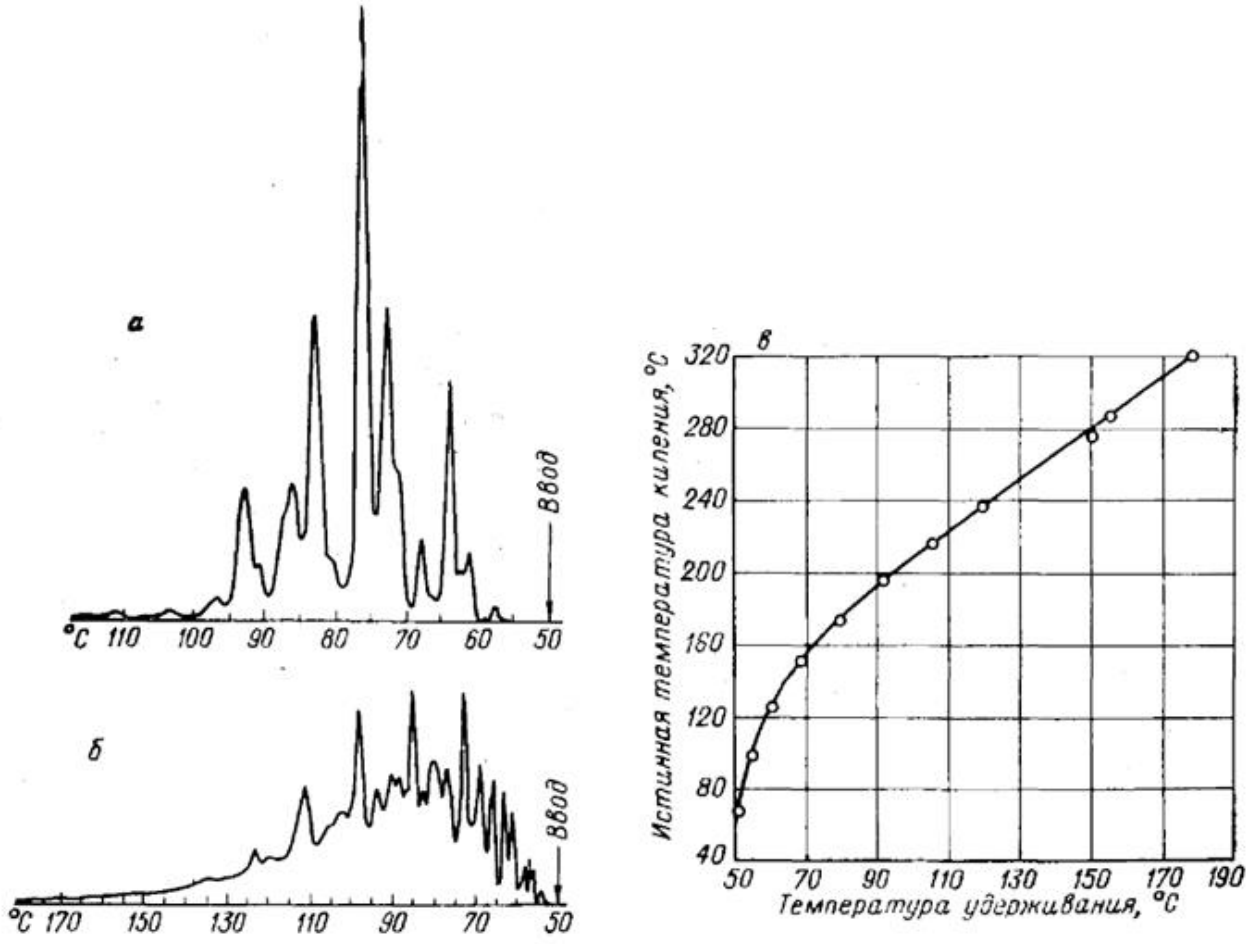


Рис. 118. Хроматограммы бензина Б-70 (а), топлива ТС-1 *(б)* и калибровочный график *(в)* зависимости температуры удерживания смеси индивидуальных углеводородов от их температур кипения.

Возможности регистрационной жидкостной хроматографии хорошо иллюстрируются" следующим примером. Для экспрессной оценки содержания аренов в бензинах автор составил искусственную смесь из бензола, толуола, этилбензола, ж-ксилола (1 : 5 : : 3 : 7) и изооктана и установил зависимость площади пика, соответствующего сумме ароматических углеводородов, от их содержания в анализируемой пробе. Примеры хроматограмм приведены на рис. 121. По эталонным пробам была составлена калибровочная кривая (рис. 121, *ж),* по которой за 15—20 мин определяют суммарное содержание аренов в

бензинах. Хроматограмма бензина Б-70 приведена на рис. 121, *е*. Совершенно аналогично определяют содержание аренов в других нефтепродуктах. Малые навески (2—3 мг), короткое время анализа и автоматическая запись результатов делают хроматографические методы перспективными для экспресс-анализа нефтепродуктов.

Сохранение качества нефтепродуктов следует рассматривать как сложную организационную систему, которая в свою очередь является подсистемой в системе применения топлив и масел.

Исходной посылкой для образования и начала функционирования системы сохранения качества нефтепродуктов являются:

- принятие принципиального решения по структуре и порядку функционирования системы организации сохранения;
- четкое планирование работ по организации технического обеспечения сохранения качества;
- организация надежного управления и контроля работы всех элементов системы;
- организация и проведение научных работ по проблемам сохранения качества нефтепродуктов.

Сертификация продукции химических и нефтехимических производств имеет ряд характерных особенностей, связанных со спецификой их производства, транспортирования и хранения. Необходимо иметь в виду, что продукция химической и нефтехимической промышленности в большинстве своем является токсичной, взрыво- и пожароопасной, может оказывать негативное воздействие на окружающую среду. Поэтому ее производство и применение жестко регулируется большим числом норм и правил.

Значительная часть этой продукции выпускается в жидком виде и отгружается потребителю в железнодорожных и автомобильных цистернах, танкерах, по трубопроводам и хранится в резервуарах большого объема. В силу этого на своем пути от производителя к потребителю продукция может несколько раз перекачиваться из одной емкости в другую. При этом она может смешиваться с другими партиями такой же продукции, такого же или другого качества, при этом общее качество продукции может существенно меняться.

Другая особенность продукции химических и нефтехимических производств- это возможность протекания естественных химических процессов в зависимости от характера и условий хранения, поэтому часто гарантийные сроки использования этих видов продукции ограничены небольшим отрезком времени.

При хранении качество химической и нефтехимической продукции не остается стабильным: протекают процессы окисления, полимеризации, деструкции смолообразования и т.д. Резервуары, в которых хранится эта продукция, подвергаются коррозии, изменяющемуся внешнему температурному воздействию, что также приводит к снижению качества продукции. Из химических продуктов при хранении могут улетучиваться легкокипящие компоненты, ряд химических веществ при хранении легко поглощает влагу, что также приводит к ухудшению качества этих продуктов.

Большое значение для правильной оценки качества продукции имеет правильный отбор проб для анализа.

Проводя сертификацию продукции химии и нефтехимии ,необходимо строго соблюдать единство и правильность терминологии при оценке ее качества в соответствии с предусмотренными классификаторами, стандартами, техническими условиями. Этот важный момент необходимо также соблюдать и в контрактах на поставку, особенно при международной торговле. При этом особое внимание надо уделять соблюдению и согласованию единых методов анализа и испытаний продукции при оценке ее качества. Это правило важно как в отечественной, так и зарубежной практике, так как использование поставщиком и потребителем различных методов приемочного контроля вполне может приводить к различным результатам, что в конце концов приводит к конфликтным ситуациям с большими экономическими проблемами.

Особенности качества контроля продукции необходимо учитывать при продаже продукции химии и нефтехимии за рубежом. При выдаче и использовании сертификата на продукцию необходимо учитывать возможность расхождения результатов из- за погрешности методов испытаний. В методиках должны быть приведены показатели повторяемости (сходимости) и воспроизводимости, которые должны учитываться при принятии решении о качестве продукции.

Таким образом, можно заключить, что оценка качества химической и нефтехимической продукции соответствующим требованиям имеет определенную специфику.

Правила проведения сертификации химической продукции-249

Правила, устанавливают процедуру и порядок проведения обязательной сертификации химической продукции в Системе сертификации химической продукции РК, учитывающие особенности ее производства, поставки потребителям, международные требования и соответствующие соглашения на товарном рынке.

Обязательная сертификация химической продукции в Системе сертификации РК производится органами по сертификации, аккредитованными в установленном порядке. Правила являются обязательными для всех участников сертификации химической продукции. Этот же документ может быть использован для проведения добровольной сертификации химической продукции.

Объектом обязательной сертификации является химическая продукции, в том числе бытового назначения, которая включена в Номенклатуру продукции и услуг, подлежащих обязательной сертификации. Обязательная сертификация продукции осуществляется в соответствии с нормативными документами, устанавливающими обязательные требования, направленные на обеспечение безопасности жизни, здоровья людей и охрану окружающей среды.

Добровольная сертификация химической продукции проводится по инициативе заявителей, продавцов исполнителей на основе договора между заявителем и органом по сертификации. Параметры и характеристики продукции, которые подтверждаются при добровольной сертификации , а также

документы, на соответствие требованиям которых проводится добровольная сертификация, определяются заявителем с учетом необходимости проведения испытаний, позволяющих идентифицировать продукцию. Сертификация продукции осуществляется на основании заявки, зарегистрированной органом по сертификации, аккредитованным в установленном порядке.

При проведении сертификационных испытаний должны использоваться аттестованные методики, которые включены в стандарты или иные документы на сертифицируемую химическую продукцию. Сертификация отечественной и импортной химической продукции проводится по единым правилам и процедурам.

Порядок проведения сертификации химической продукции-251

Сертификация химической продукции включает следующие этапы:

- подача к рассмотрению заявки на сертификацию
- принятие решения по заявке, выбор схемы сертификации;
- определение аккредитованной испытательной лаборатории для проведения испытаний;
-отбор образцов и проб, их идентификация;
-оценка состояния производства продукции
-проведение испытаний продукции;
-анализ полученных результатов;
-принятие решения о возможности выдачи сертификата соответствия или мотивированного отказа;
- оформление и выдача сертификата соответствия;
- осуществление инспекционного контроля за сертифицированной продукцией.

Изготовитель направляет заявку на сертификацию продукции в орган по сертификации, в область аккредитации которого входит данная продукция по форме, установленной Системой сертификации ГОСТ РК.

Вместе с заявкой изготовитель в общем порядке представляет:

- документы, по которым выпускается продукция и в которых установлены подтверждаемые при сертификации требования (государственные стандарты, стандарт отрасли, стандарт предприятия, фирмы, технические условия и др.), а также спецификация, контракт, договор и другие документы;

Документы, подтверждающие безопасность продукции (санитарно-гигиеническое заключение, сертификат пожарной безопасности и другие, предусмотренные действующим законодательством);

- свидетельство о государственной регистрации продукции, для которой законодательными актами предусмотрена ее регистрация.

Выбор схемы при обязательной сертификации химической продукции осуществляет орган по сертификации, при добровольной - заявитель совместно с органом по сертификации.

В сертификате указывается номер партии и (или) номер контракта и объем или количество продукции, на которое выдается сертификат, без ограничения срока действия сертификата при наличии срока годности на эту продукцию и на срок не более года – при его отсутствии.

Образцы химической продукции отбираются в соответствии с порядком, установленным в стандартах на продукцию, в объемах, необходимых для проведения сертификационных испытаний с учетом объема контрольной пробы.

Испытательная лаборатория, аккредитованная только на техническую компетентность, отбор образцов продукции проводит только в присутствии представителя органа по сертификации.

Отобранные образцы изолируют от основной продукции, упаковывают, маркируют, пломбируют или опечатывают на месте отбора.

Требования к маркировке, порядок регистрации, кодирование (при необходимости), условия и сроки хранения, порядок списания образцов устанавливаются испытательной лабораторией.

Испытания образцов проводятся в аккредитованных испытательных лабораториях. В испытательных лабораториях, аккредитованных только на техническую компетентность, испытания проводятся только в присутствии представителя органа по сертификации.

Результаты сертификационных испытаний оформляются протоколом испытаний. Форма протокола устанавливается испытательной лабораторией.

Протокол испытания направляется заказчику(органу по сертификации или заявителю).

Орган по сертификации проводит анализ протокола испытаний и других представленных заявителем документов, на основании чего готовит разрешение о выдаче сертификата или об отказе в выдаче сертификата с указанием причин.

Сертификат может иметь приложение, содержащее перечень конкретной продукции, на которую распространяется его действие, если требуется детализировать состав группы однородной прдукции по установленной форме.

В сертификате указываются все документы, подтверждающие безопасность продукции, на основании которых принято решение о выдаче сертификата.

Срок действия сертификата устанавливается органом по сертификации, но не более чем на три года.

По истечении срока действия сертификата на серийно выпускаемую продукцию сертификат на новый срок может быть выдан на основании результатов по проведению инспекционного контроля сертифицируемой продукции, о чем принимас.тся соответствующее решение органом по сертификации.

Сертифицированная продукция маркируется знаком соответствия.

Орган по сертификации проводи идентификацию продукции, представленной для сертификации.

Идентификация продукции проводится с целью подтверждения:

-соответствия конкретной продукции образцу или ее описанию, представленному заявителю;

-принадлежности продукции к классификационной группировке;

-назначения;

-основных характеристик, определяющих принадлежность к группе однородной продукции.

Идентификация сертифицируемой продукции осуществляется в два этапа:

-при отборе образцов сертифицируемой продукции;

-при проведении испытаний.

Идентификация продукции осуществляется по следующим признакам, параметрам и требованиям.

При отборе проб идентификация продукции осуществляется по:

-маркировке на соответствие информации для потребителей;

-наименованию продукции на соответствие заявленной;

Количеству единиц или объему партии;

-соответствию упаковки;

-документу о качестве продукции.

При проведении испытаний продукция идентифицируется по:

-внешнему виду;

-основному веществу;

-показателям назначения;

-основным потребительским свойствам.

Полученные результаты заносятся в акт отбора образцов и протокол испытаний.

При сертификации потенциально опасной для человека химической продукции заявитель представляет копию свидетельства о государственной регистрации.

В сертификате соответствия указывается номер свидетельства о государственной регистрации потенциально опасной для человека химической продукции и дата его выдачи.

Инспекционный контроль сертифицированной продукции осуществляют органы, проводившие сертификацию. В зависимости от схемы сертификации и объема сертифицируемой продукции инспекционный контроль может включать:

-отбор проб и испытания продукции по всем требованиям либо по отдельным параметрам всех видов продукции, включенных в Приложение к сертификату соответствия, либо типовых его представителей;

-сбор и анализ информации о рекламациях на продукцию за проверяемый период;

-проверку правильности и условий применения знака соответствия.

Правила проведения сертификации нефтепродуктов-257

Правила, разработаны с целью создания системы сертификации однородной продукции- нефтепродуктов, учитывающей особенности их производства, поставки потребителям, международных требований и соответствующих соглашений на нефтяном рынке.

Для сертификации рекомендуется принимать нефтепродукты, имеющие технические заключения(допуск) на их производство и применение. Разработанные правила устанавливают порядок проведения обязательной сертификации нефтепродуктов. Они могут также использоваться для проведения добровольной сертификации продуктов переработки нефти, горюче-смазочных материалов на нефтяной и синтетической основе (топлива,

масла, смазки, специальные жидкости), а также компонентов этих материалов (присадки, загустители, добавки, модификаторы, ингибиторы).

Объектом сертификации являются топливо и горюче-смазочные материалы, предназначенные для реализации на территории Республики Казахстан. Перечень некоторых нефтепродуктов, подлежащих обязательной сертификации, приведен в табл. 17.

Таблица17.Некоторые виды нефтепродуктов, подлежащих обязательной сертификации

№	Наименование нефтепродукта	Код позиции объекта по ОКП 005-93	Обозначение определяющего нормативного документа
1	Бензины авиационные	025111	ГОСТ 1012-72
2	Топливо дизельное	025130	ГОСТ 305-82
3	Бензины автомобильные	02 5112	ГОСТ 2084-77
4	Масла авиационные	02 5313	ГОСТ 21743-76
5	Масла моторные для дизельных двигателей	02 5360	ГОСТ 12337-84
6	Масла трансмиссионные	02 5360	ГОСТ 23652-79
7	Масла компрессорные	02 5372	ГОСТ 1861-73
8	Масла синтетические	02 5399	ГОСТ 21791-76
9	Смазка «Литол»	02 5441	ГОСТ 21150-57

Порядок проведения обязательной сертификации нефтепродуктов аналогичен порядку сертификации химической продукции. Учитывая специфику нефтепродуктов, каждую марку нефтепродукта сертифицируют отдельно. Нефтепродукты , применяемые в авиации, сертифицируются отдельно по маркам и сортам.

Нефтепродукты, хранящиеся в организациях нефтепродуктообеспечения в таре изготовителя и с сертификатом организации-поставщика, повторной сертификации при реализации не подлежат.

Организации нефтепродуктообеспечения (нефтебазы, нефтеналивные станции), получающие нефтепродукты в транспортных емкостях или по трубопроводам, сертифицируют нефтепродукты по схемам сертификации, включающим анализ состояния производства.

Основными объектами анализа состояния производства нефтебаз являются:

-нормативная и техническая документация (государственные стандарты, технические условия, стандарты предприятий);

- технологическая документация (технологические схемы, регламенты, инструкции, планы, графики контроля, акты, технические паспорта и др.);

-производственный (технологический) процесс и оборудование;

-контроль качества продукции;

-метрологическое обеспечение;

-хранение, упаковка и маркировка продукции;

-квалификация персонала.

