



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**Х.Я. Гиревая
И.А. Варламова
Н.Л. Калугина
Л.А. Бодьян**

ТОПЛИВО И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2016

Рецензенты:

Кафедра органической химии химического факультета
ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (национальный исследовательский
университет), заведующий кафедрой органической химии,
доктор химических наук, профессор

Д.Г. Ким

Кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии и химической технологии
ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова»

С.А. Крылова

Топливо и горюче-смазочные материалы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ханифа Яншаевна Гирева, Ирина Александровна Варламова, Наталья Леонидовна Калугина, Любовь Анатольевна Бодьян ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Изд. 2-е, подгот. по печ. изд. 2015 г. – Электрон. текстовые дан. (1,25 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2016. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Изложен теоретический материал, касающийся структуры химической системы, состав, физико-химические и эксплуатационные свойства горюче-смазочных материалов, основы подготовки, хранения, эксплуатации топлив и смазочных материалов, отмечена зависимость между их качеством и надежностью, эффективностью работы техники.

Пособие предназначено для студентов направлений 190700.62 «Технология транспортных процессов», профили «Организация перевозок и управление на железнодорожном транспорте», «Организация перевозок и управление на промышленном транспорте»; 261700.62 «Технология полиграфического и упаковочного производства», профиль «Технология и дизайн упаковочного производства»; 240100.62 «Химическая технология», профиль «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», соответствует программам дисциплин «Топливо и горюче-смазочные материалы», «Химические основы производственных процессов», «Органический синтез».

УДК 621.892.5+665.637.6(075.8)

© Гирева Х.Я., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Бодьян Л.А., 2015
© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ	5
1.1. Химический состав топлива	10
1.2. Теплотехнические характеристики топлива	13
2. НЕФТЬ КАК ВАЖНЕЙШИЙ ВИД ТОПЛИВА.....	20
2.1. Основные характеристики нефти и нефтепродуктов.....	21
2.2. Электрические, оптические свойства нефти, ее растворимость	31
3. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ	33
3.1. Классификация товарных нефтепродуктов	33
3.2. Автомобильные и авиационные бензины	34
3.3. Состав нефтяных и альтернативных топлив	35
4. КАЧЕСТВО ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	36
4.1. Изменение состава и качества топлив и смазочных материалов в условиях производства и применения	36
4.2. Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при производстве товарных продуктов	38
4.3. Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при хранении и применении	38
5. ОБЪЕМНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	46
5.1. Основные физические превращения в топливах и смазочных материалах	46
5.2. Изменение состава и свойств топлив под воздействием температуры	48
5.2.1. Высокотемпературные превращения.....	48
5.2.2. Низкотемпературные превращения	50
5.3. Окисление нефтяных топлив и масел	54
6. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	63
6.1. Нефтяные и альтернативные топлива	63
6.2. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив	64
6.3. Пути развития альтернативных топлив	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	72
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	73
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	76

ВВЕДЕНИЕ

Современная техника предъявляет новые требования к эксплуатационным свойствам топлив и горюче-смазочных материалов (ГСМ), к их хранению, транспортированию и применению. В связи с этим предъявляются повышенные требования к контролю их качества.

В настоящее время развивается отдельная отрасль знаний об эксплуатационных свойствах топлив и смазочных материалов – химмотология. В ней тесно связаны вопросы, относящиеся к органической, физической и коллоидной химии, а также к технологии, физике, теплотехнике, машиноведению, экономике и экологии. Значение этой области знаний для современного специалиста исключительно велико, т. к. правильное применение топлив и масел обеспечивает длительную и надежную работу машин и механизмов. Поскольку к каждому виду и сорту ГСМ предъявляется комплекс специфических требований, обусловленных особенностями рабочего процесса двигателей, условиями хранения, перекачки и т.п., производство топлив и масел должно использовать разнообразную сырьевую базу, быть экономичным, облегчать унификацию существующего ассортимента продуктов, не вызывать усложнения конструкции машин и механизмов, отвечая при этом экологическим требованиям. Для решения перечисленных проблем необходимо систематически и глубоко исследовать физико-химические и эксплуатационные свойства жидких топлив и масел. Особое внимание следует уделять процессам воспламенения и горения, возникновения гетерогенных систем в топливах и маслах.

Современный специалист должен уметь разбираться в структуре химмотологической системы, в составе, физико-химических и эксплуатационных свойствах горюче-смазочных материалов, в основах подготовки, хранения, эксплуатации топлив, смазочных материалов, выявлять зависимость между составом, качеством ГСМ и показателями надежности, эффективности работы техники.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Топливо – вещество или несколько веществ, из которых с помощью определённой реакции может быть получена тепловая энергия. Энергетическим топливом называются горючие вещества, которые экономически целесообразно использовать для получения в промышленных целях больших количеств тепла. Основными его видами являются торф, горючие сланцы, угли, природный газ, продукты переработки нефти.

По способу получения различают природное и искусственное топливо. К природному относится натуральное топливо: уголь, сланцы, торф, нефть, природные газы. Искусственное топливо подразделяется, в свою очередь, на твердое (кокс, брикеты угля, древесный уголь), жидкое (мазут, бензин, керосин, соляровое масло, дизельное топливо), газовое (доменный газ, генераторный газ, коксовый газ, газ подземной газификации).

Горюче-смазочные материалы (ГСМ) — нефтепродукты, к которым относят различные виды горючего и смазки, в основном в применении к автотранспорту: топливо (бензин, дизельное топливо, сжиженный нефтяной газ, сжатый природный газ), смазочные материалы (моторные, трансмиссионные и специальные масла, пластичные смазки), специальные жидкости (тормозные и охлаждающие).

Техническая прикладная наука о свойствах, качестве и рациональном применении топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей в технике называется химмотология. Термин состоит из трех слов: «химия», «мотор» (двигатель) и «логос» – наука. Химмотология рассматривает вопросы, связанные с эксплуатационными свойствами, качеством и рациональным использованием горюче-смазочных материалов (ГСМ), и знакомит с общими сведениями о конструкциях и особенностях работы различных объектов применения горюче-смазочных материалов.

Химмотология изучает:

- состав, физико-химические и эксплуатационные свойства ГСМ;
- физико-химические процессы, протекающие в двигателях, энергетических установках, агрегатах и механизмах, а также при хранении, перекачивании и транспортировании ГСМ;
- устанавливает зависимость между составом, качеством ГСМ и показателями надежности и эффективности работы техники.

Основные задачи химмотологии:

- обоснование оптимальных требований к качеству и составу ГСМ, обеспечивающих надежную, экономичную и экологически безопасную работу техники с учетом особенностей ее конструкции и условий эксплуатации (особенно в условиях ухудшения качества нефти, использования альтернативных сырьевых источников и т.п.);

- разработка новых высокоэффективных образцов ГСМ, обеспечивающих улучшение технических характеристик машин и механизмов;

- обоснование организационно-технических мероприятий по сохранению качества и снижению потерь ГСМ при хранении, перекачивании и транспортировке;

- унификация, взаимозаменяемость, оптимизация ассортимента ГСМ и обоснование норм их расхода при эксплуатации, ремонте, консервации техники;

- разработка методов оценки эксплуатационных свойств и контроля качества ГСМ;

- утилизация отработанных и некондиционных ГСМ.

Качество ГСМ – совокупность свойств, обеспечивающих возможность выполнения техникой заданных функций в течение установленного ресурса с сохранением эксплуатационных показателей в требуемых пределах. Свойства горюче-смазочных материалов проявляются в процессах создания, производства, испытания, хранения, транспортирования и применения в технике.