Целью проведения анализа состояния производства нефтебаз является установление наличия необходимых условий для приема, хранения, транспортирования и отпуска нефтепродуктов в соответствии с установленными требованиями. Анализ состояния производства проводится как на этапе сертификации продукции, так и при проведении инспекционного контроля за сертифицированной продукцией. Результаты анализа состояния производства нефтебаз используются органом по сертификации для принятия решения о возможности выдачи сертификата соответствия на продукцию, для определения срока действия сертификата, установления периодичности инспекционного контроля за сертифицированной продукцией, а также при необходимости, для разработки и реализации корректирующих мероприятий по обеспечению стабильности качества нефтепродуктов.

Правила проведения сертификации газа-260

Правила устанавливают порядок проведения обязательной сертификации газа, предназначенного для реализации на территории РК. Обязательная сертификация газа осуществляется на объектах газоснабжающих организаций: газораспределительных станциях и автомобильных газонаполнительных компрессорных станциях. Правила могут применяться при добровольной сертификации газа. Заявитель подает заявку на сертификацию газа в аккредитованный орган по сертификации по своему выбору. Выбор органа по сертификации газа осуществляется заявителем исходя из информации о газе, включенном в область аккредитации. Орган по сертификации принимас.т решение по заявке и определяет схему сертификации газа.

На следующем этапе проводятся отбор проб газа, идентификация и испытания. При сертификации газа орган по сертификации должен иметь сведения об оценке производства.

Анализ состояния производства проводится в случае, если у органа по сертификации отсутствует информация о возможностях поставщиков обеспечить стабильность характеристик газа, подтвержденных испытаниями. Это касается поставщиков, работающих по долгосрочным контрактам или при постоянных поставках серийно-выпускаемой продукции по отдельным контрактам. Анализ состояния производства не проводится при наличии у поставщика сертификата соответствия на систему качества или производства.

После анализа представленных органу по сертификации документов, в том числе результатов испытаний, готовится решение о выдаче или отказе в выдаче сертификата соответствия.

Сертификат соответствия оформляется органом по сертификации по установленной форме, регистрируется в реестре и выдается заявителю. Сертификат может иметь приложение. Срок действия сертификата устанавливает орган по сертификации. Срок действия сертификата на партию продукции не устанавливается.

Маркирование газа знаком соответствия осуществляется на

сопроводительной технической документации, а для сжатых и сжиженных газов- на баллонах, цистернах и других емкостях с соблюдением правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Сертификационные испытания проводятся по программе испытаний с указанием нормативных документов и регламентированных ими проверяемых параметров персоналом аккредитованной испытательной лаборатории у изготовителя или на месте его эксплуатации.

ГЛАВА 7.ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯКАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Изменение качества нефтепродуктов при хранении зависит от их химического состава *X*, условий хранения, транспортирования и применения *У*, конструктивных особенностей технических средств и состояния их поверхности, контактирующей с нефтепродуктами *К*.В общем виде скорость изменения качества топлив **и** масел $w_к$можно выразить так:

$$w_к=f(X, У, К).$$

Под воздействием внешних факторов в топливах и маслах протекают физические и химические процессы. Основными физическими процессами являются: испарение, расслоение, загрязнение механическими примесями и водой, выпадение высокоплавких компонентов при охлаждении, а также случайное смешение в резервуарах и при последовательной перекачке по трубопроводам нефтепродуктов различного сорта, например реактивного топлива и бензина. Большая часть этих процессов приводит к необратимому изменению качества нефтепродуктов. Основные химические процессы следующие: окисление, разложение, полимеризация и конденсация, коррозия, взаимодействие между отдельными компонентами, которое, однако, для нефтепродуктов не характерно.

Физические и химические процессы

Испарение. Влияние процессов испарения на изменение качества нефтепродуктов обусловлено при прочих равных условиях давлением насыщенных паров и фракционным составом топлив и масел, а также условиями хранения и транспортирования. Под влиянием испарения наиболее сильно изменяется качество бензинов; у реактивных и дизельных топлив качество меняется меньше. Качество масел при испарении в условиях хранения практически не изменяется.

При правильном хранении процессы испарения даже наиболее легких бензинов можно свести к минимуму. Довольно быстрое испарение и связанное с этим ухудшение качества топлив наблюдается при хранении и транспортировании в резервуарах, имеющих неплотности. Налив в авто- и железнодорожные цистерны, заправка открытой струей приводят к значительному испарению легких фракций топлив и изменению их качества. Эффективным средством уменьшения испарения и сохранения качества нефтепродуктов является

выполнение специальных технических мероприятий — хранение в резервуарах с повышенным давлением, с плавающими крышами и понтонами из пластмасс, в заглубленных резервуарах. Эффективно также применение микрополых шариков из пластмасс, защитных эмульсий и поверхностно-активных пленок, газовой обвязки, отражательно-тепловой изоляции и специальной окраски резервуаров.

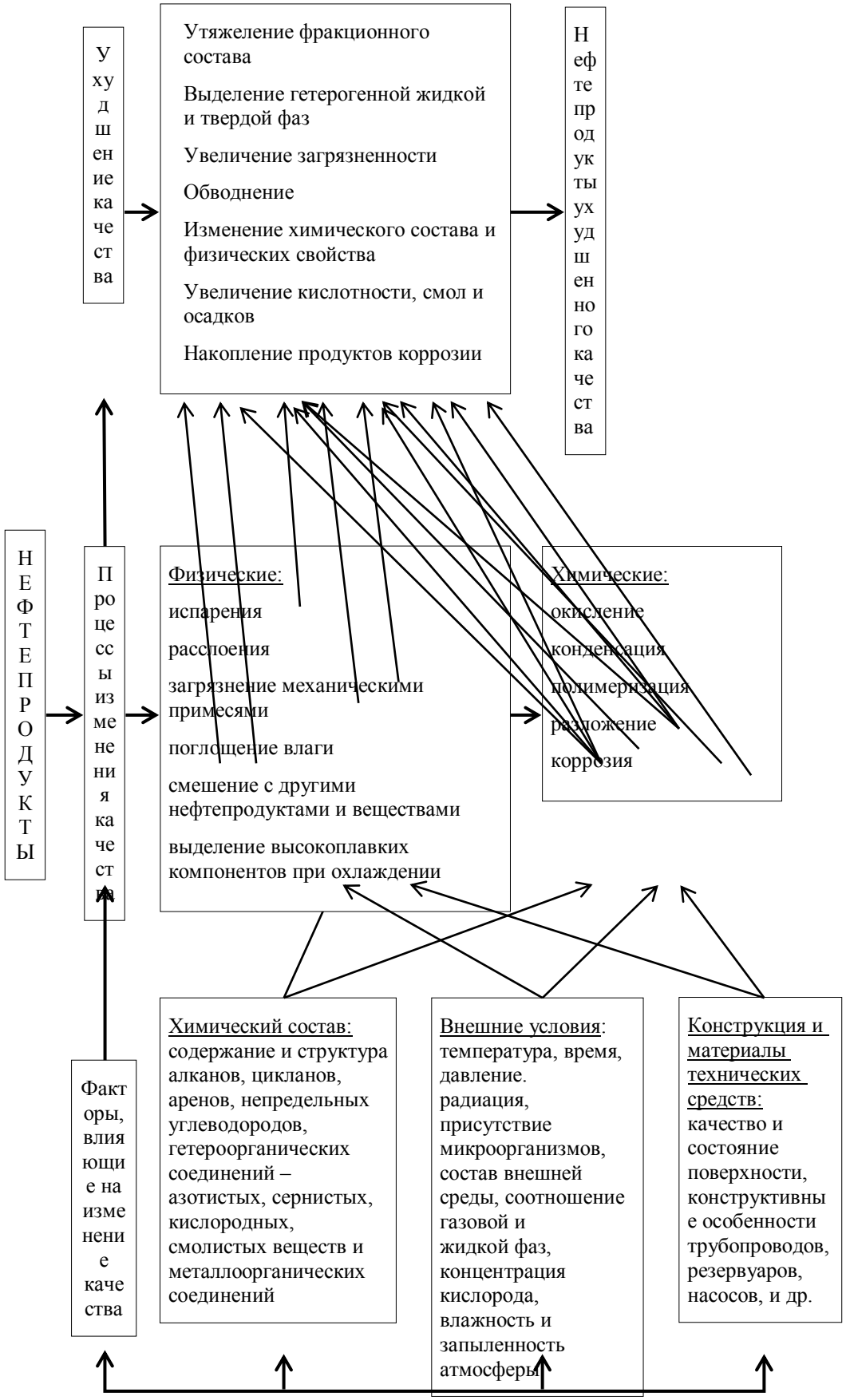


Рис. Основные причины и направление изменения качества нефтепродуктов.

Загрязнение. Изменение качества из-за процессов загрязнения мало зависит от свойств нефтепродуктов и определяется в основном условиями хранения и транспортирования, а также загрязненностью внешней среды. При хранении, транспортировании, перекачке и заправке должны быть созданы условия, исключающие или возможно полно ограничивающие попадание воды, грязи, песка и других загрязнений в нефтепродукты. Невыполнение этих условий обычно связано с плохим состоянием технических средств и низкой квалификацией обслуживающего персонала. При понижении температуры иногда наблюдается выделение высокоплавких компонентов и некоторых присадок. В этом случае качество нефтепродуктов ухудшается только при применении в условиях низких температур. Эти процессы обратимы, поэтому нагреванием можно восстановить качество нефтепродуктов.

Смешение. Топлива и масла при случайном смешении с другими нефтепродуктами или иными веществами могут быть необратимо испорчены. Это происходит при заливе в плохо подготовленные железнодорожные цистерны и другие транспортные емкости. На складах и базах такие случаи довольно редки и наблюдаются при неправильном управлении внутрискладскими перекачками, а также процессами выдачи и приема топлив и масел. Наиболее сильно качество изменяется при смешении нефтепродуктов, значительно различающихся по физико-химическим свойствам.

Расслоение. Изменение качества вследствие процессов расслоения для нефтепродуктов не характерно, поскольку углеводороды в основном хорошо растворяются друг в друге. Эти процессы больше характерны для смесей углеводородов с плохо растворяющимися в них органическими веществами, особенно при низких температурах. Проблема ухудшения качества при расслоения может стать практически важной при использовании, например, в качестве топлив смесей углеводородов со спиртами и других заменителей. Процессы расслоения характерны также для некоторых специальных жидкостей.

Таким образом, физические процессы могут привести к значительному ухудшению качества нефтепродуктов.

Окисление. Существенно ухудшается качество топлив и масел вследствие процессов окисления. Принципиально эти процессы

можно устранить, если из жидкой и газовой среды нефтепродуктов удалить кислород. Однако при хранении десятков, тысяч тонн нефтепродуктов это, казалось бы, простое решение становится трудновыполнимым. Практически в настоящее время хранение и транспортирование нефтепродуктов осуществляются в среде воздуха. Таким образом, окисление — одна из важнейших причин изменения качества топлив и масел.

Неприятным следствием процессов окисления является образование смол и осадков, ухудшающих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. К сожалению, специальными техническими мероприятиями, применяемыми в настоящее время (уменьшением газовой фазы, понижением температур и др.), можно лишь замедлить процессы окисления, полностью их устранить не удается даже самому высококвалифицированному техническому персоналу при

использовании современного оборудования. Трудно поддаются ограничению и процессы коррозии конструкционных материалов при контакте с нефтепродуктами. Присутствие в них сераоргани-ческих соединений (особенно меркаптанов, сероводорода), кислот (карбоновых, сульфокислот) и воды ускоряет процессы коррозии. Продукты коррозии загрязняют топлива и масла и ухудшают их качество.

Внешние условия

Среди внешних условий наибольшее влияние на изменение качества оказывают температура и ее колебания, время хранения, степень заполнения резервуаров, интенсивность перекачек, запыленность и влажность окружающей атмосферы и характер сообщения с ней нефтепродуктов, контакт с металлами, воздействие света, радиации и микроорганизмов.

Хранение при пониженной температуре с минимальными ее колебаниями наиболее благоприятно для сохранения качества нефтепродуктов. При пониженной температуре испаряемость топлив относительно мала, процессы окисления и коррозии протекают с меньшей скоростью. Поэтому хранение нефтепродуктов в подземных резервуарах наиболее выгодно. Наоборот, хранение в наземных резервуарах, особенно в районах с резкими изменениями температуры в течение суток, приводит к значительному изменению качества топлив и масел. Резкое изменение температуры вызывает более интенсивное и глубокое «дыхание» резервуаров, в результате легкие фракции топлив теряются, а в резервуары поступает воздух, что приводит при большой его запыленности и влажности к интенсивному загрязнению и обводнению нефтепродуктов.

Хранение нефтепродуктов является одной из основных и наиболее длительных операций на складах и нефтебазах. Перекачка топлив и масел в транспортные средства и резервуары нефтебаз и выдача из них занимают относительно небольшое время, в течение которого нефтепродукты хотя и энергично контактируют с воздухом, свойств сразу существенно не изменяют. Однако перекачки топлив и масел могут в дальнейшем отрицательно влиять на их качество при хранении и применении. Например, индукционный период малостабильных бензинов в результате одной перекачки может уменьшаться на 20—25 %. Известен случай [23], когда после трех перекачек стабильного автомобильного бензина его индукционный период снизился с 870 до 230 мин. Интенсивное насыщение топлив и масел воздухом во время перекачек отрицательно влияет на их стабильность при последующем хранении. Неблагоприятно отражается на качестве нефтепродуктов и их хранение при большом соотношении паровой и жидкой фаз. Увеличение объема паровой фазы значительно ускоряет процессы окисления, потери топлив возрастают, и качество ухудшается довольно быстро.

Транспортирование топлив и масел, особенно морским транспортом, может занимать несколько месяцев. При попадании морской воды, механических примесей, воздуха в процессе транспортирования качество топлив и масел может существенно измениться. Ухудшение качества нефтепродуктов может

быть более глубоким в результате воздействия различного электромагнитного излучения.

Ухудшение качества углеводородных топлив и масел может быть значительным при воздействии определенных -микроорганизмов, особенно в условиях повышенных температур и влажности.

Конструктивные факторы

Среди конструктивных факторов наибольшее влияние на изменение качества нефтепродуктов оказывают качество контактирующих металлов и особенно состояние их поверхности; форма и размеры резервуаров; поверхность постоянного контакта жидкой фазы нефтепродуктов с металлом; наличие и совершенство дыхательных клапанов; конструктивные особенности обвязки резервуаров, насосов, фильтров, зачистных устройств, фильтрующих устройств для очистки воздуха, поступающего в резервуары.

На изменение качества нефтепродуктов весьма влияют металлы. Наибольшее влияние оказывают медь, ее. сплавы и соли. Способствует увеличению скорости коррозии и присутствие нескольких металлов, например сталь—алюминий, сталь—медь. В этом случае, особенно в присутствии воды, интенсивно протекают процессы электрохимической коррозии, продукты которой загрязняют топлива и масла.

Большинство технических средств для нефтепродуктов изготовляются из стали марки СтЗ. Чистая поверхность этой стали оказывает меньшее влияние на изменение качества нефтепродуктов, чем окисленная. Особенно велико влияние низших гидратированных окислов железа. В их присутствии процессы окислительной деструкции наименее стабильных компонентов нефтепродуктов протекают наиболее интенсивно.

Оптимальными по конструкции, с точки зрения наименьшего влияния на изменение качества нефтепродуктов, являются шаровые резервуары, заполненные на 90—95 %. В этом случае площадь испарения и отношение поверхности контактирующего металла к объему нефтепродукта минимальны. В нижней части таких резервуаров удобно делать слив и размещать оборудование для удаления нежелательных гетерогенных веществ, скапливающихся на дне резервуара.

Велико влияние конструктивного совершенства вспомогательного оборудования резервуаров на изменение качества нефтепродуктов. Дыхательные клапаны должны быть оборудованы на оптимальные перепады давления. Предотвращение потерь легких фракций нефтепродуктов наиболее эффективно может быть достигнуто обвязкой резервуаров с необходимым числом буферных емкостей.

Технологические коммуникации складов и нефтебаз должны включать необходимые средства очистки нефтепродуктов. Недостаточная очистка ускоряет процессы коагуляции продуктов окисления в смолистые вещества. Конструктивные особенности оборудования для внешней защиты нефтепродуктов от загрязнения должны быть таковы, чтобы как можно полнее предотвратить попадание механических примесей и воды из атмосферы.

Показатели качества нефтепродуктов, наиболее склонныек изменению при длительном хранении

Накопленный долголетний опыт хранения нефтепродуктов позволил определить основные показатели качества, которые наиболее сильно изменяются при хранении и транспортировании. В табл. 18 приведены показатели качества нефтепродуктов и специальных жидкостей, наиболее склонные к изменению в условиях правильного хранения, с соблюдением установленных правил и инструкций. При неправильном хранении в условиях негерметичности, загрязнения механическими примесями и водой число показателей качества, склонных к изменению, увеличивается (табл. 19).

В легких нефтепродуктах наиболее значительно изменяется фракционный состав. Это обусловлено сравнительно низкой температурой начала кипения бензинов и слабым межмолекулярным взаимодействием низкомолекулярных углеводородов. В этилированных бензинах содержание тетраэтилсвинца (ТЭС) меняется гораздо быстрее, чем при герметичном хранении, что обусловлено низкой стабильностью ТЭС и его способностью разлагаться под воздействием кислорода воздуха и других факторов.

Под влиянием процессов окисления в топливах и маслах увеличивается содержание смол, кислотность; период индукции уменьшается. Особенно быстро содержание смолистых веществ увеличивается в топливах и маслах, содержащих непредельные и непредельно-ареновые углеводороды, а также значительное количество гетероорганических соединений. Вначале продукты окисления находятся в виде истинного раствора в углеводородной среде, затем в результате окислительного уплотнения они выпадаютв виде второй фазы. Ускорению образования второй фазы способствуют загрязнение механическими примесями и водой, а также смешение нефтепродуктов, отличающихся друг от друга по химическому составу. Смешение нефтепродуктов аренового основания **с** продуктами алканового основания приводит к значительному росту скорости образования смол и осадков, выпадающих из раствора.

В пластических смазках наиболее сильно изменяются температура каплепадения, содержание воды, пенетрация, что обусловлено изменением под влиянием внешних факторов их состава. Некоторые смазки содержат загустители, которые поглощают влагу. В таких смааках при контакте с атмосферой особенно активно увеличивается содержание воды.

Технические специальные жидкости нефтяного происхождения подвержены в основном тем же изменением, что и нефтепродукты. Их качество ухудшается главным образом вследствие процессов окисления, испарения и загрязнения.

Спиртовые жидкости изменяют качество в основном вследствие поглощения влаги из атмосферы; наряду с этим идут, конечно, и процессы окисления, из-за чего кислотность, например этилового эфира диэтиленгликоля и тетрагидрофурфурилового спирта, возрастает.

Таблица 18.Физико-химические показатели качества нефтепродуктов, наиболее склонные к изменению при длительном хранении

Нефтепродукты	Показатели качества	Среднее значение изменения за год хранения
Авиационный этилированный бензин	Содержание фактических смол и	0,6 мг/100 мл и 0,02 г/кг
Авиационный неэтилированный	ТЭС	0,05 мг/100 мл
бензин	Содержание	
Автомобильный бензин	фактических смол	0,2 мг/100 мл
Топливо для реактивных	То же	В южной климатической
двигателей	»	зоне 0,5-0,9 мг/100 мл 2,6 мг/100 мл; 0,008 мг
Дизельное топливо	Содержание фактических смол;	КОН/100 мл
Смазочные масла, смазки и специальные жидкости	кислотность В пределах установлен-ных сроков хранения изменение показателей качества не превышает точности метода испы-тания или не проис-ходит вовсе	

Таблица 19. Показатели качества нефтепродуктов и специальных жидкостей,наиболее склонные к изменению при неправильном хранении

Продукты	Показатели
Этилированные бензины	Фракционный состав, содержание ТЭС, период стабильности, содер жание смол, кислотность
Неэтилированные бензины	Фракционный состав, содержание смол кислотность
Реактивные топлива	Содержание смол, кислотность, тер моокислительная стабильность
Дизельные топлива	Кислотность, содержание смол
Котельные топлива	Содержание смол
Авиационные, автомобильные, дизельные масла	Кислотность
Турбинные масла	Время деэмульсации,
Пластические смазки	кислотность Пенетрация,
Жидкость «И», жидкость ТГФ	температура каплепаде ни я,

Спирто-глицериновые жидкости, стеол М	синерезис, кислотное число содержание воды Содержание воды, кислотность Содержание спирта, воды, глицерин

Гарантийные сроки хранения

Гарантийные сроки хранения нефтепродуктов установлены соответствующими ГОСТ и ТУ. Однако следует отметить, что не на все топлива, масла и специальные жидкости ГОСТ установлены гарантийные сроки хранения. Нет их, например, на автомобильные бензины, реактивные топлива ТС4, Т-1, Т-2, Т-6, Т-8В, многие масла и специальные жидкости (табл. 5). На основании многолетнего опыта хранения нефтепродуктов установлены оптимальные сроки хранения в различных климатических зонах.

Для нефтепродуктов, быстро изменяющих качество, установлены минимальные сроки хранения. К этим нефтепродуктам относятся в основном бензины, особенно содержащие непредельные углеводороды. Бензины, стабилизированные антиокислителем, а также полученные прямой перегонкой и, следовательно, не содержащие непредельных углеводородов, можно хранить в течение более длительного периода. Сроки хранения бензинов в полузаглубленных резервуарах в средней и северной климатических зонах также увеличены, что объясняется более низкими средними температурами хранения. С уменьшением вместимости резервуаров сроки хранения бензинов уменьшаются. Например, в канистрах автомобильные бензины А-72 и А-76 в южной зоне можно хранить лишь полгода. При дальнейшем хранении происходит значительное ухудшение их качества. Уменьшены сроки хранения технического керосина, некоторых масел и смазок, склонных к расслоению и выделению жидкой фазы.

Т а б л и ц а 20**Сроки хранения нефтепродуктов, годы**

Нефтепродукты	Гарантийный по ГОСТ	Климатические зоны		
		Северная	Средняя	Южная
Авиационные бензины при хранении в:				

наземных резервуарах	2	5	4	3
полузаглубленных и заглубленных резервуарах	-	5,5	4	
подземных хранилищах в отложениях каменной соли	-	5		
ледогрунтовых хранилищах	-	6	-	
автоцистернах, контейнерах, бочках	-	5	4	3
Автомобильные бензины А-72, А-76 при хранении в:				
наземных резервуарах	-	4	3	2
пол у заглубленных и заглубленных резервуарах	-	5	3,5	2,5
подземных хранилищах в отложениях каменной соли,ледогрунтовых хранилищах	-	10		
подземных шахтных хранилищах (неэтилированные бензины)	-	10	-	
автоцистернах, контейнерахи бочках	-	3	2	1
канистрах	-	2	1,5	0,5
Автомобильные бензины АИ-93,АИ-98 при хранении в:				
наземных резервуарах	-	5	4	3
полузаглубленных и заглубленных резервуарах	-	6	5	4
подземных хранилищах в отложениях каменной соли,ледогрунтовых хранилищах	-	12		
подземных шахтных хранилищах (неэтилированные бензины)	-	12	10	
автоцистернах, контейнерах и бочках	-	4	3	2
канистрах	-	3	2	1

Топлива ТС-1, Т-1, Т 2 для реактивных двигателей, тормозная	-		5	4
жидкость ГТЖ-22	-			
Топливо РТ для реактивных двигателей	3	5		
Топлива Т-6, Т-8В (временные сроки)	-	5		
Керосин для технических целей	1	3	2	1
Осветительный керосин КО-30, КО-25, КО-22, КО-20 из сернистых нефтей	-	5		
Дизельное топливо при хранении в:				
наземных .резервуарах, под-земных хранилищах в отло-жениях каменной соли	5	10		
подземных шахтных и ледо-грунтовых хранилищах	5	12		
автоцистернах, контейнерах, бочках, канистрах	5	6		
Моторное топливо для средне-, малооборотных и транспортных дизелей, масла осевые, лейнерная смазка, этиловый спирт	-	6		
Топливо нефтяное (мазут), масла цилиндровые, снарядная смазка	5	6		
Дизельные, автомобильные, авто-тракторные, моторные масла без присадок, масло МТ-16п, тормоз-на я жидкость ГТЖ-22м	-	10		
Дизельные,	-	-		

автомобильные, моторные масла с присадками, для гипоидных передач, МК-8, МС-8, трансмиссионные, для гидромеханических коробок передач и гидроусилителей, авиационное ИПМ-10, консервационное, НГ-203, смазки К-17, РЖ, масло ВНИИ НП 50-1-4Ф, масла для холодильных машин, консталин жировой, смазки АМ, литол,ЦИАТИМ-221, канатная 39у, герметол, защитная, клейкая ЗЗК-3у, насосная, специальные жидкости ПГВ, Т-БОс-3, . ЛЗ-МГ-2, АЖ-12т, АЖ-16, ГЖД-Нс, охлаждающие низкозамерзающие, 12ф, 13фм, РЖС, манометрическая М-1, ТГФ, ТГФ-М, синтетические масла МАС-14-Н и ВНИИ НП-МАС-ЗОНК, вспомогательные вещества ОП-7, ОП-10		
Масла ВНИИ НП-401, ВМ-4, МВП, турбинные, конденсаторные, веретенное	5	5

АУ, для вентиляционных фильтров, вспомогательных пароструйных насосов С-220, МС-6, НГ-204у, парфюмерное, трансформаторные, индустриальные, МЗ-52, часовые МБП-12, МЗП-6, МЦ-3, смазки солидол синтетический, УС, ВНИИ НП-242, ВНИИ НП-246, ГОИ-54, ЦИАТИМ-205, -221, Торсиол-55, ОКБ-122-7, АМС-1, АМС-3				
Масло приборное ВНИИ НП-1-ЧМО	2,5	2,5		
Масло АМГ-10	10 лет для северной и средней зоны, 5 лет для южной	5		
Солидол жировой, графитная смазка УСсА	-	5		
Смазки ВНИИ НП-207, железнодорожная ЛЗ-ЦНИИ, этилцел-лозольв	2	2		
Смазка ВНИИ НП-257, масло ВНИИ НП-403	1	1		
Смазки ЦИАТИМ-203, ПВК, МС-70	5	10		5
Смазка ВНИИ НП-260	2,5	2,5		
Смазка ВНИИ НП-274, индустриальная ИП-1, масло ВНИИ НП-7, смазка № 9	3	3		
Смазка ВНИИ НП-279	5	4		
Смазка ЦИАТИМ-201, СП-3	4	4		
Смазка ЦИАТИМ-202	5	9		5
Смазка ЦИАТИМ-208-	1	5		
Смазка бензиноупорная БУ	1	10	9	5
Смазка ВНИИ НП-263	3	4		
Смазка НК-50	-	3	2,5	2
Смазки 1-13, 1-ЛЗ	-	2	1,5	1

Смазки НП-231, медицинский вазелин	-	3	
Масло МК-8п, МС-8п	-	7	
Масло МН-7,5	3	5	
Масла часовые МН-30, МН-45, МН-60	5,5	5,5	
Масло гидравлическое МГЕ-10А, МГЕ-4А	-	8	
Тормозная жидкость БСК	-	3	2,5
Этиленгликоль концентрированный	-	6	5

Таким образом, изменение качества нефтепродуктов определяется их физико-химическими свойствами и составом, а также условиями хранения, транспортирования и конструктивными особенностями технических средств хранения, транспортирования и перекачки. Влияние условий хранения и свойств нефтепродуктов на изменение их качества рассмотрено в следующих главах.

7.1 Испарение нефтепродуктов

При перекачке, хранении, сливе, наливе, транспортировании и применении нефтепродуктов происходят процессы испарения, которые приводят к количественным потерям и изменению качества нефтепродуктов. Установлено, что со времени производства до непосредственного применения в двигателях топлива в среднем перекачивают из емкости в емкость 10 раз, перевозят различными видами транспорта, хранят на складах и базах. Необходимо также учесть потери из топливной системы машин и летательных аппаратов.

Общее количество потерь нефтепродуктов от испарения достигает 10 %. Это составляет миллионы тонн и наносит большой экономический ущерб народному хозяйству. Потери легких фракций приводят к ухудшению качества топлива, что уменьшает срок службы и надежность работы двигателей.

Нефтепродукты представляют собой сложную смесь углеводородов и гетероорганических соединений с различными физическими свойствами — температурой кипения и давлением насыщенных паров

Меньшую испаряемость имеют реактивные и дизельные топлива, ко изменение качества этих топлив при неправильном хранении может быть существенным в результате потери головных фракций.

Наименьшую испаряемость имеют смазочные масла. Испаряемость масел в условиях хранения ничтожна и уменьшается с увеличением их вязкости. Таким образом, по склонности к испарению и, следовательно, к изменению качества вследствие процессов испарения нефтепродукты располагаются в следующий убывающий ряд: бензины → реактивные топлива —*- дизельные топлива → газотурбинные топлива → котельные топлива → масла для реактивных

двигателей-> автомобильные масла-^ дизельные масла → масла для поршневых авиационных двигателей.

С целью разработки эффективных мер предотвращения изменения качества нефтепродуктов вследствие испарения-целесообразно сначала рассмотреть общие закономерности этих процессов.

Рассмотрим возможные реальные потери нефтепродуктов при хранении и применении и связанное с этим изменение качества. Потери топлив при перекачке, выдаче, хранении, транспортировании и применении происходят при утечках, разливах, а также в результате процессов испарения и загрязнения. Основная часть нефтепродуктов, особенно легких, теряется в результате процессов испарения. При сливе-наливе нефтепродуктов паровоздушная смесь вытесняется из резервуара в окружающую атмосферу и безвозвратно теряется. Потери при этом достигают у бензинов 0,7, у реактивных и дизельных топлив — 0,18 %. Потери от вытеснения паров наливаемым топливом

$$G = (V_1 - V_2)\,\rho_s,$$

где $V_1 - V_2$— вытесняемый объем.

При увеличении температуры топлив потери от испарения возрастают. Например, при перекачке автомобильного бензина в железнодорожную цистерну 60 м^3 потери от испарения составляют в северной, средней и южной зонах соответственно 12, 15 и 20 кг (0,3; 0,4 и 0,5 %). Потери зависят также от других факторов: скорости налива и слива, вместимости резервуара, его формы и т. д. Потери горючего от испарения при правильном хранении связаны с малыми «дыханиями» резервуаров при изменении давления и температуры. Потери от малых «дыханий» через дыхательные клапаны при изменении температуры на 1 °С и давления на 133,3 Па составляют соответственно 0,006—0,01 и 0,002—0,004 кг на 1 м^3 парового пространства резервуаров. Эти значения довольно велики, если учесть, что давление и температура при хранении непрерывно меняются.

С 1 м^2 поверхности топлива в северной, средней и южной зонах испаряется и теряется при малых «дыханиях» соответственно 1,8;2,5 и 3,6 кг автомобильного бензина в месяц. Поэтому с уменьшением поверхности испарения потери будут снижаться. Потери от термического расширения паровоздушной смеси

$$G = (V_1 - V_2)\,\rho_s,$$

$$G = V_u[(T_2 - T_1)/T_2]\rho_s.$$

Потери от термического расширения топлива

$$G = V_т(T_2 - T_1)\gamma\rho_s.$$

Потери от уменьшения атмосферного давления

$$G = V_п[(\rho_1 - \rho_2)/\rho_1]\rho_s.$$

Потери от испарения зависят от степени заполнения резервуара.

Например, годовые потери автомобильного бензина от малых «дыханий» в вертикальном наземном резервуаре в средней климатической зоне составляют при степени заполнения 90, 60 и 20 % соответственно 0,4; 2,3 и 13,9 %.

При испарении легких фракций происходит изменение качества нефтепродуктов; наиболее сильно изменяется качество бензинов. При потере 1,5 % от массы бензина температура начала кипения повышается на 3—4 °С, перегонки 10 % — на 2—3 °С, перегонки 50, 90 % и конца кипения — на 1—2 °С [8].

7.2 Загрязнение нефтепродуктов механическими примесями

Причины и источники загрязнения нефтепродуктов механическими примесями

Со времени получения до применения нефтепродукты многократно перекачиваются, перевозятся различными видами транспорта, иногда длительное время хранятся в различных условиях на складах, базах, автозаправочных станциях (АЗС). При хранении, транспортировании и перекачке нефтепродукты контактируют с внешней средой: воздухом, влагой и техническими средствами (резервуарами, насосами, трубопроводами и др.) — и неизбежно загрязняются. Основные источники и причины загрязнения нефтепродуктов:

— попадание примесей из атмосферы;

— образование нерастворимых продуктов в результате корро зии металлов и разрушения неметаллических материалов;

— образование нерастворимых продуктов в результате окис ления топлив и масел;

— налив нефтепродуктов в плохо зачищенные емкости и перекачка по грязным трубопроводам;

— накопление загрязнений в отстойниках и на дне резервуаров.

В соответствии с этим рассмотрим подробнее процессы загрязнения (образование загрязнений при окислении и коррозии см. в следующих главах).

В атмосфере всегда находится пыль. Она состоит из сухих частиц почвы, поднимас.мых ветром. Запыленность воздуха в разных районах различна и зависит от типа почвы, растительности, температуры, влажности и интенсивности ветров. Большое влияние на запыленность воздуха оказывает движение транспорта по грунтовым дорогам. Движущиеся машины измельчают частицы почвы, которые поднимаются ветром в воздух. С увеличением дисперсности пыли запыленность воздуха возрастает. Особенно велико влияние запыленности воздуха на загрязнение топлив и масел в районе нефтебаз. Максимальное загрязнение наблюдается на базах, грунт которых не защищен растительностью. Грунтовые дороги, расположенные около базы со стороны преимущественного направления дующих ветров, сильно запыляют атмосферу и

увеличивают загрязненность топлив и масел, особенно в дни приема и выдачи. Таким образом, при строительстве подъездных путей и дорог около базы нужно учитывать розу ветров.

Нефтепродукты из атмосферы загрязняются при больших и малых «дыханиях» резервуаров, отборе проб, замерах уровней и др. Количество пыли, поступающей с нефильтрованным воздухом в резервуар при освобождении его при выдаче, может быть значительным (табл. 21). При большой запыленности воздуха "количество пыли, поступающей в крупные резервуары, может достигать десятков ' килограммов. При отсутствии выдачи нефтепродуктов вся поступающая пыль остается в резервуаре: наиболее крупные частицы оседают на дно, а мелкие (менее 1—2 мкм) могут многие месяцы находиться в нефтепродуктах во взвешенном состоянии.