Выделяют эксплуатационные и физико-химические свойства.

Эксплуатационные свойства – объективная особенность топлива, которая может проявляться в процессах производства, транспортирования, испытания и применения на технике и характеризует совокупность однородных явлений при этих процессах. Эксплуатационные свойства ГСМ должны обеспечить надежность и экономичность эксплуатации двигателей, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационная стойкость (ДС), прокачиваемость, склонность к образованию отложений и т. д.).

Физико-химические свойства – составная часть эксплуатационных свойств, характеризующая совокупность однородных явлений и определяемая в лабораторных условиях. Физико-химические свойства оценивают показателями физических, химических, спектральных и других свойств, которые измеряются в стандартных условиях (плотность, вязкость, давление насыщенных паров, электродный потенциал, молекулярная масса, поверхностное натяжение, фракционный и групповой химический состав

и др.). Физико-химические свойства являются простыми по отношению к эксплуатационным свойствам. Эти методы позволяют косвенно судить об эксплуатационных свойствах. Например, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, плотность топлива может использоваться для характеристики удельной энергоёмкости топлива, качества прокачивания по трубопроводам, качества распыления в камере сгорания и др.

Химмотологический процесс – совокупность взаимосвязанных и упорядоченных по времени физико-химических процессов превращения ГСМ, протекающих под воздействием внутренних и внешних факторов химмотологической системы и приводящих к изменению ее параметров.

Внутренние факторы:

- конструкционные: принцип работы, устройство, параметры конструкции и рабочих процессов техники;
- эксплуатационные: параметры техники и условий эксплуатации.

Внешние факторы:

- характеристики окружающей среды: температура, давление, влажность, запыленность атмосферы и других внешних воздействий.

Взаимосвязь факторов, определяющих химмотологические процессы и эксплуатационные свойства ГСМ, показана рис. 1.

Химмотологические процессы являются сложными и состоят из взаимосвязанных и упорядоченных по времени физических, химических и физико-химических процессов. Например, горение топлива в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) включает в себя процессы испарения, окисления, термического разложения углеводородов, тепло- и массопереноса.

Одни и те же физико-химические превращения ГСМ могут входить в разные химмотологические процессы. Например, окисление углеводородов лежит в основе процессов воспламенения, горения, образования отложений, коррозии, изменения качества. Каждое свойство измеряют качественно абсолютными и относительными показателями качества.

Показатель качества – количественная характеристика одного или нескольких свойств, составляющих качество, рассматриваемая применительно к определенным условиям ее создания, эксплуатации или потребления, определяемая в абсолютных или относительных величинах. При относительной оценке сопоставляют значение некоторого показателя качества с показателем эталона.

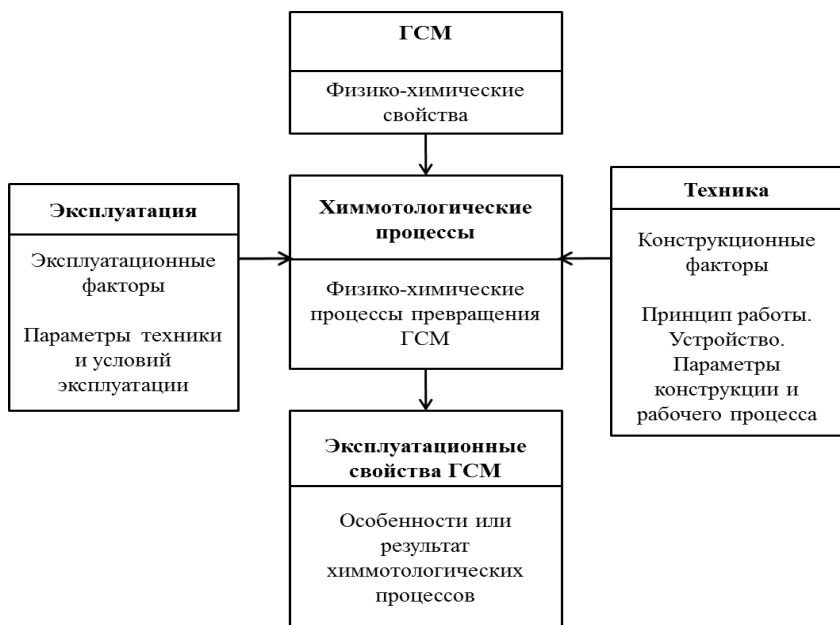


Рис. 1. Формирование эксплуатационных свойств ГСМ

При оценке качества продукции используют три группы количественных показателей: *единичные, комплексные и интегральные*. *Единичные показатели* характеризуют какое-то одно свойство, *комплексные* характеризуют различные, но взаимосвязанные свойства и включают несколько единичных показателей. *Интегральный показатель качества* отражает соотношение суммарного полезного эффекта от эксплуатации продукции к суммарным затратам на ее создание, эксплуатацию или потребление.

Свойства и показатели качества представляют по уровням в соответствии со степенью их сложности. На каждом уровне качества располагают однотипные по физико-химической сущности и степени сложности свойства и показатели качества. Комплексный показатель качества определить трудно, т. к. часто неизвестны аналитические выражения, количественно описывающие внутренние взаимосвязи разных по своей природе процессов и явлений.

Оценка взаимного влияния отдельных свойств на общий уровень качества – очень сложная задача. Часто улучшение одного свойства ухудшает другое. Например, низкикипящие компоненты в топливе улучшают пусковые свойства двигателя, но увеличи-

вают склонность топлива к образованию паровых пробок в топливной системе; гидроочистка дизельных топлив снижает их коррозионную агрессивность, но при этом ухудшаются противоизносные и защитные свойства. В таких случаях устанавливают оптимальные соотношения между различными свойствами.

При оптимизации свойств и оценке качества ГСМ используют следующие характеристики:

Коэффициент весомости – количественная характеристика значимости данного показателя качества продукции среди других показателей.

Регламентированное значение – показатель, установленный нормативной документацией.

Номинальное значение – регламентированный показатель, от которого отсчитывают допустимое отклонение.

Предельное значение – наибольший или наименьший регламентированный показатель.

Оптимальное значение – показатель, при котором достигается наибольший эффект от эксплуатации или потребления продукции при заданных затратах, либо заданный эффект при наименьших затратах, либо наименьшее отношение эффекта к затратам.

Допустимое отклонение – отклонение фактического показателя от номинального значения, находящегося в пределах, установленных нормативной документацией.

Основное требование к показателям качества ГСМ – сопоставимость с соответствующими показателями эффективности техники и их прикладная направленность.

Уровень качества продукции – относительная характеристика качества, основанная на сравнении показателей качества оцениваемой продукции с базовыми значениями соответствующих показателей. Под уровнем качества ГСМ понимают *количественную оценку* степени удовлетворения требований. С позиций экономики под оптимальным уровнем качества понимают такой уровень, при котором достигается максимальное удовлетворение требований потребителя при минимальных затратах общественного труда. Термин «уровень» относят не только ко всей совокупности свойств, входящих в понятие «*качество ГСМ*», но и к каждому свойству в отдельности. Наиболее важный показатель используют при маркировке продукции. Например, для дизельных топлив определяющее значение имеют низкотемпературные свойства. Поэтому, в зависимости от температуры застывания и помутнения, топливо называют «летним», «зимним» или «арктическим».