При нагревании нефтепродуктов в резервуарах и при понижении атмосферного давления происходит расширение жидкой фазы и паровоздушной смеси и при определенном перепаде давления паровоздушная смесь выходит в атмосферу! В этом цикле загрязнения нефтепродуктов не происходит. Загрязнение пылью наблюдается при «вдохе» резервуара, когда температура продукта понизится или повысится атмосферное давление. В этом случае загрязненный воздух (если отсутствует фильтрация) поступает внутрь резервуара.

Малые «дыхания» резервуара наблюдаются ежесуточно, если перепады температур или атмосферного давления достигают значений, достаточных для открытия клапанов.

Т а б л и ц а 21Количество пыли (кг), поступающей в резервуары при выдаче нефтепродуктов при различной запыленности воздуха

Запыленность воздуха, кг/м^3	Вместимость резервуара, м^3		Запыленность воздуха, кг/м^3	Вместимост	резервуара, м^a.
	5000	2000		5000	2000
0,00015	0,25	0,10	0,00200	10,00	4,00
0,00010	0,50	0,20	0,00250	12,50	5,00
0,00020	1,00	0,40	0,00300	15,00	6,00
0,00050	2,50	1,00	0,00350	17,50	7,00
0,00075	3,75	1,50	0,00400	20,00	8,00
0,00100	5,00	2,00	0,00500	25,00	10,00
0,00150	7,50	3,00	0,01000	50,00	20,00
0,00175	8,75	3,50			

Загрязнение нефтепродуктов начинается уже на заводах. Оно обусловливается процессами конечной промывки, обработки щелочами или кислотами, степенью фильтрации, компаундирования, содержанием зольных элементов и механических примесей в исходных нефтях. При переработке зольные элементы и другие примеси переходят в товарные нефтепродукты.

Т а б ли ц а 22Характеристиказагрязнений нефтепродуктов в расходных резервуарах нефтеперерабатывающего завода (средние данные)

Показатели	Бензин А-72	Топливо ТС-1	Топливо ДА	Топливо ДС
Содержание загрязнений,кг/т	0,0028	0,0035	0,0041	0,0039
Количество частиц в 1 млтоплива размером, мкм:				
1—2	12 638	8620	14 638	12 242
2—8	624	748	840	542
8—15	241	183	162	340
15—25	80	40	21	43
25—40	7	8	3	5
Зольность, %	60,4	62,3	78,4	54,3
Элементный состав, вес.%:				
углерод	3,81	6,42	5,24	4,40
водород	2,04	3,12	2,91	2,01
сера	0,39	0,42	0,12	0,91
азот	0,21	0,32	0,41	0,32
кислород	49,42	52,38	52,43	48,41
кремний	4,00	3,28	4,08	2,49
железо	28,20	23,40	29,90	26,71
ванадий	0,16	0,21	0,32	0,14
кальций	1,51	2,44	1,02	1,88
магний	0,70	0,62	0,98	1,04
алюминий	0,30	0,52	0,21	0,15
натрий	0,52	1,91	0,42	0,38
цинк	0,91	0,82	0,11	0,72
медь	0,24	0,15	0,02	0,42

Загрязнения из резервуаров нефтеперерабатывающих заводов (табл. 18) характеризуются высокой зольностью, достигающей почти 80 %, относительно малым содержанием углерода, значительным — серы, азота и кислорода, железа. В меньших количествах обнаружены кремний (2—4 %), кальций (1—2,5 %), натрий (до 2 %). Остальные зольные элементы содержатся в количествах менее 1 %. В состав загрязнений входит 10—30 % органических веществ в виде .смолистых продуктов окисления.

Состав загрязнений топлив на нефтеперерабатывающих заводах сильно зависит от состава промывочной воды [47]. При промывке топлив технической водой, в составе которой много минеральных примесей, количество загрязнений

возрастает, их дисперсность уменьшается за счет увеличения количества частиц размером 10— 15 мкм. При промывке топлив конденсатом количество загрязнений уменьшается почти вдвое. При промывке конденсатом из топлива Т-1 удаляются соединения железа, кальция, натрия, алюминия и свинца. После промывки технической водой содержание соединений алюминия, железа, натрия увеличивается. Нефтепродукты значительно загрязняются в процессе производства в результате коррозии заводского оборудования серу- и кислородсодержащими соединениями. В них обнаруживается значительное количество железа.

Загрязненность и зольность мазутов, вырабатываемых из мало сернистых и сернистых нефтей, различна и характеризуется следующими данными:

	Из малосернистых нефтей марка 12	марка 20	Из сернистых нефтей
Содержание загрязнений, %	0,012—0,50	0,004—0,39	0,03—0,14
Зольность, *%*	0,06—0,15	0,032—0,11	0,04—0,10

В крекинг-мазутах по сравнению с прямогонными содержание загрязнений и зольность значительно больше:

	Мазут прямой перегонки	Крекинг-мазут
Содержание загрязнений, %	0,036	0,100
Зольность, %	0,034	0,057

Увеличение загрязнений в крекинг-мазутах объясняется повышенным образованием смолистых веществ, которые играют собирательную роль в формировании загрязнений. Наибольшую загрязненность (2—3 *%)* имеют высоковязкие мазуты. Основными компонентами загрязнений сернистого крекинг-мазута являются соединения,'содержащие кремний, алюминий, кальций, магний, натрий, железо^[40].

После получения и, как правило, непродолжительного хранения на заводах нефтепродукты транспортируются на нефтебазы и к местам потребления. Перевозка осуществляется в основном железнодорожным транспортом, реже — морским и трубопроводным. В процессе перевозки нефтепродукты загрязняются механическими примесями (рис. 12). Количество частиц менее 1 мкм в 1 мл топлива достигает десятков тысяч (табл. 21). С увеличением размеров частиц их относительное содержание в топливе уменьшается. В топливах обнаружены частицы гораздо крупнее 5—20 мкм. В южной климатической зоне загрязненность топлив в железнодорожных цистернах возрастает и в топливах обнаруживаются частицы большего размера, чем- в средней и северной зонах.

Загрязнения характеризуются высокой зольностью, значительным содержанием железа, кремния, в отдельных случаях натрия,

Загрязнение нефтепродуктов продолжается при хранении на нефтебазах (рис. 12). Загрязненность нефтепродуктов лежит в пределах от 0,003 до 1 кг/м^3 (табл. 23). Минимальную загрязненность имеют авиационные топлива, максимальную из исследованных — мазуты.

Велика загрязненность мазутов. В среднем она равна 0,5— 1,5 кг/т, но в

отдельных случаях может быть, как указывалось, в 3—7 раз больше. Меньшая загрязненность авиационных топлив объясняется более тщательной их фильтрацией. Для всех загрязнений характерно убывающее количество частиц с увеличением их ' размера. Максимальное количество (в измеренном интервале) приходится на долю частиц размером 1—3 мкм. В авиационных топливах количество таких частиц лежит в пределах (3,5-=-—=—10) - 10^9 шт/м^3. Количество таких частиц в автомобильных бензинах и дизельных топливах гораздо больше и достигает (2-f-Ч-4)-10^{10} шт/м^3; еще больше их в мазутах — около 5-10" шт/м^3, а в отдельных случаях до 1,5-10^{12} шт/м^3. Количество частиц более крупного размера значительно меньше.

Предотвращение загрязнения нефтепродуктов

Нефтепродукты загрязняются в результате попадания пыли и грязи из атмосферы, плохой зачистки емкостей и других технических средств, в результате процессов коррозии и окисления. Следовательно, загрязнение топлив и масел можно уменьшить ограничением или устранением этих процессов. Для предотвращения загрязнения нефтепродуктов из атмосферы их прием, выдачу, перекачку необходимо вести таким образом, чтобы в резервуары попадал воздух, лишенный этих примесей. Больше всего воздуха попадает в резервуар, из которого выдается продукт. Наиболее часто это происходит при перекачке из железнодорожных и автоцистерн, танкеров и резервуаров. При полном освобождении емкости в нее входит объем воздуха, равный объему резервуара. Пыль с воздухом почти вся попадает в резервуар, частично уносится (около 80 *%)* с выдаваемым продуктом, а частично (околб 20 %) оседает на дно резервуара. Средняя высота донных отложений за год в резервуарах вместимостью 5000 м^3 составляет 0,5—0,8 м.

Особое внимание необходимо уделять предотвращению загрязнения нефтепродуктов при транспортировании танкерами, Минеральные загрязнения могут легко попасть в нефтепродукты с водой, особенно морской, солевая насыщенность которой достигает нескольких килограммов на 1 м^3.

Большое значение для предотвращения загрязнения нефтепродуктов имеет своевременная зачистка резервуаров, трубопроводов, цистерн, танкеров и других технических средств, поскольку она значительно повышает чистоту хранимых нефтепродуктов. Порядок зачистки резервуаров определен соответствующими инструкциями и руководствами. Резервуары зачищают в порядке планового обслуживания, а также при подготовке к ремонту и консервации, подготовке к заполнению нефтепродуктом более высокого сорта по сравнению с ранее хранившимся, после полного освобождения при наличии в них загрязненных остатков или продуктов коррозии. Работы по зачистке резервуаров выполняются бригадой из трех человек: оператора, шофера-моториста, кочегара-слесаря. К работам по зачистке резервуаров допускаются лица, сдавшие зачеты по правилам техники безопасности.

При хранении нефти и тяжелых нефтепродуктов иногда применяют специальные методы, предотвращающие выпадение отложений на дно резервуара. Один из методов заключается в механическом перемешивании. Перемешивание

осуществляют обычно пропеллерными, турбинными, винтовыми мешалками. Иногда, особенно за рубежом, применяют мешалки специальных типов. В процессе работы мешалки создается вихревой поток, взмучивающий накопившийся осадок. После длительной работы осадок распределяется равномерно по всему продукту, а затем удаляется вместе с ним. Для предотвращения образования осадков применяют и специальные размывочные машины, с помощью которых в процессе подачи размывается осадок на дне резервуаров. Для предотвращения выпадения на дно резервуаров осадков, парафина и смолистых веществ применяют специальные присадки, которые не позволяют коагулировать мелким частицам в более крупные. Но эти методы не решают принципиальной задачи предотвращения загрязнения нефтепродуктов. Присутствующие в нефти и тяжелых нефтепродуктах загрязнения остаются в их составе и следуют дальше по пути применения. Бесспорно, одними из самых эффективных физических методов предотвращения накопления загрязнений в нефтепродуктах являются фильтрация, центрифугирование и предварительный отстой. Химические методы предотвращения загрязнения нефтепродуктов сводятся к введению антиокислительных и антикоррозионных присадок, а также к подбору соответствующего химического состава .топлив и масел.

7.3 ОБРАЗОВАНИЕ СМОЛ И ОСАДКОВ

При хранении, транспортировании и применении нефтепродуктов под воздействием кислорода воздуха протекают процессы окисления, причем они усиливаются в присутствии каталитически
активных металлов, их окислов, различных инородных примесей. Следствием процессов окисления является образование высокомолекулярных веществ — смол и осадков, которые после превышения определенных концентраций ухудшают эксплуатационные свойства топлив^и масел. На образование смол и осадков влияют химический состав нефтепродуктов и внешние условия: температура, давление, состав атмосферы, контакт с металлами и др. Чтобы лучше представить механизм образования смол и осадков, целесообразно вначале кратко рассмотреть химический состав нефтепродуктов.

Химический состав нефтепродуктов

Нефтепродукты состоят из двух неравных групп — углеводородов и гетероорганических соединений. Первые представлены алканами, цикланами, непредельными, аренами, а вторые — сернистыми, азотистыми, кислородными и металлоорганическими соединениями. В состав гетероорганических соединений входят также вещества, содержащие одновременно серу, азот, кислород и в меньшей степени металлы.

Для нефтепродуктов характерны некоторые общие закономерности в распределении углеводородов. С увеличением температуры кипения молекулярная масса углеводородов, естественно, увеличивается, структура углеводородов усложняется. В более высококипящих фракциях содержится больше полициклических цикланов и аренов. При переходе от бензинов к реактивным и дизельным топливам количество алканов нормального строения

уменьшается, а структура изоалканов становится более разнообразной. Непредельные углеводороды в прямогонных дистиллятах и остатках от перегонки нефти содержатся в весьма небольших количествах. Относительно много непредельных в бензинах, некоторых дизельных топливах и мазутах, получаемых термическим, каталитическим крекингом и другими деструктивными методами, а также компаундированием прямогонных дистиллятов с продуктами деструктивной переработки. Реактивные и прямогонные дизельные топлива и мазуты непредельных углеводородов практически не содержат. Мало непредельных и в большинстве масел.

Количество гетероорганических соединений с увеличением температуры выкипания фракций увеличивается от десятых долей процента в бензинах до десятков процентов в мазутах и тяжелых маслах. Распределение между группами углеводородов и гетероорганических соединений зависит также от типа исходных нефтей и способа получения нефтепродуктов. Рассмотрим подробнее химический состав основных нефтепродуктов.

В бензинах термического крекинга и коксования содержание непредельных углеводородов составляет 30—54, ароматических и нафтеновых углеводородов б—43, алканов 35—50, непредельно-ароматических — 3 %. В бензинах каталитического крекинга непредельных углеводородов значительно меньше (табл. 23).

Т а б л и ц а 23.Углеводородный состав (%) автомобильных бензинов (средние данные)

Бензин	Арены	Нафтены	Алканы	Непредельные
Каталитического риформинга	43	8	48	1
Прямогонный из сернистых нефтей	7	24	68	0
Прямогонный из бакинских нефтей	10	61	29	0
Алкилбензин	0		100	0
Термического крекинга	11	15	29	45
Каталитического крекинга	33	20	36	11
Парофазного крекинга газойля	16	25	10	49
Замедленного коксования гудрона	10		38	42
Термического риформинга	10	18	54	18
Каталитической полимеризации	-	75	-	24

Содержание диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями в бензинах термического и каталитического крекинга составляет 1,7—3,1 %.

В реактивных топливах Т-2, ТС-1, Т-1, РТ содержание аренов составляет не более 20 и обычно лежит в пределах 15—17 % (табл. 28). При глубоком гидрировании содержание аренов уменьшается; например, в топливе Т-6 оно составляет не более 10 % (из восточных нефтей не более

16 %). В перспективных топливах содержание аренов должно быть снижено и не превышать 3— 5 % при достаточных сырьевых ресурсах. При ограниченных ресурсах количество аренов в топливах вряд ли будет уменьшено, и необходимо искать конструктивные пути создания двигателей и топливных систем, работающих на топливах с увеличенным содержанием аренов. Основная часть аренов в ТС-1, Т-2 и РТ представлена гомологами бензола. В топливе Т-1 количествоалкилпроизводных бензола составляет около 10, а бициклических углеводородов ~7 %. Среди аренов имеются нафтен о-ароматические структуры, количество которых возрастает с увеличением температуры кипения топливных фракций. Минимальное количество аренов, естественно, содержится в гидрированном перспективном топливе ГФ.

Т а б л и ц а 24Углеводородный состав (%) реактивных топлив(средние данные)

Топливо	Алканы	Цикланы	Арены
Т-2	55	30	15
ТС-1	49	35	16
Т-1	23	60	17
РТ	35	50	15
Т-6	40	52	8
Т-8	42	40	18.
ГФ *	8	87,5	4,5

*Топливо ГФ — гидрированная фракция с пределами кипения 197 — 270 °С

В состав аренов входит 1,6 моноциклических и 2,9 % конденсированных структур. Цикланновые углеводороды представлены в основном гомологами циклогексана и декалина, количество которых максимально в перспективном топливе и минимально в ТС-1. В топливе Т-1 и РТ количество цикланновых углеводородов составляет 50—60 %. Основная часть нафтеновых углеводородов (на 90—94 %) состоит из алкилпроизводных циклогексана. Производные декалина содержатся в количествах 2—6 %. Алкановые углеводороды, присутствующие в топливах, состоят из нормальных и разветвленных структур. Количество алкановых углеводородов в топливах ТС-1 достигает 55 %, причем на долю соединений с нормальной цепью приходится 30 %. В топливе Т-1 алкановых углеводородов значительно меньше (15—20 %); на долю нормальных структур приходится лишь 5—6 %. Меньше всего алкановых углеводородов в перспективном топливе (~10 %); основная часть представлена изоалкановыми углеводородами.

В дизельных топливах, полученных методами каталитического крекинга, содержится до 7 % непредельных, 25—53 % ароматических, 28—53 % алкановых, 6—15 % цикланновых углеводородов. В некоторых образцах,

полученных методом гидрогенизации буроугольной смолы и термического крекинга, содержание непредельных достигает 42 %.

В реактивных маслах содержание циклано-алкановых углеводородов еще больше и достигает 80 %. Содержание ароматических углеводородов не превышает 36 %. В маслах, полученных из восточных сернистых нефтей, 60—70 % аренов представлены гомологами бензола и нафталина.

Содержание гетероорганических соединений в нефтепродуктах различно и колеблется в широких пределах. Свежеполученные гидроочищенные и гидрированные продукты практически не содержат гетероорганических соединений. В остальных топливах и маслах присутствуют сера-, азото-, кислород-, металлооргани-ческие соединения и смолистые вещества.

Содержание сернистых и азотистых соединений при хранении увеличиваться не может. В отличие от этого кислородные соединения не только переходят из нефти при переработке в виде кислот, спиртов, карбонильных соединений и эфиров, но и образуются в топливах и маслах при хранении.

Фракции сернистых нефтей содержат в 20—30 раз меньше кислот и в целом кислородных соединений по сравнению с фракциями несернистых нефтей. Количество кислот увеличивается с увеличением температуры кипения фракций. Например, в керосиновых фракциях содержится до 1 % кислот, а в газойлевых — до 1,6 %.

При хранении авиационных и автомобильных этилированных бензинов довольно часто наблюдается их помутнение и образование на дне резервуаров белых или желтых осадков. Образование этих осадков связано с разложением ТЭС и окислением малостабильных компонентов бензина. Основными компонентами осадков авиационных, бензинов являются продукты разложения ТЭС. Процессы образования осадков интенсифицируются при повышении температуры,

.

Смолистые вещества, образующиеся при хранении неэтилированных бензинов, являются продуктами глубокого окислительного уплотнения..

На скорость образования смолистых веществ большое влияние оказывают вода, металлы, свет. Среди металлов наибольшее смолообразование вызывают медь и ее сплавы. Однако в процессе хранения большие массы топлива с медью и с ее сплавами практически не контактируют. Нефтепродукты хранятся обычно в резервуарах из низкокачественных сталей, которые по сравнению со сплавами меди оказывают меньшее влияние на об-
азование смолистых веществ. Однако в присутствии воды стальные резервуары подвергаются интенсивной коррозии. Окислы и гидраты окислов железа значительно ускоряют образование смол и осадков.

Смолистые вещества, содержащиеся в автомобильных .и авиационных бензинах сверх определенных пределов, значительно ухудшают их качество и понижают надежность работы двигателей. Отлагаясь во впускных трубопроводах и на клапанах, они приводят к уменьшению мощности и экономичности двигателей, а иногда и к аварийной их.остановке. С увеличением количества смолистых веществ повышается

нагарообразование в камерах двигателей, хотя и менее значительно, чем рост отложений во впускной системе.

Количество отложений в двигателях и срок их эксплуатации до появления неисправностей прямо пропорциональны содержанию смолистых веществ в бензинах (табл. 43). При увеличении содержания фактических смол в бензине с 10 до 20 мг количество отложений во впускном трубопроводе также возрастает примерно в 2 раза. Наибольшее количество отложений образуется при 50— 100 °С. На количество отложений в двигателях влияют не только ' фактически содержащиеся в бензинах смолы, но и непредельные углеводороды, которые образуют смолистые вещества в процессе испарения бензина во впускных трубопроводах:

Смолистые вещества значительно ухудшают качество котельных топлив. Понижение стабильности, нарушение процесса горения, образование эмульсий с водой связано с присутствием смолистых веществ в мазутах. Топлива с высоким содержанием смо листых веществ при хранении образуют осадки, выпадающие на дно резервуаров. Выпавшие осадки уменьшают полезную емкость складов и судов, ухудшают эффективность подогревателей, забивают топливные фильтры и мазутопроводы. Смолистые вещества значительно ухудшают топочный процесс. На соплах форсунок образуется нагар, который ухудшает качество распыла, изменяет структуру факела. Каналы сердечника зачастую забиваются вплоть до полного прекращения подачи мазута. При горении котельных топлив с повышенным содержанием смол наблюдается интенсивнее образование искр.

При увеличении содержания смолистых веществ сверх оптимальных количеств в смазочных маслах их устойчивость к окислению уменьшается; масла темнеют, в них интенсивно накапливаются осадки, засоряющие масляные фильтры и масляную систему двигателей (табл. 44). Вязкость масел увеличивается, их низкотемпературные свойства ухудшаются. Из-за повышенной вязкости доступ масла к некоторым трущимся деталям затрудняется.

Образующиеся при хранении смолистые вещества значительно ухудшают качество промышленных масел, в частности индустриальных, изоляционных. Смолы, например, существенно повышают диэлектрические потери в изоляционных маслах. После дальней щего окисления смолистые вещества выпадают в осадок, состоящий в основном из асфальтенов и оксикислот, мельчайшие частицы которого образуют коллоидный раствор и тем самым повышают проводимость масел.

7.4. Процессы коррозии

Коррозию можно определить как процесс разрушения металлов внешней средой, в нашем случае нефтепродуктами и кислородом в присутствии воды. Продукты коррозии обычно нерастворимы в нефтепродуктах, их загрязняют, катализируют процессы окисления и, таким образом, ухудшают качество нефтепродуктов. Кроме того, в результате коррозии разрушаются технические средства хранения, транспортирования и перекачки, что причиняет значительный материальный ущерб.

В нефтепродуктах присутствуют коррозионно-активные вещества — органические кислоты, меркаптаны, сера и сероводород, перешедшие из нефти и образовавшиеся при переработке. Органические кислоты образуются также при хранении нефтепродуктов в результате процессов окисления. Сульфиды, дисульфиды, полисульфиды, тиофены, а также другие более сложные сераорганические соединения без связей S—H пассивны к основным конструкционным материалам, однако они при хранении могут окисляться с образованием сульфоокисей, сульфонов, сульфино-вых и сульфоновых кислот, а иногда серной, сернистой кислот и сероводорода, которые чрезвычайно коррозионно-активны. Среди азотистых опасны в коррозионном отношении лишь соединения основного характера, и то только к алюминию и его сплавам. Коррозионное действие гетероорганических соединений значительно усиливается в присутствии воды.

На кинетику, скорость и механизм электрохимической коррозии влияют свойства металла, нефтепродуктов, а также температура, время, давление, скорость движения среды, присутствие замедлителей коррозии. В атмосфере воздуха, воды и нефтепродуктов, содержащих коррозионно-активные компоненты, большинство металлов неустойчиво, в том числе железо ,и медь, являющиеся основными компонентами конструкционных материалов технических средств складов и нефтебаз.

На интенсивность коррозии влияет скорость движения нефтепродукта, это влияние становится особенно ощутимым в присутствии воды. С повышением температуры увеличивается скорость диффузии, изменяется перенапряжение электродных процессов, характер пассивирующего слоя, растворимость деполяризатора и вторичных продуктов коррозии.

Коррозионная активность нефтепродуктов существенно возрастает в присутствии микроорганизмов. Коррозия металлов, особенно на основе алюминия, сопровождается образованием осадков, состоящих из воды, смолистых веществ, бактерий и продуктов их жизнедеятельности. Иногда наблюдается сквозная коррозия. В присутствии окиси железа коррозия еще более увеличивается, поскольку окись железа в присутствии воды благоприятствует деятельности бактерий.

Методы уменьшения коррозионной активностинефтепродуктов

Уменьшение коррозионной активности нефтепродуктов может быть достигнуто удалением из топлив коррозионно-агрессивных веществ, применением присадок и специальными мероприятиями противокоррозионной защиты.

Очистка нефтепродуктов. Органические кислоты, сероводород и меркаптаны извлекают из нефтепродуктов щелочной очисткой. Эти вещества реагируют со щелочью, образуют соли, растворимые в воде и легко удаляющиеся с ней. При щелочной очистке из-за гидролиза невозможно достигнуть полного удаления меркаптанов и органических кислот. Чем больше молекулярная масса органических кислот или меркаптанов, тем труднее они извлекаются из топлива. При щелочной очистке из нефтяного топлива можно

извлечь 97,1 % этилмеркаптанов и только 33 % изоамилмеркап-танов. При сернокислотной очистке удаляются частично сернистые соединения, органические кислоты и асфальто-смолистые вещества. Сернистые соединения или непосредственно растворяются в серной кислоте, или образуют в ней растворимые соединения. Сероводород окисляется серной кислотой до серы с образованием сернистого ангидрида и воды. Меркаптаны с серной кислотой образуют дисульфиды, сернистый ангидрид и воду. Тиофен и его гомологи образуют хорошо растворимую в серной кислоте тиофен-сульфокислоту. Сульфиды, дисульфиды и тиофаны не реагируют с серной кислотой, но растворяются в ней и поэтому частично извлекаются из нефтепродуктов при сернокислотной очистке.

Сернистые соединения можно удалять из топлив при помощи селективных растворителей и твердыми адсорбентами. При очистке необходимо учитывать, что во время удаления неразрушенных сернистых соединений различными реагентами (серной кислотой, селективными растворителями, адсорбентами и т. п.) происходят большие потери углеводородной части нефтепродуктов. Наиболее эффективный метод очистки топлив от сернистых соединений — каталитическое гидрирование. При гидроочистке сернистые соединения разрушаются водородом в присутствии катализатора с образованием углеводородов и сероводорода. Большая часть сероводорода удаляется из топлива при перегонке, а остатки его — после щелочной (этаноламинной или фенолятной) очистки. При гидроочистке удаляются кислородные и азотистые соединения. При этом образуются углеводороды, вода и аммиак.

Применение присадок. В качестве присадок, уменьшающих коррозионное разрушение металлов нефтепродуктами, применяются "вещества, способные образовывать на поверхности металла
защитную пленку, или вещества, реагирующие с коррозионно-активными компонентами нефтепродуктов и нейтрализующие их. Коррозионные свойства углеводородных топлив могут быть снижены добавкой антиокислительных присадок, замедляющих окисление углеводородов топлив и тормозящих окисление и процессы образования коррозионно-агрессивных веществ в топливах и маслах.

При перевозке водным транспортом для уменьшения коррозии танкеров в топлива добавляются и другие ингибиторы ржавления, например соли некоторых нафтеновых кислот, эфиры пентаэритритового спирта, оксибензофенон и т. д. Для снижения коррозии при попадании в топлива морской воды применяют добавки смеси алкилмеркаптоуксусной кислоты с кислыми эфирами монолаурилфосфорной или диоктилфосфорной кислоты. Очень часто в качестве ингибиторов ржавления используются аммоний-сульфанаты и органические фосфорные соединения.

Защита стальных резервуаров. Для уменьшения коррозии внутренней поверхности крыши и стенок резервуаров в газовой фазе используют коррозионно-стойкие металлы и сплавы, а также металлические, неметаллические защитные покрытия.

Эффективным средством защиты резервуаров от коррозии является

применение комбинированных покрытий: днище и нижний пояс защищают бетонным покрытием, а крышу и верхний пояс — перхлорвиниловыми эмалями.

7.5 ОБВОДНЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

При хранении,транспортировании, перекачке, заправке и применении нефтепродукты соприкасаются с воздухом, который всегда содержит влагу. Поэтому происходит обводнение топлив и масел, в результате которого их качество ухудшается.

Растворимость воды в нефтепродуктах невелика и зависит от химического состава и внешних условий. Меньше всего воды растворяется в алкановых углеводородах (табл. 52), больше всего — в аренах. С повышением молекулярной массы углеводородов растворимость воды уменьшается, что наиболее сильно выражено также у апенов.

Больше всего растворяется воды в бензинах. В реактивных топ-ливах растворимость воды меньше, и еще меньше она в дизельных, тяжелых котельных топливах и маслах.

Кроме растворенной воды в топливах и маслах может присутствовать вода в виде эмульсий и в свободном состоянии. Свободная вода обычно находится на дне резервуара и является источником образования эмульсий. Она обусловливает также полное насыщение нефтепродуктов растворимой водой. В легких топливах водно-топливные эмульсии обычно нестойки. Весьма стойкие эмульсииобразуются, когда плотности нефтепродукта и воды близки, например в системе мазут—вода.

После получения на заводах нефтепродукты содержат незначительное количество воды.

Изменение качества нефтепродуктов при обводнении

Вода в нефтепродуктах существенно ухудшает их качество. Степень ухудшения эксплуатационных свойств зависит от агрегатного состояния воды в топливах и маслах. В присутствии воды повышаются вязкость, температуры помутнения и кристаллизации. Это ухудшает прокачиваемость и фильтруемость топлив и масел при отрицательных температурах. Вода ухудшает распыли-вание, испарение и горение, снижает теплоту сгорания топлива и кпд двигателей. В присутствии воды значительно усиливаются процессы коррозии, увеличивается склонность к накоплению загрязнений, поскольку «собирательная» роль воды хорошо известна. Вода существенно уменьшает смазывающие свойства топлив и масел.

На судах морского флота и на железнодорожном транспорте обводненность нефтепродуктов приводит к уменьшению грузоподъемности транспортных средств. Дальность плавания судов уменьшается. Известны случаи разрыва междудонных цистерн в судах при разогреве обводненных мазутов из-за бурного вскипания. Вода значительно ухудшает эксплуатационные свойства смазочных масел — стабильность, коррозионную активность, смазывающую способность и др.

Низкотемпературные свойства. При понижении температуры параметры

ассоциатов растворенной воды изменяются, ее взаимодействие с нефтепродуктами ослабевает. В результате вода выпадает в виде микрокапель и при отрицательной температуре превращается в лед после некоторого переохлаждения.

Сухие углеводороды и топлива имеют более низкие температуры кристаллизации и начала кристаллизации, которые практически совпадают (табл. 59). В присутствии воды различие между температурами начала кристаллизации и замерзания становится заметным и достигает у алканов и цикланов 0,8, у аренов 6 °С. В топливах ТС-1 и Т-1 это различие составляет соответственно 1,1 и 2,5 °С. Таким образом, с увеличением содержания воды разница между температурами начала кристаллизации и замерзания возрастает, что хорошо видно на примере аренов, имеющих высокую гигроскопичность.

Температура помутнения в сухих углеводородах не замечена. Не замечена она и во влажных цикланах и алканах.

Основные методы предотвращенияобводнения нефтепродуктов и улучшенияих низкотемпературных свойств

Вода в процессе хранения, транспортирования, перекачки, заправки и применения попадает в нефтепродукты из атмосферы и в результате их окисления. Поэтому наиболее радикальнымпутем предотвращения обводнения нефтепродуктов является полная их изоляция от внешней среды и дегазация жидкой фазы. Если нефтепродукты в процессе хранения и применения будут находиться в инертной сухой среде, то обводнения не произойдет. Будут отсутствовать и процессы окисления. Однако на практике изолировать нефтепродукты при хранении и применении очень трудно и герметичное хранение в инертной среде применяется лишь в редких специальных случаях. Обсуждается вопрос о дегазации и применении реактивного топлива в среде азота.

Эффективным может оказаться метод, при котором воздух, поступающий в резервуар, осушается. Для этой цели перед клапаном на резервуарах ставят осушители воздуха. В качестве простейших осушителей можно использовать цилиндрические сосуды, наполненные веществами, интенсивно поглощающими влагу. Основная масса топлив и масел в настоящее время хранится в условиях контакта с внешней атмосферой. При этом вода в них накапливается скрытно. В определенных условиях нефтепродукты насыщаются водой до предела, а затем при похолодании вода выпадает в виде капель, собирающихся в нижнем слое в качестве водяной подушки. Повторяясь, этот процесс ведет к накоплению воды. Кроме предотвращения обводнения нефтепродуктов путем устранения контакта с влажным воздухом известны методы улучшения низкотемпературных и антиобледенительных свойств введением присадок.

Присадки позволяют повысить растворимость воды в нефтепродуктах за счет образования гомогенной тройной системы нефтепродукт—присадка—вода. В результате вода не выпадает из нефтепродуктов при низких температурах. Этим достигается необходимый положительный эффект, поскольку с эксплуатационной точки зрения опасна не растворенная, а выпадающая из топлив и масел вода. Присадки, предотвращающие выделение воды при низких температурах, применяются в настоящее время к авиационным топливам. В качестве таких присадок исследована большая группа соединений. Эффективными и пригодными

для промышленного применения оказались моноэтиловый эфир этиленгликоля (этил-целлозольв, жидкость «И»), монометиловый эфир этиленгликоля (метилцеллозольв) и тетрагидрофурфуриловый спирт. Добавление 0,1—0,3 % этилцеллозольва предотвращает выделение воды из топлив при низких температурах. В присутствии присадки и при увеличении ее концентрации с 0,1 до 0,3 % скорость растворения кристаллов льда в топливе значительно увеличивается

Противообледенительные присадки применяют к бензинам с целью предотвращения обледенения карбюратора. Максимальное обледенение происходит при 100 %-ной влажности и 4,5 °С. В качестве присадок применяют спирты, гликоли, амиды, амины, аммонитные фосфаты и др. Механизм действия присадок заключается в образовании с водой низкозамерзающих смесей или защитных пленок на поверхности кристаллов льда.

Таким образом, мероприятиями, ограничивающими поглощение воды нефтепродуктами, а также применением присадок можно предотвратить ухудшение их качества. В тех случаях, когда это не удается, применяют соответствующие методы удаления воды из топлив и масел.

ГЛАВА 8. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

8.1 Отстаивание

Отстаивание — наиболее простой способ восстановления качества нефтепродуктов. Отстаиванием можно удалить из топлив и масел значительную часть механических примесей и воды. Эффективность процесса увеличивается с ростом различия в плотности загрязнений и нефтепродуктов, а также размеров частиц загрязнений. Отстаивание предшествует, как правило, фильтрации, но может быть и самостоятельным процессом восстановления качества нефтепродуктов.

Для восстановления качества нефтепродуктов, отстаиванием применяют отстойники периодического и непрерывного действии. Наиболее рациональной конструкцией отстойников периодического действия являются вертикальные цилиндрические резервуары с коническим дном, которые удобны тем, что осевшие загрязнения концентрируются в конусе, откуда легко удаляются через спускной кран. Для вязких тяжелых продуктов отстойники оборудуют паровыми змеевиками или электрообогревателями.

На рис. 38 показаны цилиндрические отстойники различного типа. По мере отстаивания через нижний сливной кран из отстойников удаляют загрязнения, а отстоявшийся продукт сливают. Тяжелые продукты заливают в отстойник и подогревают до 80— 90 °С. Отстой ведут при выключенных подогревателях, поскольку включенные подогреватели вызывают конвекционные потоки в жидкостях и затрудняют отстой. Масла обычно отстаивают в течение 24—28 ч. Известны и другие типы отстойников, принцип действия которых ясен из рис. 39.