Уровень свойств ГСМ формируют с учетом:

- требований потребителя;
- технических возможностей и затрат производства;
- экономического эффекта от использования;
- взаимного влияния отдельных эксплуатационных свойств.

По существу, улучшение качества ГСМ и непрерывное совершенствование техники как параллельно развивающиеся процессы и являются основными факторами повышения эффективности применения топлив, смазочных материалов. Производство высококачественных ГСМ способствует:

- снижению расхода топлив и предъявляемых к ним требований;
- уменьшению расхода и сокращению периодичности смены смазочных материалов;
- унификации и сокращению ассортимента товарных нефтепродуктов;
- расширению экспортных возможностей отрасли по товарной продукции и, соответственно, уменьшению вывоза из страны сырой нефти;
- повышению надежности, долговечности и экономичности эксплуатации транспортных средств, оборудования и другой техники.

1.1. Химический состав топлива

Твердые и жидкие топлива представляют собой сложные соединения горючих элементов, молекулярное строение которых еще недостаточно изучено, с включением в себя минеральных примесей и влаги. Элементарный химический анализ этих видов топлив не раскрывает химической природы входящих в них соединений и не может дать достаточно полного представления об их свойствах, но позволяет рассчитать тепловой и материальный баланс горения топлива. Химический состав газообразных топлив, представляющих собой простые смеси, определяют полным газовым анализом и выражают в процентах от их объема. Топливо, поступающее к потребителю, называется рабочим (индекс p), а вещество, составляющее его, — рабочей массой. Элементарный химический состав рабочей массы топлива:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p + A^p + W^p = 100\%,$$

где C – углерод, H – водород, S – сера, O – кислород, N – азот в составе сложных высокомолекулярных соединений; A – негорючие

минеральные примеси, превращающиеся при сжигании топлива в золу, W – влага.

Минеральные примеси и влажность одного и того же сорта топлива в разных районах его месторождения и различных местах могут быть разными, а также могут изменяться при транспортировке и хранении. Более постоянным является состав горючей массы топлива. Имея в виду это обстоятельство, для сравнительной теплотехнической оценки различных сортов топлива ввели условные понятия сухой («с»), горючей («г») и органической массы («о»).

Основной горючей составляющей топлива является углерод, горение которого обуславливает выделение основного количества тепла. Теплота сгорания аморфного углерода 34,4 МДж/кг (8130 ккал/кг). Водород является вторым по значению элементом горючей массы топлива, его содержание в горючей массе твердых и жидких топлив - от 2 до 10 %. Много водорода содержится в природном газе, мазуте и горючих сланцах, меньше всего в антраците. Теплота сгорания водорода в водяной пар — 10,8 МДж/м³ (2579 ккал/м³). Кислород и азот в топливе являются органическим балластом, так как их наличие уменьшает содержание горючих элементов в топливе. Кроме того, кислород, находясь в соединении с водородом или углеродом топлива, переводит некоторую часть горючих элементов в окислившееся состояние и уменьшает их теплоту сгорания. Содержание кислорода велико в древесине и торфе. Азот при сжигании топлива в атмосфере воздуха не окисляется и переходит в продукты сгорания в свободном виде.

Сера может содержаться в топливе в трех видах: органическая $S_{ор}$, колчеданная S_k и сульфатная S_c : $S = S_{ор} + S_k + S_c$. Органическая сера входит в состав сложных высокомолекулярных органических соединений топлива. Колчеданная сера представляет собой ее соединения с металлами, чаще с железом (FeS_2 - железный колчедан), и входит в минеральную часть топлива. Органическая и колчеданная сера $S_{ор+к}$ при горении топлива окисляются с выделением тепла. Сульфатная сера входит в минеральную часть топлива в виде сульфатов $CaSO_4$ и $FeSO_4$ и поэтому в процессе горения дальнейшему окислению не подвергается. Сульфатные соединения серы при горении переходят в золу. В горючую массу топлива входят $S_{ор}$ и S_k , которые при сгорании топлива переходят в газообразные соединения SO_2 , и в небольшом количестве - в SO_3 . Содержание серы в твердых топливах обычно невелико. В нефти сера входит в состав неорганических соединений, в природных газах она практически отсутствует, в попутных газах некоторых нефтяных месторождений содержится немного серы в виде сероводорода

да H_2S и сернистого газа SO_2 . Образующийся при горении топлива сернистый газ и сопутствующий ему в небольшом количестве серный газ SO_3 вызывают коррозию металлических частей парогенераторов и отравляют окружающую местность. Вследствие низкой теплоты сгорания — 9,3 МДж/кг (2220 ккал/кг), присутствие серы уменьшает теплоту сгорания топлива. Поэтому сера является вредной и нежелательной примесью топлива. В табл. 1 приведен элементарный химический состав горючей массы различных видов топлива (индекс – г).

Таблица 1

Химический состав горючей массы

Топливо	Состав горючей массы, %				
	C ^г	W ^г	O ^г	N ^г	S ^{г_{ор+к}}
Древесина	51	6	42,5	0,5	-
Торф	58	6	33	2,5	0,5
Бурый уголь	64-77	4-6	15-25	1	0,5-7,5
Каменный уголь: длиннопламенный тощий	75-80	5-6	10-16	1,5	0,5-7
	88-90	4-4,5	3-4	1,5	1-3
Антрацит	90-93	2-4	2-4	1	0,5-2
Горючие сланцы	60-65	7-9	10-17	1	5-15
Мазут	86-88	10-10,5	0,5-0,8	0,5-3	

Повышенная влажность приводит к снижению теплоты сгорания топлива и увеличению его расхода, к увеличению объема продуктов сгорания, а следовательно, потерь тепла с уходящими газами и затрат на удаление их из парогенератора. Кроме того, высокая влажность способствует выветриванию и самовозгоранию твердого топлива при его хранении. С повышением влажности ухудшается сыпучесть твердых топлив. В зимнее время высокая влажность может вызвать смерзаемость топлива, нарушающую нормальную работу устройств топливоподачи с резким уменьшением подачи топлива.

Влагу топлива подразделяют на две части: *внешнюю и внутреннюю*.

При добыче топлива, транспортировке и хранении в него попадают подземные и грунтовые воды, влага из атмосферного воздуха, вызывая поверхностное увлажнение кусков топлива. С уменьшением размера кусков удельная поверхность топлива увеличивается и увеличивается количество удерживаемой ею внеш-

ней влаги. К внешней также относится капиллярная влага, т. е. влага, заполняющая капилляры и поры, сильно развитые в торфе и бурых углях. *Внешняя* влага может быть удалена механическими средствами и тепловой сушкой.

К *внутренней* влаге относят коллоидную и гидратную влагу. Коллоидная влага является составной частью топлива. В его массе она распределяется очень равномерно. Количество коллоидной влаги зависит от химической природы и состава топлива и содержания влаги в атмосферном воздухе. По мере увеличения степени углефикации топлива содержание коллоидной влаги падает. Много коллоидной влаги в торфе, меньше в бурых углях и мало в каменных углях и антрацитах. Гидратная или кристаллизационная влага химически связана с минеральными примесями топлива, главным образом сернокислым кальцием и алюмосиликатом. Гидратной влаги в топливе содержится мало, она становится заметной в многозольных топливах. При подсушке испаряется часть коллоидной влаги, но практически не изменяется содержание гидратной влаги. Гидратная влага может быть удалена лишь при высоких температурах.

Твердое натуральное топливо при пребывании на воздухе теряет, а подсушенное - приобретает влагу до тех пор, пока давление насыщенного пара влаги топлива не уравнивается с парциальным давлением влаги воздуха, т. е. с его относительной влажностью. Твердое топливо с установившейся в естественных условиях влажностью называют воздушно-сухим топливом.

Важной технической характеристикой является гигроскопическая влажность топлива, получаемая при подсушке до равновесного состояния в воздушной среде при точно выраженных условиях: температуре 20 ± 1 °С и относительной влажности 65 ± 5 % (ГОСТ 8719-58). С повышением степени углефикации топлива гигроскопическая влага уменьшается.

Влажность рабочей массы различных топлив колеблется в широких пределах. Для определения влажности топлива готовят лабораторную пробу измельчением топлива до кусочков размером 3 мм и меньше. Влажность рабочего топлива определяют сушкой лабораторной пробы при температуре около 105 °С до достижения ею постоянной массы.

1.2. Теплотехнические характеристики топлива

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы массы данного топлива, зависит от того, в паровом или жидком состоянии находится влага в продуктах сгорания. Если водяной пар сконденсируется и вода в продуктах сгорания будет

находиться в жидком виде, то тепло парообразования освободится, и тогда количество тепла, выделяющегося при сгорании единицы массы топлива, получается больше.

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива или 1 м³ газового топлива, при условии, что образующиеся водяные пары в продуктах сгорания конденсируются, называется *высшей теплотой сгорания топлива*.

Некоторая часть тепла, выделившаяся при сгорании, затрачивается на образование водяного пара, поэтому теплота сгорания получается меньше освобождающейся при горении химической энергии топлива.

Количество тепла, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого или 1 м³ газового топлива, за вычетом тепла парообразования водяных паров, образующихся при горении, называется *низшей теплотой сгорания*.

Для сравнения по энергетической ценности и эффективности использования различных сортов топлив введено понятие об условном топливе, которому присваивается теплота сгорания, равная $Q_{\text{усл}} = 29,33 \text{ МДж/кг}$ (7000 ккал/кг).

Тепло, выделяющееся при сгорании топлива, воспринимается продуктами сгорания, которые нагреваются до определенной температуры, называемой температурой горения. Различают калориметрическую, теоретическую и действительную температуры сгорания топлива.

В уравнение теплового баланса реального горения входят составляющие, величина которых зависит не только от теплофизических свойств топлива, но и от условий, при которых протекает горение. Например, от степени подогрева топлива и воздуха, потерь теплоты при горении, тепловосприятия в топке, коэффициента избытка воздуха. Чтобы выявить потенциальные возможности топлива, вводят понятие горения без подогрева топлива и воздуха при идеальном адиабатическом процессе, т. е. горения с теоретическим количеством воздуха, без потерь теплоты и без теплообмена в топочной камере и с окружающей средой. Полученная в этих условиях температура продуктов сгорания называется *теоретической*.

Калориметрическая температура отражает влияние подогрева топлива и воздуха и коэффициента избытка расхода воздуха α на температуру адиабатического горения. Повышение температуры подогрева топлива и воздуха увеличивает приход теплоты в зону горения и повышает температуру горения, а увеличение коэффициента избытка воздуха α вызывает увеличение объема про-

дуктов сгорания V_2 , что понижает температуру горения. Поэтому, в зависимости от влияния этих факторов, калориметрическая температура может быть выше или ниже теоретической.

В реальных условиях не все тепло, выделяющееся при горении, идет на нагрев продуктов реакции, так как часть тепла передается экранной системе топочной камеры, и некоторое количество тепла теряется в окружающую среду; кроме того, при высоких температурах происходит диссоциация части продуктов сгорания (CO_2 и H_2O), сопровождающаяся поглощением тепла.

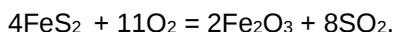
Для каждого типа топки, вида и способа сжигания топлива разработана специальная методика расчета теплообмена в топке и определения действительной температуры газов на выходе из топки.

Отношение действительной температуры горения топлива к теоретической называется *пирометрическим коэффициентом*.

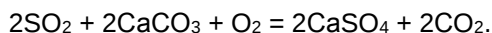
Для оценки эффективности использования топлив в парогенераторах важными теплотехническими характеристиками топлив являются: содержание и состав минеральных примесей, влажность, выход летучих, свойства коксового остатка, величина теплоты сгорания. Определение этих характеристик входит в технический анализ топлива.

В твердом топливе значительную часть примесей составляют внешние примеси. Поэтому содержание минеральных примесей даже в одном и том же виде топлива может сильно колебаться. Основными минеральными примесями являются: силикаты, кремнезем SiO_2 , глинозем Al_2O_3 , глина, сульфиды (преимущественно FeS_2), карбонаты (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3), сульфаты (CaSO_4 , MgSO_4), оксиды металлов, фосфаты, хлориды, соли щелочных металлов.

В процессе горения в среде высоких температур в минеральных примесях топлива происходят физические и химические преобразования. По мере повышения температуры топлива гипс и силикаты теряют свою кристаллизационную влагу. В интервале температур 400–600°C колчедан окисляется:



Сернистый ангидрид, образующийся при окислении колчедана и органической серы, вступает в реакцию с CaCO_3 и O_2 :



При температуре выше 600°C карбонаты разлагаются по реакции

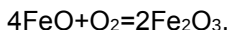


и улетучивается некоторая часть хлоридов и соединений щелочных металлов.

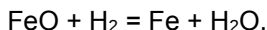
При температуре выше 1000 °C разлагаются сульфаты:



При этих температурах начинается химическое взаимодействие между силикатной основой примесей и другими оксидами. В окислительной среде оксид железа (II) переходит в оксид железа (III):



а в восстановительной среде оксид железа (II) переходит в металл:



Оксид железа (II) может при определенной температуре соединиться с кремнеземом, образуя легкоплавкие силикаты. Этим объясняется наблюдающееся значительное снижение температуры плавления шлаков.

Негорючие минеральные примеси и влага являются *внешним балластом* твердого топлива. Своим присутствием минеральные примеси и влага уменьшают содержание горючей массы в единице массы рабочего топлива; кроме того, при сжигании топлива на испарение влаги затрачивается определенное количество тепла. Поэтому с увеличением зольности и влажности уменьшается теплота сгорания топлива, увеличивается его расход у потребителя, соответственно увеличиваются расходы на добычу и перевозку.

По происхождению различают три вида минеральных примесей.

Первичные примеси в составе материнского вещества перешли в топливо из углеобразователей. Эти примеси связаны с органической массой топлива. По количеству их обычно немного, они равномерно распределены по всей массе топлива и не могут быть удалены из него.

Некоторое количество примесей внесено в топливо в процессе углеобразования как наносы ветром и водой. Эти примеси, называемые *вторичными*, распределены в топливе менее равномерно, иногда встречаются в виде тонких прослоек. Первичные и вторичные минеральные примеси являются внутренними примесями топлива.

Третичные примеси попадают в топливо в виде породы при его добыче от внешнего минерального окружения вырабатываемого пласта и распределены в топливе неравномерно, сравнительно легко отделяются и являются внешними примесями.

Твердый негорючий остаток, получающийся после завершения преобразований в минеральной части топлива в процессе его горения, называют *золой*. Выход газифицирующейся части примесей уменьшает массу золы по отношению к исходным минеральным примесям топлива, а некоторые реакции, например окисление железного колчедана, приводят к его увеличению. Обычно масса золы немного меньше массы минеральных примесей в топливе, лишь в горючих сланцах, вследствие разложения содержащихся в них карбонатов золы, получается значительно меньше по сравнению с массой минеральных примесей. В топочной камере при высоких температурах часть золы расплавляется, образуя раствор минералов, который называется шлаком. Из топки шлаки удаляются в жидком или гранулированном состоянии.