В качестве отстойных резервуаров периодического действия часто применяют обычные резервуары. В этом случае отстоявшийся продукт забирают из верхних слоев с помощью плавающих устройств. Для отстоя тяжелых нефтепродуктов такие резервуары часто оборудуют подогревательными устройствами. Большую производительность имеют отстойники непрерывного действия, которые могут быть горизонтальными и вертикальными.

Для более эффективного удаления загрязнений днища отстойников делают коническими. Несколько таких конических поверхностей, расположенных параллельно, увеличивают эффективность отстаивания (рис. 40).

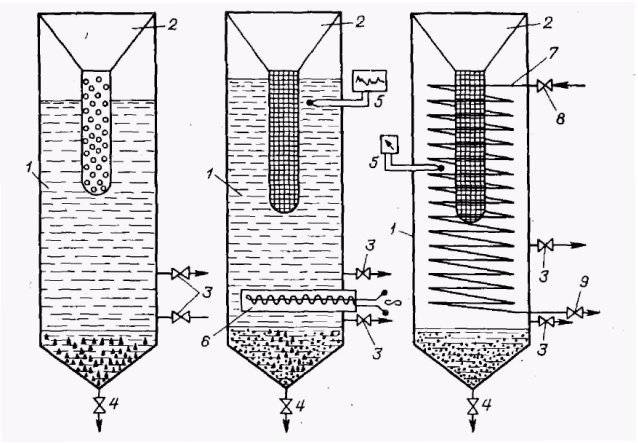
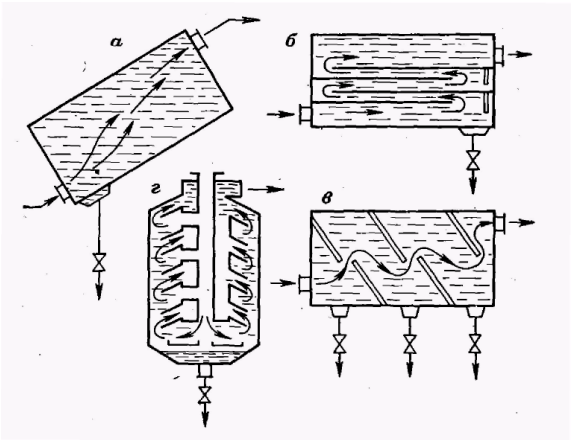


Рис. 38. Отстойники периодического действия.
/ — корпус отстойника; *2* — воронка с сеткой; *3* — кран для слива отстоявшегося масла; *4* — кран для удаления отстоя; 5 — датчик температуры; *6* — злектроо'югрев;
7 — паровой змеевик; *8, 9* — паровые краны.



Рис, 39. Отстойники полунепрерывного действия.
а — горизонтальный; *б* — с промежуточными ярусами; а — с наклонными перегородками; *г* — вертикальный с коническими тарелками.

Отстаиванием из топлив можно удалить частицы размером более 2—5 мкм. В маслах и мазутах частицы такого размера оседают очень медленно, настолько медленно, что удалить их путем отстаивания практически не удается. Отстаиванием достаточно эффективно из масел и мазутов можно удалить частицы размером 50—100 мкм. Таким образом, с увеличением вязкости нижний предел (по размерам) удаляемых частиц увеличивается.

Скорость осаждения частиц естественных загрязнений сильно зависит от свойств топлив и размеров частиц (рис. 43). Частицы размером 30—40 мкм оседают довольно быстро. В бензине А-72 они оседают полностью почти за 1 ч, в топливе ТС-1 — через 1,5— 2,5 ч и в топливе ДЛ — через 8 ч. Частицы меньшего размера оседают со значительно меньшей скоростью

Отстаивание загрязнений из смазочных масел и мазутов оказывается эффективным только при 70—90 °С. Повышение температуры выше 90 °С не приводит к существенному увеличению скорости осаждения частиц, что объясняется незначительным изменением вязкости при температуре выше 90 ^{Q}С. При нагреве выше 100 °С возможно вскипание воды, находящейся в масле. Этот процесс будет препятствовать осаждению частиц. Поэтому оптимальной температурой нагрева масла следует считать 70—90 °С Эффективность отстаивания масла при 80 °С приведена в работе

Наиболее эффективно вода удаляется из топлив с помощью отстойников тарельчатого типа. С уменьшением вязкости топлив эффективность отстаивания воды увеличивается. Уменьшение производительности отстойника также способствует увеличению эффективности отстаивания (табл. 25). Из тяжелых вязких топлив с помощью тарельчатых отстойников эффективно удалить воду не удается. Очень трудно удаляется мелкодиспергированная вода из топлив и мазутов.

Таблица 25 Эффективность отстаивания воды (%) из топлив* в отстойнике тарельчатого типа

Пропускная способность, $м^3$/мин	ТС-1	РТ	ДЗ
0,05	0,0050	0,0053	0,0071
0,10	0,0053	0,0062	0,0078
0,15	0,0060	0,0072	0,0082
0,20	0,0065	0,0088	0,0099
0,25	0,0076	0,0096	0,0135

перевозки водным транспортом, в процессе которой они дополнительно обводняются, представляет собой в настоящее время сложную техническую проблему. Из-за малого различия в плотностях воды и мазута и из-за его высокой вязкости вода отстаивается очень медленно и не полностью. В мазутах с плотностью больше единицы вода может скапливаться в верхнем слое. Для увеличения эффективности отстаивания мазут и смазочные масла нагревают в специальных отстойниках с подогревателями.

Основными методами повышения интенсивности отстаивания загрязнений из нефтепродуктов являются: а) выбор оптимальной температуры и проведение отстаивания в изотермических условиях; б) применение коагулирующих присадок; в) конструктивные методы. С помощью конструктивных методов можно значительно повысить скорость отстаивания. Основные типы отстойников рассмотрены выше.

С увеличением температуры скорость отстаивания возрастает. Однако повышать температуру целесообразно лишь до тех пор, пока вязкость существенно уменьшается и при этом не выделяются пузырьки газа и не вскипает растворенная в нефтепродукте вода. Подогрев, как уже отмечалось, обычно применяют для тяжелых нефтепродуктов. Однако температура существенно влияет на скорость отстаивания и легких топлив.

8.2 Центрифугирование

С помощью центрифуг (сепараторов) можно эффективно и быстро очистить нефтепродукты от загрязнений. Центрифугирование позволяет отделить от нефтепродуктов такие мелкие частицы, которые другими методами очистки удалить невозможно. Сепараторы в настоящее время широко применяют для периодической очистки загрязненных или отработанных масел и очистки нефтепродуктов в топливных и масляных системах сухопутных машин, летательных аппаратов, кораблей. Сепараторы довольно часто включают в схему маслорегенерационных установок для предварительной очистки масел. Иногда сепараторы совмещают с фильтр-прессами. На нефтебазах и складах центрифуги распространены, к сожалению, мало, хотя эффективность их использования для очистки нефтепродуктов от загрязнений и воды может быть очень высокой. Следует отметить также, что применение центрифугирования связано с относительно большим расходом электроэнергии и наиболее экономически выгодно для очистки вязких нефтепродуктов с предварительным их подогревом в условиях нефтебаз и складов.

Эффективность очистки будет возрастать с увеличением диаметра и скорости вращения центрифуг, разности плотностей загрязнений и нефтепродукта, уменьшением вязкости среды и увеличением размеров частиц загрязнений.

Центрифуги для очистки нефтепродуктов

По назначению центрифуги бывают для разделения воды и нефтепродуктов, отделения твердых загрязнений от нефтепродуктов и комбинированные сепараторы для выполнения двух и более операций обработки загрязненных нефтепродуктов.

По устройству основного узла — барабана — различают тарельчатые и многокамерные сепараторы с цилиндрическими вставками.

Центрифуги также разделяются на вакуумные и открытого типа.

Вероятно, на нефтебазах, складах, заправочных станциях, особенно аэродромных складах, включение сепараторов в технологическую схему выдачи позволит значительно увеличить чистоту выдаваемых нефтепродуктов

и тем самым существенно повысить надежность и долговечность работы двигателей. Основным препятствием к широкому внедрению очистки нефтепродуктов с помощью сепараторов являются их малая производительность и кажущиеся неприемлемыми дополнительные экономические затраты. Однако простые подсчеты показывают, что увеличение дол гозечности работы двигателей за счет дополнительной очисткитоплив даже на 5 % в короткий срок окупит все затраты на установку центрифуг. Поэтому очистку нефтепродуктов с помощью сеператоров необходимо широко внедрять.

Очистка нефтепродуктов с помощью центрифуг

Эффективность очистки топлив и масел от загрязнений зависит от конструкции центрифуг. С увеличением частоты вращения ротора и уменьшением вязкости топлива эффективность очистки увеличивается [47] (табл. 85, 86). Наиболее легко удаляются крупные частицы

Применение центрифуг вместо фильтров для очистки масел значительно уменьшает содержание в них абразивных частиц. Замена фильтрации центробежной очисткой масел уменьшает износ гильз двигателей примерно на 30—50 %. Однако с помощью центрифуг растворимые смолы и продукты окисления удалить нельзя. Поэтому наиболее целесообразно совместное применение для очистки нефтепродуктов сепараторов и фильтров.

8.3 Фильтрация

Фильтрация является эффективным и доступным средством восстановления качества нефтепродуктов. С ее помощью можно эффективно удалить твердые загрязнения. Процессы фильтрации нефтепродуктов широко применяют на нефтебазах, складах, в аэропортах, а также в топливных системах летательных аппаратов, наземных машин и кораблей. Несмотря на разработку спе циальных фильтров, удаление эмульсионной воды методами фильтрации нельзя считать решенной проблемой. Степень очистки нефтепродуктов от загрязнений определяется технологической схемой фильтрации и, особенно, типом применяемых фильтров.

При фильтрации твердые частицы загрязнений задерживаются на поверхности фильтрующей перегородки и проникают в ее поры . Это явление характерно для нефтепродуктов, которые представ -ляют собой малоконцентрированные суспензии.

Таким образом, на процесс разделения эмульсий воды в нефтепродуктах большое влияние имеют структура и свойства коагулирующей и водоотталкивающей перегородок, размеры волокон, пор, толщина перегородок, а также напор и скорость потока, его физико-химические свойства и степень загрязненности. Правильный выбор этих параметров определяет долговечность и надежность работы фильтров-сепараторов. Мы рассмотрели очень кратко физическую картину прохождения суспензии и эмульсии через пористую перегородку с оставлением на ней части гетерогенной фазы. Следует отметить, однако, что реальная проблема процессов фильтрации более сложна. При

фильтровании происходит не просто засорение пор фильтра твердыми частицами, а довольно сложное физико-химическое взаимодействие частиц загрязнений, топлива и фильтровальных материалов, особенно пористых.

Фильтровальные материалы

Фильтровальные материалы (перегородки) являются самой существенной частью фильтров. От правильного выбора фильтровальных материалов зависит производительность фильтрования и качество получаемого фильтрата. Для надежной очистки нефтепродукты должны фильтроваться через перегородки: фильтрующую, на которой задерживаются твердые частицы; коагулирующую, на которой капли коалесцируют; водоотталкивающую для отделения свободной воды от топлив и масел.

Фильтровальные материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

— надежно задерживать возможно большее количество твер дых частиц и диспергированной воды;

— иметь небольшое гидравлическое сопротивление при макси мальной удельной пропускной способности;

— легко и многократно регенерироваться от загрязнений;

— не изменять физико-химических, механических свойств и геометрических размеров при контакте с очищаемыми продуктами и при воздействии ударных, тепловых и вибрационных нагрузок;

— иметь высокий ресурс работы;

— не электризовать очищаемый продукт;

— после использования легко утилизироваться без загрязнения внешней среды;

— иметь хорошие технологические и конструктивные свой ства: легко гофрироваться, склеиваться и др.;

— быть дешевыми, с доступной сырьевой базой.

Для очистки нефтепродуктов применяют разнообразные фильтры. В соответствии с ГОСТ фильтры классифицируют по номинальной пропускной способности, номинальной тонкости фильтрации, виду очищаемого нефтепродукта и типу фильтровального материала. Эти показатели отражены в условном обозначении фильтра. Например, фильтр для горючего с пропускной способностью 120 $м^3$/ч, с номинальной тонкостью фильтрации 20 мкм и фильтрующим элементом из нетканого материала обозначают ФГН-120-20. Фильтровальные материалы обозначают: Б — бумага; Н — нетканый материал; Т — ткань; К — керамика; •С — сетка; М — металлокерамика. В соответствии с ГОСТ 19211 -—80 фильтры изготавливают трех типов с пропускной способностью 30, 60 и 120 $м^3$/ч. Каждый тип фильтра может быть изготовлен с фильтрующими элементами с тонкостью фильтрации 5, 20 и 40 мкм (табл. 97).

Т а б л и ц а 26 **Параметры складских фильтров**

Показатели	Номинальная пропускная способность, $м^3$/ч		
	30	60	120

Номинальная тонкость фильтрации, мкм	5	20	40	5	20	40	5	**20**	40
Наработка до предельно допустимого загрязнения, $м^3$, не менее	100	250	350	150	300	550	300	600	1100
Рабочее давление, МПа, не менее	0,6			0,8			1,6		
Перепад давления, МПа:									
начальный, не более	0,05								
предельно допустимый, не менее	0,15								
Диаметр корпуса фильтра, м, не более	0,350			0,400			400		
Масса, кг, не более	-	40		-	70		-	110	

Несмотря на разнообразие фильтров в их конструкции имеется много общего. Отличие состоит в основном в устройстве фильтрующего элемента и применяемых фильтровальных материалах.

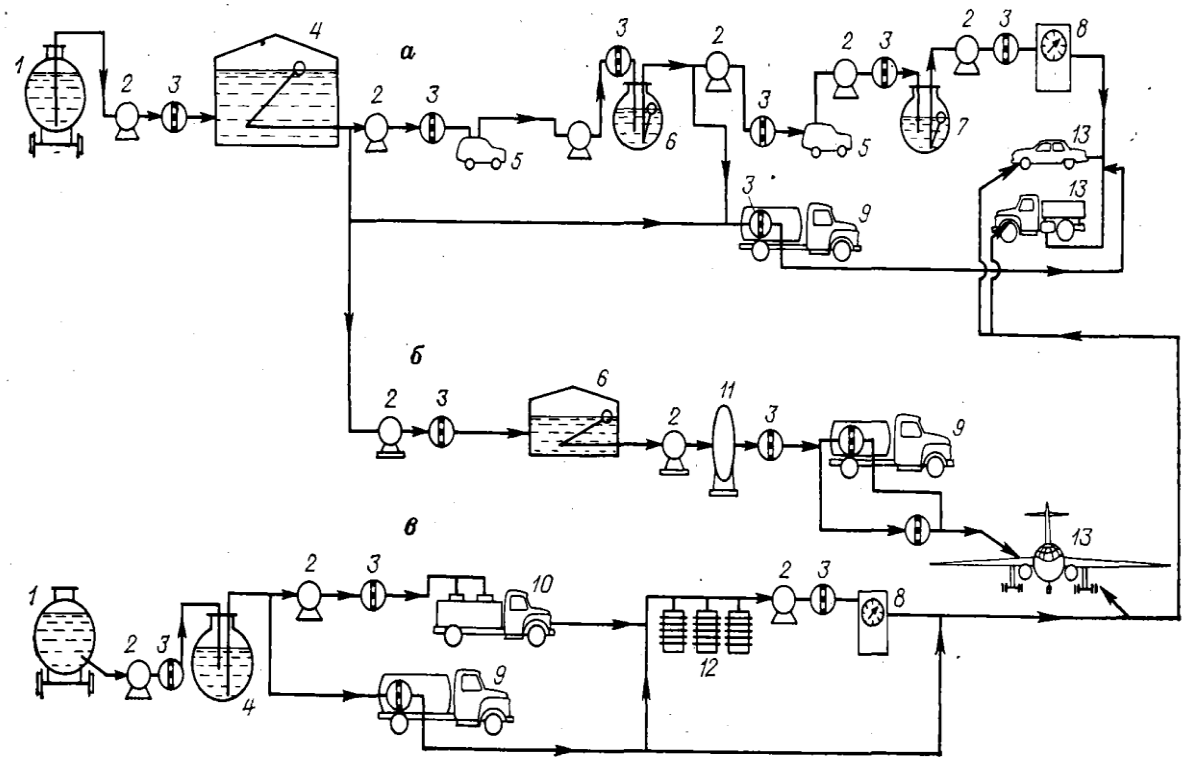


Рис. 67. Рекомендуемые системы очистки автомобильных [и дизельных топлив (а), реактивных топлив (б) и'смазочных масел] (в).
/ '—Гжелезнодорожная цистерна с нефтепродуктом; *2* — насос; *3* — фильтр; *4* — резервуар склада или базы; 5 — автоцистерна; *6* — резервуар аэродромного или промежуточного склада; *7* — резервуар заправочной станции; *8* — мерное устройство; *9* — топливозаправщик;*10* — бортовой автомобиль с бочками; // —фильтр-сепаратор; *12* — группа бочек; *13* — заправляемая техника.

Топлива и масла целесообразно очищать на всех ступенях хранения и применения унифицированными фильтрами с различной тонкостью фильтрации. Число ступеней очистки и параметры фильтров выбирают Б соответствии с ГОСТ 17216—71 «Промышленная чистота. Классы чистоты жидкостей», которым предусмотрено деление рабочих жидкостей на 19 классов.