Для оценки степени засоренности горючей массы топлива зольность относят к его сухой массе, выражая ее в процентах. Зольность определяется сжиганием предварительно высушенной пробы топлива определенной массы в платиновом тигле и прокаливанием до постоянной массы (для твердых топлив - при температуре 800 ± 25 °С, для жидких топлив - при 500 °С). Зольность топлива изменяется от долей процента в мазуте и древесине до 40—60 % в сланцах. Зола, образующаяся при сгорании топлива при высоких температурах и кратком времени пребывания в топочной камере, по своему химико-минералогическому составу отличается от золы, образующейся при анализе на зольность сжиганием топлива в лабораторных условиях.

Важными свойствами золы являются ее абразивность и характеристики плавкости. Зола с высокой абразивностью вызывает сильный износ конвективных поверхностей нагрева парогенераторов.

Плавкость золы определяется нагреванием в специальной печи в полувосстановительной газовой среде трехгранной пирамидки стандартных размеров высотой 13 мм и длиной грани ее

основания 6 мм, сделанной из измельченной пробы испытуемой золы (ГОСТ 2057-49).

Различают следующие характеристики плавкости золы:

t_1 — температура начала деформации, при которой пирамидка сгибается или вершина ее закругляется;

t_2 — температура начала размягчения, при которой вершина пирамидки наклоняется до ее основания или пирамидка превращается в шар;

t_3 — температура начала жидкоплавкого состояния, при которой пирамидка растекается на подставке;

t_0 — температура начала истинно жидкого состояния, при котором расплав шлака подчиняется законам Ньютона о течении истинной жидкости.

По характеристикам плавкости золы энергетические угли подразделяются на три группы: с легкоплавкой золой $t_3 \leq 1350$ °С, с золой средней плавкости $t_3 = 1350 \div 1450$ °С и с тугоплавкой золой $t_3 > 1450$ °С.

Одними из наиболее важных теплотехнических характеристик топлив являются величина выхода летучих и свойства коксового остатка.

При нагревании твердых топлив происходит распад термически нестойких сложных кислородсодержащих соединений горючей массы с выделением горючих газов: водорода, углеводородов, оксида углерода (II) и негорючих газов - оксида углерода (IV) и водяных паров. Выход летучих веществ определяют нагреванием пробы воздушно-сухого топлива в количестве 1 г без доступа воздуха при температуре 850 °С в течение 7 мин. Выход летучих, определенный как уменьшение массы пробы испытываемого топлива за вычетом содержащейся в нем влаги, относят к горючей массе топлива.

У разных топлив состав и теплота сгорания летучих веществ различны. По мере увеличения химического возраста топлива содержание летучих веществ уменьшается, а температура их выхода увеличивается. При этом, вследствие уменьшения количества инертных газов, теплота сгорания летучих веществ увеличивается. Для сланцев выход летучих составляет 80-90 % от горючей массы; торфа — 70 %. Для бурых углей — 30-60 %, каменных углей марок Г (газовые) и Д (длиннопламенные) — 30-50 %. У тощих углей и антрацитов выход летучих мал и соответственно равняется 11-13 и 2-9 %. Поэтому содержание летучих веществ и их состав могут

быть приняты в качестве признаков степени углефикации топлива, его химического возраста.

Для торфа выход летучих начинается при температуре примерно 100 °С, бурых и жирных каменных углей – 150-170 °С, горючих сланцев – 230 °С, тощих углей и антрацитов ~400 °С и завершается при высоких температурах – 1100-1200 °С.

После отгонки летучих веществ из топлива образуется так называемый коксовый остаток. При содержании в угле битуминозных веществ, которые при нагревании переходят в пластическое состояние или расплавляются, порошкообразная проба угля, испытываемого на содержание летучих, может спекаться и вспучиваться. Способность топлива при термическом разложении образовывать более или менее прочный кокс называется *спекаемостью*. Торф, бурые угли и антрацит дают порошкообразный кокс. Каменные угли с выходом летучих 42-45 % и тощие угли с выходом летучих менее 17 % дают порошкообразный или слипшийся коксовый остаток.

Угли, образующие спекшийся коксовый остаток, являются ценным технологическим топливом и используются в первую очередь для производства металлургического кокса. Кокс в виде спекшегося или сплавленного остатка получается нагреванием измельченного до размеров 3-3,5 мм угля при температуре 1000°С без доступа воздуха. Свойства кокса зависят от состава органических соединений горючей массы топлива и содержания летучих веществ в нем.

В общем случае не все тепло, выделяющееся при сгорании топлива, используется по назначению. Так, например, при работе парогенератора часть тепла Q_1 расходуется на производство пара, а другая теряется с уходящими газами, шлаком, передается в окружающую среду процессами теплообмена или вовсе не используется из-за химического и механического недожога топлива. Поэтому отношение Q_1 к низшей теплоте сгорания топлива $Q_{н}^p$ называется коэффициентом использования тепла топлива для парогенератора.

Отношение количества теплоты, использованного по назначению, к выделившейся при этом низшей теплоте сгорания топлива - *коэффициент использования тепла топлива*.

2. НЕФТЬ КАК ВАЖНЕЙШИЙ ВИД ТОПЛИВА

Нефть (из тур. *neft*, от персидск. нефт – вспыхивать, воспламеняться) – горючая, маслянистая жидкость со специфическим запахом от светло-коричневого (почти бесцветного) до темно-бурого (почти черного) цвета.

В настоящее время в России действует государственный стандарт ГОСТ Р 51858-2002, в котором прописаны основные характеристики нефтей, добываемых на территории Российской Федерации. В соответствии с этим стандартом приняты 2 определения нефти:

Сырая нефть – жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битума и кокса.

Товарная нефть – нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды (больше 500 веществ или обычно 80-90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4-5 %), преимущественно серосодержащие (около 250 веществ), азотсодержащие (> 30 веществ) и кислородсодержащие (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворённые углеводородные газы (C_1 - C_4 , от десятых долей до 4 %), вода (от следов до 10 %), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1–4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси.

В нефти содержатся парафиновые (обычно 30-35, реже 40-50 % по объёму) и нафтеновые (25-75 %), соединения ароматического ряда (10-20, реже 35 %), соединения смешанного, или гибридного, строения (например, парафино-нафтеновые, нафтено-ароматические).

Наряду с углеводородами в состав нефти входят вещества, содержащие гетероатомы. Серосодержащие – H_2S , меркаптаны, моно- и дисульфиды, тиофены и тиофаны, полициклические (70-90 % концентрируется в остаточных продуктах – мазуте и гудроне); азотсодержащие – преимущественно гомологи пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиррола, порфирины (большей частью концентрируется в тяжёлых фракциях и остатках); кислородсодер-

жащие – нафтеновые кислоты, фенолы, смолисто-асфальтеновые (сосредоточены обычно в высококипящих фракциях).

Элементный состав нефти (% масс.):

углерод – 82-87;

водород – 11-14,5;

сера – 0,01-6 (редко до 8);

азот – 0,001-1,8;

кислород – 0,005–0,35 (редко до 1,2).

Всего в нефти обнаружено более 50 элементов.

2.1. Основные характеристики нефти и нефтепродуктов

К основным характеристикам нефти и нефтепродуктов относятся:

- плотность;
- молекулярная масса (вес);
- вязкость;
- температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения;
- температуры застывания, помутнения и начала кристаллизации.

Как известно, плотность – отношение массы вещества к единице объема. Соответственно размерность этой величины – кг/м³ или г/см³. Поскольку основу нефти составляют углеводороды, то ее плотность 0,65–1,05 (обычно 0,82–0,95) г/см³. Нефть, плотность которой ниже 0,83 г/см³, называется лёгкой, плотность которой 0,831–0,860 г/см³ – средней, если плотность нефти выше 0,860 г/см³ – тяжёлой.

Плотность нефти сильно зависит от температуры и давления. Плотности нефтепродуктов существенно зависят от наличия в них растворенных газов, количества смолистых веществ, фракционного состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает в следующем ряду:

н.алканы → н.алкены → изоалканы → изоалкены → алкилциклопентаны → алкилциклогексаны → алкилбензолы → алкилнафталины

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов.

Для нефти и нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества и изменяется в следующих пределах:

Нефтепродукт	Плотность, г/см ³
Бензин	0,710 - 0,750
Керосин	0,750 - 0,780
Дизельное топливо	0,800 - 0,850
Масляные погоны	0,910 - 0,980
Мазут	~0,950
Гудрон	0,990 - 1,000
Смола	> 1,000

Для характеристики нефти, как правило, используют величины относительной плотности.

Относительная плотность (ρ) – это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта (m_n^t) при температуре определения к массе дистиллированной воды при 4 °C (m_v^t), взятой в том же объеме:

$$\rho^t_4 = m_n^t / (m_v^t).$$

Плотность воды при 4 °C равна единице, следовательно, численные значения абсолютной и относительной плотностей совпадают.

Наряду с плотностью существует понятие относительного удельного веса. Относительным удельным весом (γ) называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу дистиллированной воды при 4 °C в том же объеме.

Совершенно очевидно, что при одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны друг другу.

Зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер. Зная плотность нефти при температуре t градусов, можно найти ее плотность при 20 °C:

$$\rho^{20}_4 = \rho^t_4 + \Delta t \cdot (t - 20),$$

где Δt – температурная поправка к плотности на 1 град; находится по таблицам или может быть вычислена по формуле

$$\Delta t = (18,310 - 13,233 \cdot \rho^{20}_4) \cdot 10^{-4}.$$

В ряде случаев эту формулу приводят в несколько измененном виде и называют формулой Д.И. Менделеева:

$$\rho^t_4 = \rho^{20}_4 - \Delta t \cdot (t - 20).$$

Таким образом, плотность нефти и нефтепродуктов уменьшается с ростом температуры.

Определение плотности проводят с помощью ареометров или *нефтеденсиметров*, гидростатических весов Мора-Вестфалья или пикнометрическим методом. Последний метод определения считается наиболее точным.

Молекулярная масса (молекулярный вес). Молекулярный вес нефти и нефтепродуктов имеет лишь усредненное значение и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси (M_{cp}). Для большинства нефтей средняя молекулярная масса находится в пределах 250-300 у.е. По мере увеличения диапазона кипения нефтяных фракций молекулярная масса (M_{cp}) плавно увеличивается от 90 (для фракции 50-100 °С) до 480 (для 550-600 °С).

Для определения среднего молекулярного веса нефтепродуктов используются криоскопический и эбулеоскопический методы. Молекулярные веса отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности, поэтому, зная молекулярную массу отдельных компонентов и их содержание в смеси, можно рассчитать средний молекулярный вес нефтепродуктов:

$$M_{cp} = M_1 n_1 + M_2 n_2 + M_3 n_3 + \dots$$

Для технологических расчетов молекулярной массы используют специальные графики зависимости средней молекулярной массы от средней температуры кипения или плотности нефти. Связь между молекулярной массой и относительной плотностью (ρ^{15}) нефтяных фракций определяется по формуле Крега

$$M = \frac{44,29 \rho^{15}}{1,03 - \rho^{15}}.$$

Вязкость (или внутреннее трение). Вязкость нефти и нефтепродуктов зависит от химического и фракционного состава. Различают динамическую (η) и кинематическую (ν) вязкости:

$$\nu = \eta / \rho.$$

Динамическая вязкость (η) или внутреннее трение – это свойство реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Это свойство проявляется при движении жидкостей. Динамическую вязкость иногда характеризуют как сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух слоев. Единица измерения в Международной системе единиц (СИ) — Па·с, в системе СГС — Пуаз; 1 Па·с = 10 Пуаз.

Кинематическая вязкость (ν) – величина, равная отношению динамической вязкости (η) к ее плотности (ρ) при той же температуре. Единица измерения в СИ - м²/с, в СГС - Стокс, внесистемная единица - градус Энглера. Кинематическая вязкость является важнейшей характеристикой нефтяных смазочных масел, поскольку именно от величины вязкости зависит способность смазочного масла обеспечивать необходимый гидродинамический режим смазки.

Кинематическая вязкость может быть получена как отношение динамической вязкости к плотности вещества и своим происхождением обязана классическим методам измерения вязкости, таким как измерение времени вытекания заданного объема через калиброванное отверстие под действием силы тяжести. Прибор для измерения вязкости называется вискозиметром.

Внутреннее трение жидкостей, как и газов, возникает при движении жидкости вследствие переноса импульса в направлении, перпендикулярном к направлению движения. Справедлив общий закон внутреннего трения. Динамическая вязкость жидкостей уменьшается с увеличением температуры и растёт с увеличением давления.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 см³ нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 см³ дистиллированной воды при 20 °С. Условная вязкость – величина относительная, безразмерная и выражается в условных градусах (ВУ).

Между величинами условной и кинематической вязкости выведена эмпирическая зависимость:

для η от 1 до 120 сСт

$$\nu_t = (7,24 \text{ ВУ}_t - 6,25/\text{ВУ}_t) \text{ или}$$

для $\eta > 120 \text{ сСт}$

$$\nu_t = (7,31 \text{ ВУ}_t - 6,31/\text{ВУ}_t),$$

$$\nu_t = 7,4 \text{ ВУ}_t.$$

Для нефтепродуктов, по мере увеличения их молекулярного веса и температуры кипения, вязкость значительно возрастает. Так, например, вязкость бензинов при 20 °С приблизительно равна

0,6 сСт, а вязкость остаточных масел 300-400 сСт. Следует помнить, что вязкость масел не обладает свойством аддитивности. Поэтому вязкость смеси масел нельзя определить расчетным путем как средневзвешенную величину. Для определения вязкости смесей пользуются специальными номограммами. По этим номограммам (кривым) можно установить в каких соотношениях следует смешать компоненты для получения масел с заданной вязкостью.

Значение вязкости сильно зависит от температуры. При низких температурах вязкость нефтепродуктов значительно повышается и наоборот. Поскольку многие масла и другие нефтепродукты эксплуатируются в широком диапазоне температур, то характер температурной кривой вязкости служит для них важной качественной характеристикой. Чем эта кривая (зависимость) более пологая, тем выше качество масла.