На склады и нефтебазы нефтепродукты поступают обычно железнодорожным транспортом. При сливе нефтепродукты фильтруют: масла — через фильтры с тонкостью фильтрации 70 мкм, а топлива — через фильтры 15—20 мкм. С

нефтебаз и складов нефтепродукты выдают в автоцистерны и топливозаправщики. При этом их фильтруют через фильтры с тонкостью фильтрации 15—20 мкм. В дальнейшем после каждого этапа хранения и транспортирования топлива фильтруют с тонкостью фильтрации 15— 20 мкм. При заправке техники тонкость фильтрации автомобильных и дизельных топлив целесообразно повысить до 10— 15 мкм.

Авиационные топлива при поступлении на аэродромные склады очищают через фильтры 15—20 мкм. При выдаче с аэродромного склада в автотопливозаправщики или систему групповой заправки самолетов топлива фильтруют через фильтры с тонкостью очистки 5—10 мкм (например, ТФБ) и удаляют воду фильтрами-сепараторами. При заправке самолетов топливо еще раз фильтруют через фильтры 5—10 мкм, установленные в автотопливозаправщиках или в системах групповой заправки самолетов.

При сливе смазочных масел из железнодорожных цистерн их целесообразно фильтровать через фильтры грубой очистки. При выдаче со склада и заправке техники масла фильтруют через фильтры с тонкостью фильтрации 15—20 мкм.

Во всех случаях при хранении нефтепродуктов на складах необходимо выделять группу отстойных резервуаров.

На практике эта схема фильтрования выполняется далеко не всегда. Часто прибывающее топливо сливается в основные резервуары без фильтрования. На многих нефтебазах и складах отстойные резервуары отсутствуют. Отсутствие отстойных резервуаров и недостаточное фильтрование нефтепродуктов при приеме и выдаче следует считать недостатком в работе нефтебаз и складов по обеспечению необходимой чистоты топлив. Особенно важно тщательное фильтрование авиационных и дизельных топлив, от чистоты которых в значительной степени зависит надежность и долговечность работы двигателей. Таким образом, многоступенчатая система фильтрования в сочетании с отстаиванием и центрифугированием, а. также применение комплекса организационно-технических мероприятий по предотвращению загрязнения обеспечит необходимую чистоту нефтепродуктов, что существенно повысит надежность и долговечность работы техники.

С развитием более совершенных фильтров и других устройств для очистки авиационных топлив существующая схема удаленияЗагрязнений будет совершенствоваться. Перспективная схема (рис. 67) отличается от существующей более глубоким фильтрованием на^всех этапах движения топлива к двигателю, а также применением специальных мероприятий, уменьшающих загрязнение топлив. Топлива на склад принимаются с. обязательным фильтрованием через фильтры с тонкостью фильтрации 10 мкм. Отстаивание осуществляется в заглубленных резервуарах, в которых термальные потоки минимальны и частицы оседают наиболее эффективно.

Для уменьшения загрязнения нефтепродуктов продуктами коррозии все резервуары, трубопроводы и арматура складов и баз должны быть изготовлены из коррозионно-устойчивых материалов и иметь антикоррозионное покрытие. Для увеличения эффективности фильтрования и уменьшения загрязнения топлив

и масел все резервуары должны быть оборудованы воздушными фильтрами на дыхательных устройствах, отстойниками и устройствами для слива воды и грязи, плавающими топливозаборниками и другой вспомогательной арматурой. Топлива в перспективной схеме целесообразно выдавать из расходных резервуаров закрытым способом через сепараторы для отделения нерастворенной воды и фильтры с тонкостью фильтрации 5 мкм. Дыхательные клапаны автотопливозаправщиков должны быть оборудованы воздушными фильтрами. Технику заправлять необходимо закрытым способом через фильтры с тонкостью фильтрации 5 мкм. Перспективная схема фильтрования должна быть применена в первую очередь для авиационных топлив, в дальнейшем ее необходимо распространить для бензинов, дизельных топлив и некоторых других продуктов.

8.4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Кроме классических методов восстановления качества нефтепродуктов— отстаиванием, фильтрацией, центрифугированием, смешением — все шире обсуждается возможность применения физико-химических методов: адсорбционных, химических, восстановления качества в магнитном и электрическом поле и др.

Адсорбционные методы

Известны вещества, избирательно поглощающие определенные молекулы из смеси органических и неорганических соединений разнообразной структуры. Поглощающие вещества могут быть твердыми и жидкими, однако большее распространение получили твердые вещества (адсорбенты). В настоящее время наиболее реальным, вероятно, является внедрение для очистки цеолитов и силикагелей, причем предпочтение следует отдать цеолитам. Наиболее реальная область применения цеолитов — удаление воды, хоти цеолиты с успехом могут быть использованы для разделения любых смесей, состоящих из молекул приемлемых размеров и структуры. Силикагели адсорбируют не только воду, но и продукты окисления углеводородов — смолы, кислородные и другие гетероорганические соединения.

Восстановление качества нефтепродуктовс помощью адсорбентов

Технологические схемы. Наиболее распространена в настоящее время схема восстановления качества нефтепродуктов со стационарным слоем адсорбента. При этом используется обычная схема и обычная аппаратура для адсорбции на стационарном адсорбенте. Адсорбент периодически регенерируют путем нагрева и продувки горячим газом, например воздухом. Если восстанавливают качество тяжелых нефтепродуктов, например, удаляют воду из масел, то регенерацию адсорбента проводят и другими способами — отдувкой водяным паром, отмывкой растворителями. В будущем могут найти применение и новые варианты процесса, основанные на других методах регенерации, например путем изменения давления в системе. Адсорбционные

процессы с подвижным адсорбентом в настоящее время не применяются, хотя по интенсификации восстановления они более перспективны.

Обычная технологическая схема восстановления качества нефтепродуктов с помощью цеолитов или силикагелей имеет два и более адсорбера, один из которых включают в рабочий цикл восстановления, а второй — в цикл регенерации адсорбента. Если в системе несколько адсорберов, то для увеличения производительности они могут работать параллельно. Регенерацию проводят горячим газом, который нагревают в выносных нагревателях. Возможно применение нагревательных устройств, расположенных в слое адсорбента. Процесс восстановления качества на адсорбентах включает:

1) активацию адсорбента перед использованием, например путем нагрева при 300—400 °С (цеолиты) и 130—180 °С (силикагели) в течение 3—5 ч;

2) восстановление качества нефтепродуктов. Эта стадия заключается в пропускании нефтепродукта через слой адсорбента, помещенного в адсорбер. С целью лучшего контакта нефтепродукта с адсорбентом адсорберы должны иметь отношение высоты к диаметру не менее 3. Обычно это отношение составляет от 3 : 1 до
4 : 1;

3) регенерацию использованного адсорбента; ее проводят в этом же адсорбере при условиях, соответствующих режиму активации адсорбента. В процессе регенерации адсорбционные свойства цеолитов восстанавливаются. Число циклов регенерации, которое могут выдержать цеолиты, составляет 500—700.

Исходный нефтепродукт подают через фильтр в адсорбер, включенный в рабочий цикл очистки (рис. 71). Скорость подачи регулируют сбросом части нефтепродукта в исходный резервуар. Проходя через активированный адсорбент, нефтепродукт восстанавливает качество, при этом нежелательные компоненты остаются на адсорбенте. После адсорбера нефтепродукт проходит фильтр тонкой очистки и направляется в резервуар восстановленногопродукта. Параллельно во втором адсорбере осуществляется цикл регенерации отработанного адсорбента. Регенерация может выполняться продувкой воздухом, нагретым до соответствующей температуры.

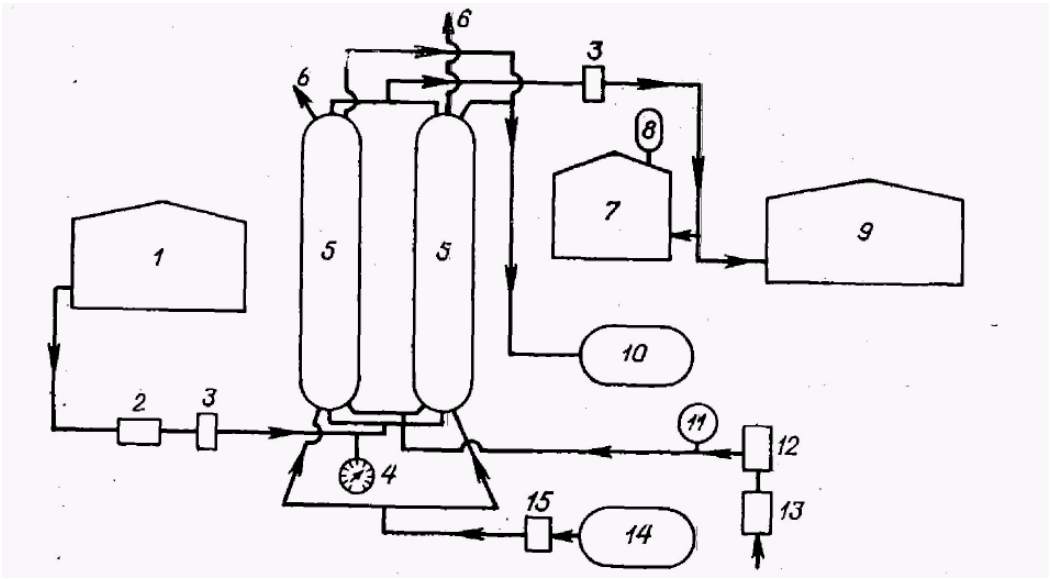


Рис. 71. Принципиальная схема установки для адсорбционного восстановления

качества нефтепродуктов.

/ — резервуар с исходным нефтепродуктом; 2 — насос; *3* — фильтр; *4* — манометр; 5 — адсорберы; *6* — газоход; 7 — резервуар с сухим нефтепродуктом; *Я* — поглотитель влаги; *9* — резервуар с восстановленным нефтепродуктом; *10* — резервуар г. отработанным нефтепродуктом; *11* — аппаратура для измерения параметров нагретого воздуха; *12* — печь для нагрева воздуха; *13* — воздуходувка; *14* — резервуар с исходным растворителем; *15* — нзсос для растворителя.

Для цеолитов эта температура составляет 300— 400 °С. При необходимости перед продувкой горячим воздухом применяют растворители-десорбенты, которые удаляют с поверхности адсорбентов нежелательные вещества. Поданный компрессором воздух нагревают в нагревательной печи. Заданный режим нагрева поддерживается автоматически. После восстановления и регенерации адсорбента адсорбер желательно заполнить сухим кондиционным продуктом с целью предотвращения поглощения влаги и понижения активности адсорбента в период между циклами восстановления. Конструктивно адсорбционные установки могут быть выполнены различно—применительно к производительности и характеру восстанавливаемых показателей.

Эффективность восстановления качества адсорбентами. С помощью адсорбентов можно значительно уменьшить содержание смолистых веществ и других гетероорганических соединений — кислородных, сернистых, азотистых, металлоорганических, удалить из нефтепродуктов растворенную и эмульгированную воду, а также отдельные группы углеводородов и таким образом изменить групповой углеводородный состав нефтепродуктов.

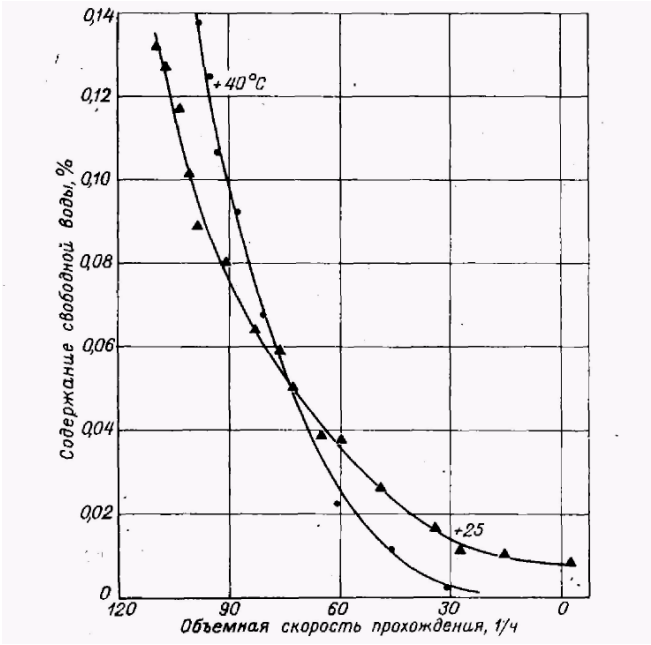


Рис. 72. Удаление воды из топлива ТС-1 на пилотной установке с помощьюцеолита NaA.

Для удаления эмульгированной мелкодисперсной воды наиболее эффективно применение цеолитов. С их помощью нефтепродукты могут быть осушены практически полностью (рис. 72). С уменьшением скорости прохождения нефтепродуктов через адсорбент глубина очистки возрастает. Оптимальными условиями для очистки топлив следует считать 15—30 °С и объемную скорость до 30 1/ч.

С помощью силикагелей из топлив эффективно удаляются смолистые вещества, органические кислоты, сераорганические соединения (рис. 73). Смолистые вещества, кислоты и меркаптаны при достаточно большой объемной скорости подачи топлива удаляются практически полностью. Большая часть сераорганических соединений в нефтепродуктах представлена сульфидами и тиофенами. Эти соединения имеют адсорбционные свойства, близкие к свойствам аренов, т. е. сернистые соединения можно удалить из состава топлив только вместе с'ароматическими углеводородами. Следует, однако, отметить, что полное удаление сераорганических соединений нецелесообразно, поскольку оно приводит к ухудшению качества топлив [2]. Поэтому ход кинетической кривой *3* (рис. 73) сераорганических соединений с практической точки зрения даже выгоден. Среди сераорганических соединений в. первую очередьудаляются меркаптаны, которые в наибольшей степени ухудшают качество нефтепродуктов.

С помощью адсорбентов эффективно восстанавливают качество не только топлив, но и масел [48].

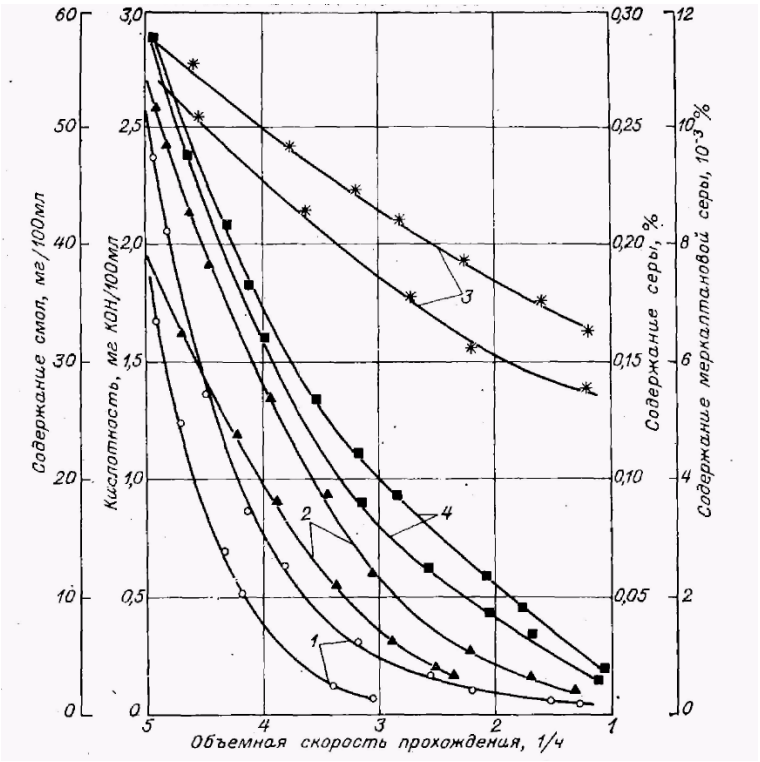


Рис. 73. Эффективность восстановления качества двух образцов топлива ТС-1 на пилотной установке с использованием силикагеля АСК при 24 °С. / — смолистые вещества; *1* — карбокояые кислоты; 3 — общая сера; *4* — меркаптаны.

После восстановления качества трансформаторных масел значительно уменьшается кислотное число, зольность; водорастворимые кислоты и щелочи удаляются; тангенс угла диэлектриче

Химические методы

Химические методы основаны на взаимодействии реагентов с нежелательными компонентами нефтепродуктов: водой, продуктами окисления, гетероорганическими соединениями. Все кислородные соединения, в том числе и вода, являются продуктами окисления, поэтому восстановлением кислородные соединения можно превратить в углеводороды, а воду — в водород. Эффективными восстановителями являются гидриды металлов. Воду можно удалить также с помощью карбидов и окислов некоторых легких металлов.