Зависимость вязкости от температуры описывается эмпирической формулой Вальтера:

$$\lg [\lg(v_t + 0.6)] = A - B \lg T,$$

где А и В – постоянные величины.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел применяют следующие показатели:

- отношение вязкости при 50 °С к вязкости при 100 °С (γ_{50}/γ_{100});
- температурный коэффициент вязкости (ТКВ). Его определяют в диапазоне от 0 до 100 °С и от 20 до 100 °С по формулам:

$$\begin{aligned} \text{ТКВ}_{0-100} &= (v_0 - v_{100})/v_{50}, \\ \text{ТКВ}_{20-100} &= 1,25(v_{20} - v_{100})/v_{50}; \end{aligned}$$

- индекс вязкости – условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого и эталонного масла. Обычно рассчитывается по специальным таблицам на основании значения кинематической вязкости при 50 и 100 °С. В частности, его определяют как отношение значений кинематической вязкости нефтепродукта при 50 и 100 °С соответственно:

$$I = v_{50}/v_{100}.$$

Кинематическая вязкость массовых видов товарных продуктов, кроме бензинов, нормируется стандартами в следующих пределах (табл. 2).

Таблица 2

Кинематическая вязкость товарных продуктов

Топливо	Температура, °C			
	20	50	80	–40
Реактивное топливо:				
ТС-1	$\geq 1,30 (1,25)^*$	–	–	≤ 8
РТ	$\geq 1,25$	–	–	≤ 16
Т-8В	$\geq 1,5$	–	–	≤ 16
Е-6	$\leq 4,5$	–	–	≤ 60
Дизельное топливо:				
летнее «Л»	3,0–6,0	–	–	–
зимнее «З»	1,8–5,0	–	–	–
арктическое «А»	1,5–4,0	–	–	–
Котельное топливо:				
Ф-5	–	$\leq 36,2$	–	–
Ф-12	–	$\leq 89,0$	–	–
М 40	–	–	$\leq 59,0$	–
М 100	–	–	$\leq 118,0$	–

* В скобках – показатель для первого, без скобок – высшего сорта.

Вязкость смазочных масел. При выборе смазочного масла для конкретного вида техники прежде всего учитывают влияние вязкости на следующие технические параметры: затраты энергии на трение, несущую способность масляного слоя, прокачиваемость, охлаждение деталей, очистку деталей от загрязнения. В технических требованиях на каждый вид смазочного масла устанавливается минимальное значение вязкости при 100 °C, например, для бензиновых автомобильных двигателей 5–12, авиационных поршневых 14–20,5; автомобильных двигателей 8–16, авиационных турбореактивных 8–8,3 (50 °C) мм²/с.

Кроме внешних факторов (температура, давление), вязкость зависит от объема, строения молекул масла и взаимодействия

между собой и с другими компонентами. Этим масляные фракции отличаются от низших углеводородов (пентана, гептана и др.), вязкость которых возрастает с увеличением молекулярной массы по линейному закону. В маслах большую роль играют межмолекулярные взаимодействия, особенно при температурах ниже 50 °С. При высоких температурах (200–250 °С) зависимость вязкости от температуры у смазочных масел аналогична низшим углеводородам. Например, n-алканы в маслах взаимно ориентируются, их молекулы располагаются параллельно друг другу (жидкие кристаллы). Они могут быть зародышами трехмерных кристаллов. При дальнейшем понижении температуры концентрация дисперсной фазы увеличивается, формируется дисперсная структура. При течении масла связи между частицами, как правило, нарушаются, и вязкость масла понижается. Подобные жидкости не подчиняются уравнению Ньютона (независимость вязкости от градиента скорости). Если вязкость зависит от скорости течения, то она называется аномальной. Это свойственно так называемым неньютоновским жидкостям.

Итак, вязкость масел зависит от химического строения молекул углеводородов: минимальная вязкость – у алканов нормального и изостроения; при прочих равных условиях вязкость циклоалканов больше, чем аренов; полициклические углеводороды имеют большую вязкость, чем моноциклические; с увеличением числа колец в молекуле вязкость возрастает. Содержание алканов, как и смолисто-асфальтеновых веществ, в очищенных масляных фракциях незначительное, поэтому они не оказывают заметного влияния на вязкость масла. Гетероатомные соединения (сернистые, продукты окисления углеводородов) могут формировать мицеллы, ухудшающие вязкостные свойства масел.

Вязкостно-температурные свойства масел, наряду с вязкостью, имеют значение, т. к. определяют рабочий интервал температур применения масла. Чем больше пологость вязкостно-температурной кривой, тем больше ИВ и лучше качество масла (рис. 2, 3). Величина индекса вязкости ИВ определяется коллоидно-химическими свойствами масла и зависит от молекулярной массы, химического строения, соотношения и концентрации в масле углеводородов различных классов.

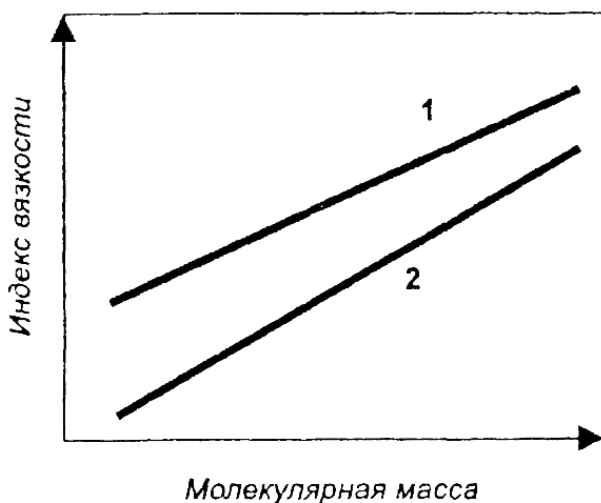


Рис. 2. Влияние молекулярной массы углеводородов масла на вязкостно-температурные свойства (величину ИВ):
1 – изоалканы; 2 – алкилзамещенные моноциклические арены и циклоалканы

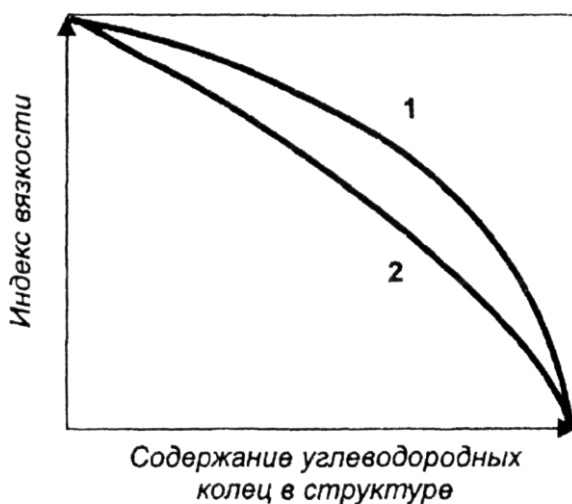


Рис. 3. Влияние содержания углеводородных атомов в кольцах углеводородов масла на вязкостно-температурные свойства (величину ИВ) масла: 1 – алкилпроизводные аренов; 2 – алкилпроизводные циклогексанов

Максимальной величиной ИВ характеризуются n-алканы (ИВ более 200), меньшей величиной – изоалканы, причем величина ИВ уменьшается с увеличением степени разветвленности углеводородной цепи. ИВ циклоалканов и аренов возрастает с увеличением отношения числа атомов углерода в алкильных цепях к числу атомов углерода в циклической части молекулы (см. рис. 3). Величины ИВ и вязкости смесей углеводородов не подчиняются правилу аддитивности (используют эмпирические формулы или номограммы).