К химическим реагентам предъявляются специфические требования. Необходимо, чтобы эти вещества были дешевы и продукты их реакции с удаляемыми соединениями не растворялись в нефтепродуктах. Наиболее подходят для этой цели нерастворимые в углеводородах соединения кальция, алюминия, лития. Гидроокись кальция практически нерастворима в углеводородах, поэтому соединения кальция, образующие ее в результате реакции с водой, могут использоваться для осушки топлив и масел. Из таких соединений наиболее пригодны окись, карбид и гидрид кальция, которые практически нерастворимы в нефтепродуктах. При

взаимодействии гидрида кальция с водой протекает следующая реакция:

$$0{,}5CaH_2\ (тв) + H_20\ (ж) \rightarrow 0{,}5Ca(OH)_2\ (тв) + 0{,}5H_2\ (г) + 113{,}4\ кДж.$$

При взаимодействии с водой окиси кальция:

$$CaO\ (тв) + H_20\ (ж) \rightarrow Ca(OH)_2\ (тв) + 65{,}1\ кДж.$$

Реакция карбида кальция с водой:

$$0{,}5CaC_2\ (тв) + H_20\ (ж) \text{ -> } 0{,}5Ca(OH)_2(тв) + 0{,}5C_2H_2\ (г) + 62{,}6\ кДж.$$

Гидрид кальция, а также другие гидриды, особенно комплексные, легко реагируют с водой и с другими нежелательными компонентами нефтепродуктов:

$$LiAlH_4 + ROH \rightarrow LiAl(OR)_4 + H_2;$$

$$LiAlH_4 + ROOH \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + LiAl(OR)_8H + H_2;$$

$$LiAlH_4 + RCHO \text{ — } Li\ A1(RCH_2O)_4;$$

$$LiAlH_4 + R\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{\backslash}} \rightarrow (RCH_20)_4\ LiAl + 2LiAlO_2 + H_2;$$

$$LiAlH_4 + RSH \text{ — } LiAl(SR)_3H + 2H_2;$$

$$LiAlH_4 + H_2S \rightarrow LiSH + Al(SH), + 4H_2 \rightarrow Li_2S + H_2 + A1_2S_3;$$

$$CaH_2 + H_2S \rightarrow CaS + 2H_2;$$

$$CaH_2 + RSH \rightarrow Ca(SR)_2 + H_2;$$

$$2RCH(OH)COOH + LiAlH_4 \rightarrow LiAl\ [OCH(R)CH_2O]_2 + LiAlO_2;$$

$$LiAlH_4 + 2H_2O \rightarrow LiAlO_2 + 4H_2.$$

Эти реакции протекают при обычных температурах. В результате образуются продукты, легко -удаляемые из топлив и масел, например фильтрованием и отстаиванием.

Удаление воды из нефтепродуктов при низких температурах эффективно лишь в том случае, если кристаллы льда удаляют при этой же температуре, поскольку при повышении температуры выпавшие кристаллы льда вновь растворяются в топливе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин В.М.,Рудин М.Г.Химия и технология переработки нефти.- М.:Химия,2013.-496с.
2. Халимов К.Э. Эволюция отечественной классификации запасов нефти и газа- М. : ООО "Недра-Бизнесцентр", 2003. - 188 с
3. .Химия и физика нефти, газа и угля : Учебное пособие / Н. К. Надиров [и др.]. - Шымкент : ЮКГУ, 2008. - 404 с.
4. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность М.: Наука, 2003 г. - 556 с.
5. Новые установки Атырауского НПЗ: Установка гидроочистки и депарафинизации дизельного топлива / Т. П. Сериков [и др.] ; Атырауский институт нефти и газа. - Атырау : "ЕРТ-ТҒСТІК", 2008. - 158 с
6. Омаралиев Т.О. Физико-химические основы интенсификации процессов переработки высокопарафинистых нефтей : автореферат диссертации на соискание учен. степ. технических наук / Т. О. Омаралиев . - Шымкент : ЮКГУ им. М. Ауезова, 1990. - 406 с
7. Сериков Т.П., Оразбаев Б.Б., Джигитчеева К.М. Технологические схемы переработки нефти и газа в Казахстане. ч. 1. - Алматы.: Наука, 1993. – 116 с.
8. Сериков Т.П., Оразбаев Б.Б., Джигитчеева К.М. Технологические схемы переработки нефти и газа в Казахстане. ч. 2. – М.: Нефть и газ, 1994. – 179 с.
9. Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. В 2-х частях. Ч.1-2. – Алматы: Ғылым, 1995. – 320с.; 400 с.
10. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Т. 1-5. - Алматы.: Гылым, 2001.
11.Омаралиев Т.О. Специальная технология производства топлив из нефти и газа. - Алматы.: Білім, 2003. -230 с.
12.Бишимбаева Г.К. Химия и технология нефти и газа. -Алматы.2007.-280с.
13.Сериков Т.Т., Серикова З.Ф., Оразбаев К.Н. Современное состояние технологий переработки нефтей Казахстана. – Атырау.: Ер Төстік. 2008 -206с.
14.Байманова А.Е., Жакупова Г.Ж.Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений для химико- технологи-ческих специальностей нефтегазового дела и специалистов в области переработки нефти и газа. – Актобе: АГУ им. К.Жубанова, 2010.- 36 с.
15.Алмагамбетова М.Ж., Еркебаева Г.Ш., Бегалиева Р.С., Джанаисова Г.Ш. Химическая технология органических веществ./ ISBN 978-601-7352-65-3 Учебное пособие . Уральск. РГП ЗКАТУ им. Жангир хана,: 2014 г.-108 с.

16. Агабеков В.Е., Косяков В.К. Нефть и газ. Технологии и продукты переработки
Монография. — Минск: Беларус. наука, 2011.— 459 с.

17.Агабеков В.Е., Косяков В.К., Ложкин В.М. Нефть и газ. Добыча, комплексная переработка и использование,Мн.: БГТУ, 2003. - 376 с

18.Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы Пер. с англ. (2007 г ., Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua) под ред. Глаголевой О.Ф. — Санкт-Петербург: ЦОП "Профессия", 2012. 384 с.

19.Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Введение в газохимию. Учебное пособие *PDF*
Москва: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, УНЦ « Газохимия» ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. - 109 с

20.Багиров Л.А., Имаев С.З., Резуненко В.И., Фейгин В.И. Сверхзвуковые технологии (3S-технологии) подготовки и переработки попутного газа. М.: Центр "ЭНГО", 2008. - с. 28.

21.Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти *PDF*
Л.: Химия, 1984. - 360 с.

22.Богомолов А.И. и др. Химия нефти и газа 3-е издание, дополненное и исправленное. — Под ред. Проскурякова В.А. — СПб: Химия, 1995. — 446 с.

23.Большаков Г.Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов
Ленинград: Недра, 1974. — 320 с.

24.Брукс Б.Т., Бурд С.Э., Куртц С.С. Химия углеводородов нефти. Том 1М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1998. - 553 с.

25.Варфоломеев Д.Ф. Химия нефти и газа
Конспект лекций. - Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1977. - 62 с.

26.Власов В.Г., Агафонов А.В Стабилизация нефтей, газовых конденсатов и нефтяных фракций Самара: СамГТУ, - 2010. - 164 с.

27.Гаврилов В.П. Происхождение нефти М.: Наука, 1986. - 176 с

28.Гойхрах И.М., Пинягин Н.Б. Химия и технология искусственного жидкого топлива
М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1954. - 488 с

29.Гольдштейн Р. Химическая переработка нефти
2-е изд., испр. и доп. — М.: Издательство иностранной литературы, 1991. — 423 с.

30.Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива *DJVU*
Учебное пособие для вузов по спец. "Химическая технология топлива" / М. В. Гофтман. - М. : Металлургиздат, 2003. - 597 с.

31.Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям Л.: Химия, 1990. - 240 с.

32.Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И., Кожемякин И.В. Химия нефти.
Учеб.-метод. пособие для студ. хим. фак., обучающихся по спец. 250400 - "Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов". Ч. I. — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2010. — 56 с.

33.Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа
Курс лекций. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
34.Переверзев А.Н., Овчаров С.Н.(ред.) Основы химмотологии .Учебное пособие. Ставрополь: СевКавГТУ, 2010, 181 с.
Петров А.А. Углеводороды нефти М.: Наука, 1984. - 264 с.
35.Рябов В.Д. Химия нефти и газа. Учебное пособие М.: ИД «ФОРУМ», 2009. — 336 с.:
Учебное пособие. — М.: РГУ нефти и газа им.И.М. Губкина, 2004. — 180 с
36.Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов .М.: Химия, 1980. — 336 с.
37.Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа
Учебное пособие. – Уфа: Угнту, 2002. – 109 с.
38.Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. — Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. — 192 с.
39.Фомин Г.С. Фомина О.Н. Нефть и нефтепродукты. Энциклопедия международных стандартов.М.: «Протектор», — 2006. 1040 с.
40.Чеников И.В. Химия и физика нефти. Учебное пособие .Краснодар: Изд. КубГТУ, 2010. – 293 с.
41.Черномуров Ф.М и др. Энерго - и ресурсосбережение в нефтегазохимическом комплексе .Учебное пособие. — Екатеринбург: УрФУ, 2014. — 252 с.
42.Щепалов А.А. Введение в нефтепереработку
Учебно-методическое пособие. - Нижний Новгород, ННГУ, 2010. - 30 с.
43.Эллис К. Химия углеводородов нефти и их производных. Том 1 Пер. с англ. под ред. проф. А. А. Баландина, проф. Б. А. Казанского ,проф. С. С. Наметкина ; Общ. ред. и предисл. акад. Н. Д. Зелинского. — М.: ОНТИ: Глав. ред. хим. лит-р Глаголева О.Ф., Капустин В.М-421с.
44.Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. /Под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. - М.: Химия, КолосС, 2007. - 400 с. 45.Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы М.: КолосС, 2007. - 334 с: ил.
46.Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. - 415 с.
47.Владимиров А.И., Щелкунов В.А., Круглов С.А. Основные процессы и аппараты нефтегазопереработки М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. - 227 с.
48.Леффлер У.Л. Переработка нефти ,2-е изд., пересмотренное. - Пер. с англ. - М.: ЗАО "Олимп-Бизнес", 2004. М- 224 с.
49.Мейерс Р.А.Основные процессы нефтепереработки.Справочник.Пер. с англ.—го изд. Под ред.О.Ф.Глаголевой,О.П.Лыкова,Профессия,2012,944с.
50.Гэри Дж.Х.,Хэндверк Г.Е.,Кайзер М.Дж. под ред О.Ф.Глаголевой 2012,М-440с.
51.Кидний А.,Парриш У.Маккарттни Д.Основы переработки природного

газа,2014,664с.
52.Дж.Спейт Химия и технологии нефтепереработки,пПер. С англ 5-го изд.1100с.
53.Чаудури У.Р.Нефтехимия и нефтепереработка.Процессы, технологии, интеграция Пер. с англ. Под ред. О.Ф.Глаголевой,И.А.Голубева 2014,М-450с.
54.Манг Т., Дрезель У.Смазочные материалы,Производство, применение,свойства.Справочник Пер. с англ. Под ред.В.М.Школьникова
55.Химия нефти и газа. /Под ред. В.А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. –Л.: Химия, 2009-424с.
56.Танашев С.Т.Технология подготовки и переработки нефти и газа. Учебное пособие– Шымкент: изд-во ЮКГУ, 2004 г.-210с.
57. Пусурманова Г.Ж.,ТанашевС.Т Технология подготовки и производства нефтяных масел: Учебное пособие.– Алматы: изд-во ТОО «Эверо», 2013 - 438 с
58.Байнам Г. Р. Затраты в нефтяной промышленности. — Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1979, № 9, с. 31—32.
59.Большаков Г. Ф. Физико-химические основы образования осадков в реактивных топливах. Л., Химия, 1972. 232 с.
60.Большаков Г, Ф., Глебовская Е. А. Гетероорганические соединения реак тивных топлив. Л., Гостоптехиздат, 1962. 220 с.
61.Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А. Исследование состава сераорганических соединений керосино-газойлевых фракций нефти. — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 6. М.,
с. 53—65.
62.Большаков Г. Ф., Тимофеев В. Ф., Сибарова И. И. Экспресс-методы определения загрязненности нефтепродуктов. Л., Химия, 1977. 167 с.
63.Большаков Г. Ф., Каплан 3. Г. Общее кинетическое уравнение и меха низм образования коллоидных систем при окислении реактивных топлив. — В сб.: Эксплуатационные свойства авиационных топлив. Киев, 1972, с. 154—
64.Бударов И. П. Потери от испарения моторных топлив при хранении.- М., ВНИИСТ, 1961. 363 с.
65.Валеев В. Г., Щукин В. И., Едилов К. У. Оценка влияния геометрических параметров электростатического очистителя на эффективность очисткиреактивного топлива. — В сб.: Вопросы авиационной химмотологии, вып. 2.
Киев, 1978, с. 43—49.

66Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия, 1964. 574 с.
67.Групповой состав сераорганических соединений нефтей Урало-Волжской нефтяной области/Р. Д. Оболенцев и др. — В сб.: Химия сераорганических сое динений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 5, с. 120—141.
68Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов. М., Химия, 1972. 364 с.
69Джонсон А. Р. Нефтепереработка в ближайшие два десятилетия. —

Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1978, № 4, с. 81—85.
70Доброе Г. М. Прогнозирование науки и техники. М., Наука, 1977. 208 с.
71Дубовкин Н. Ф. Справочник по углеводородным топливам и их продук там сгорания. М. — Л., Госэнергоиздат, 1962. 288 с.
72Жигач А. Ф,, Стасиневич Д. С. Химия гидридов. М., Химия, 1969. 676 с.
73Жужиков В. А. Фильтрование. М., Химия, 1968. 411 с.
74Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М., Металлургия, 1968. 407 с.
75Зрелое В. И., Пискунов В. А. Реактивные двигатели и топливо. М., Ма шиностроение, 1968. 311 с.
76Карабцов Г. П. Испытание электроочистителя ЭОТ-100. — В сб.: Во просы авиационной химмотологии, вып. 2. Киев, 1978, с. 30—35.
77Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959. 271 с.
78Моторные, реактивные и ракетные топлива. М., Гостоптехиздат, 1962. 48 с.
79.Нефтепродукты. Масла. Смазки. Присадки. М.(Изд-во стандартов, 1977. 503 с.
80. Нефтепродукты. Топлива. Битумы. Парафины. Растворители. М., Изд-во стандартов, 1977. 312 с.
81.Никитин Г. А. Оптимизация конструктивных параметров электроочистителей жидкости гидросистем АМГ-10. — В сб.: Вопросы авиационной химмотологии, вып. 2. Киев, 1978, с. 26—30.
82.Никитин Г. А., Карабцов Г. /7. Электроочиститель авиатоплив. — Там же, с. 13—16.
83Пискарев И. В. Фильтровальные материалы из стеклянных и химиче ских волокон. М., Легкая индустрия 1965. 380 с.
84Пискунов В. А., Зрелое В. Н. Влияние топлив на надежность реактивных двигателей и самолетов. М., Машиностроение, 1978. 270 с.
85Поляков А. С, Большаков Г. Ф., Бобков И. А. О требованиях к фильтровальным материалам. — В сб.: Эксплуатационные свойства авиационных топ
лив, вып. 3, ч. 2. Киев, 1972, с. 68—72.
86Почтарев И. Ф. Влияние запыленности воздуха на износ поршневых двигателей. М., Воениздат, 1957. 138 с.
87Рыбаков К. В. Фильтрация авиационных топлив. М., Транспорт. 1973. 164 с.
88Рыбаков К. В., Жулдыбин Е. Н., Коваленко В. П. Обезвоживание авиационных горюче-смазочных материалов. М., Транспорт. 1979. 181 с.
89Рыбаков К. В., Коваленко В. П. Фильтрация авиационных масел и специальных жидкостей. М., Транспорт. 1977. 192 с.
90СаблинаЗ. А., Гуреев А. А. Присадки к моторным топливам. М., Химия, . 1977. 256 с.

91. Сепарация эмульсионной воды из движущегося топлива в электростатическом поле/Ж. С. Черненко, В. В. Гаража, С. В. Чирков, Г. А. Давиденко. —
В сб.: Эксплуатационные свойства авиационных топлив, вып. 3, ч. II. Киев,
1972, с. 28—31.
i • 92. Сильницкий А. К. Работа котельных установок на мазуте. Л., Недра, 1965. 212 с.
93Скалла Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов. М., Мир, 1978. 223 с.
94 Теплофизические свойства веществ: Справочник/Под ред. Н. Б. Вар-
гафтика. М., Госэнергоиздат, 1956. 275 с.
- 95. Фатьянов А. Д. Физико-химические и эксплуатационные свойства сернистых котельных и дизельных топлив. М., ГОСИНТИ, 1958. 128 с.
96Фесенко Р. А., Лисичкин В. А. Прогнозирование научно-технического прогресса на основе переработки научно-технической информации. М., Информ-
стандартэлектро, 1968. 278 с.
97Фигуровский И. А. Седиментометрический анализ. М.—Л., Изд. АН СССР, 1990. 332 с.

98Хиэгилов И. Х. Сохранение качества нефтепродуктов при их транспорте и хранении. М., Недра, 1965. 192 с.
100 Чертков Я- В. Современные и перспективные реактивные и дизельныетоплива. М., Химия, 1968. 456с.
101. Чертков Я- В., Рыбаков К. В., Зрелое В. Н. Загрязнения и методы очистки нефтяных топлив: М., Химия, 2000. 238 с.
102.Шашкин П. И., Б рай И. В. Регенерация отработанных нефтяных ма сел. 2-е изд. М., Химия, 1970, 304 с.

103.Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник/ под ред. д-ра хим. наук, проф. М. Ю. Доломатова, д-ра техн. наук, проф. Э. Г. Теляшева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.: ил.
1.
104.Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др.` Химия нефти и газа. `Учебное пособие для вузов. Под редакцией Проскурякова В.А., Драбкина А.Е.` Л. Изд-во Химия.2004. 424с

Сырманова Кулаш Керимбаевна- д.т.н., профессор Южно-Казахстанского государственного университета им.М.Ауэзова, г.Шымкент, Республика Казахстан

РивкинаТатьянаВладимировна - к.х.н., доцент Российского государственного университета нефтии газа им.И.М.Губкина, г.Москва, Россия

ТОВАРНЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

Подписано в печать 01.02.2015г.
Формат бумаги А4
Бумага типографская.Печать офсетная.
Объем 12,75п.л.Тираж 500экз.

Типогрфия «Әлем».Заказ № 0500
г.Шымкент,ул.Г.Иляева,7