Регулирование коллоидно-химических свойств топлив и масел, в том числе и реологических, осуществляется введением в них функциональных присадок (ПАВ, молекулы которых содержат полярные и неполярные группы). В составе полярных функциональных групп – атомы O, S, N, P, Ba и Ca. Эти атомы создают постоянный дипольный момент, что приводит к образованию связей различной прочности между группами и молекулами. Неполярные группы – алкильные, циклоалкильные, арильные радикалы (R) определяют растворимость присадок в масле.

Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Продукты нефтепереработки относятся к числу пожароопасных веществ. Пожароопасность керосинов, масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов оценивается температурами вспышки и воспламенения.

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. Следует отметить, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов – нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от 30 до 40 °C, керосинов 30-60 °C, дизельных топлив 30-90 °C и нефтяных масел 130-320 °C. По температуре вспышки можно судить о наличии примесей более низкокипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Температурой воспламенения называется температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 с. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем больше эта разница. При наличии в маслах летучих примесей эти температуры сближаются.

Температурой самовоспламенения называется температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения. Температура самовоспламенения уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300-350 °C, а бензины только при температуре выше 500 °C.

При появлении внешнего источника пламени (огня или икры) положение резко меняется, и легкие нефтепродукты становятся взрыво- и пожароопасными.

Из углеводородов самыми высокими температурами самовоспламенения характеризуются ароматические углеводороды.

Температуры застывания, помутнения и начала кристаллизации. Нефть и нефтепродукты не являются индивидуальными веществами, а представляют собой сложную смесь органических соединений. Поэтому они не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. Влияние температуры на агрегатное состояние нефти и нефтепродуктов имеет важное значение при их транспортировке и эксплуатации.

Низкотемпературные свойства нефти, дизельных и котельных топлив, а также нефтяных масел характеризуются температурой застывания. Карбюраторные, реактивные и дизельные топлива характеризуются температурой помутнения. Карбюраторные и реактивные топлива, содержащие ароматические углеводороды, характеризуются температурой начала кристаллизации. Указанные характеристики не являются физическими константами, однако достаточно четко определяют температурный диапазон практического применения соответствующих нефтепродуктов.

Температура застывания характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне низких температур. Чем больше содержание парафинов (твердых углеводородов), тем выше температура застывания нефтепродукта. Следует отметить, что потеря текучести может быть связана и с увеличением вязкости продукта с понижением температуры. Например, кинематическая вязкость остаточного авиамасла при 50 °C равна 2 сСт, при 0 °C – 130 сСт, а при –25°C она повышается до 3500 сСт. При такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Температура помутнения указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха (это особен-

но опасно для авиационных топлив, поскольку образующиеся кристаллики льда могут засорять топливоподающую аппаратуру, что может привести к трагедии).

Температура начала кристаллизации карбюраторных и реактивных топлив не должна превышать – 60 °С. По этой причине в зимних сортах бензина нежелательно наличие высокого содержания ароматических углеводородов. При повышенном содержании бензола и некоторых других ароматических углеводородов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристаллов, что приводит к засорению топливных фильтров и остановке двигателя.

2.2. Электрические, оптические свойства нефти, ее растворимость

Безводная нефть и нефтепродукты являются диэлектриками (диэлектрическая проницаемость нефти ~2 Ф/м; для сравнения у стекла она ~7-8 Ф/м). У безводных чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна, что имеет важное практическое значение и применение. Так, твердые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изоляторов, а специальные нефтяные масла (конденсаторное, трансформаторное) – для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры, например для наполнения кабелей высокого давления. Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызвать искру, а следовательно, и загорание нефтепродукта. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т.п.

К оптическим характеристикам нефти относятся цвет, флуоресцентная и оптическая активность.

Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефти придает содержащиеся в них смолы и асфальтены, а также некоторые сернистые соединения. Чем тяжелее нефть, тем больше содержится в ней смолисто-асфальтеновых веществ и тем она темнее.

Флуоресценцией называется свечение в отраженном свете. Это явление характерно для сырой нефти и нефтепродуктов. Причины флуоресценции нефти точно не известны. Не исключено, что это связано с наличием в нефти полиядерных ароматических углеводородов или примесей. Не случайно глубокая очистка нефти ликвидирует флуоресценцию.

Под оптической активностью нефтепродуктов, как и других органических соединений, понимают их способность вращать

плоскость поляризации света. Большинство нефтей вращают плоскость поляризации вправо, т.е. содержат в своем составе правовращающие изомеры. Практического значения это свойство нефти не имеет.

Для количественной характеристики оптических свойств нефти и нефтепродуктов нередко используют показатель преломления (n_D^{20}), удельную рефракцию (r), рефрактометрическую разность (R_i), удельную дисперсию (δ).

Удельная рефракция (r) определяется формулой Л. Лоренца и Г. Лоренца

$$r = (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)\rho$$

или формулой Гладсона-Дейля

$$r = (n_D - 1)/\rho.$$

В обеих формулах значения показателя преломления и плотности берутся для одной и той же температуры.

Рефрактометрическая разность (интерцепт рефракции) R_i также связана с плотностью и показателем преломления:

$$R_i = n_D^{20} - \rho^{20}/2.$$

Эта константа имеет постоянное значение для отдельных классов углеводородов, например: у алканов – 1,0461; моноциклических углеводородов – 1,0400; полициклических – 1,0285; ароматических – 1,0627 и т.п.

Удельная дисперсия (δ) характеризует отношение разности показателей преломления для двух различных частей спектра к плотности:

$$\delta = (n_F - n_C) 10^4/\rho,$$

где n_F и n_C – показатели преломления для голубой и красной линий водорода соответственно ($\lambda = 4861$ и 6563 нм).

Растворимость и растворяющая способность нефти. Нефть и жидкие углеводороды хорошо растворяют йод, серу, сернистые соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство нефтепродуктов широко используется в технике. Не случайно на основе нефтепродуктов производят большое число высококачественных растворителей для лакокрасочной, резиновой и других отраслей промышленности. Нефть также хорошо раство-

ряет газы (воздух, оксид и диоксид углерода, сероводород, газообразные алканы и т.п.).

В воде нефть и углеводороды практически не растворимы. Из углеводородов худшая растворимость в воде у алканов, в несколько большей степени растворимы в воде ароматические углеводороды.

3. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. Классификация товарных нефтепродуктов

В основу классификации товарных нефтепродуктов положены различные принципы, например по способу их производства или по фазовому составу. Поскольку требования к объему производства и к качеству товаров диктуют их потребители, принято классифицировать нефтепродукты по их назначению.

В соответствии с этим различают следующие нефтепродукты:

- Моторные топлива (МТ). В зависимости от принципа работы двигателя их подразделяют на авиационные и автобензины (АБ), реактивные (РТ), дизельные топлива (ДТ).

- Энергетические топлива (газотурбинные, котельные).

- Нефтяные масла.

Смазочные масла:

- моторные для поршневых и реактивных двигателей;
- трансмиссионные и осевые для смазки автомобилей, тракторных зубчатых передач различного типа и т. п.;
- индустриальные масла для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования (по значению вязкости их подразделяют на легкие, средние и тяжелые);
- энергетические масла (турбинные, компрессионные и цилиндрические) – для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара, воздуха.

Несмазочные (специальные масла) предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, пароструйных насосах и гидравлических устройствах, трансформаторах, конденсаторах и т. п.

- Углеродные и вяжущие материалы (нефтяные коксы, битумы, нефтяные пеки).

- Нефтехимическое сырье. К этой группе можно отнести: ароматические углеводороды (БТК, нафталин и др.), сырье для

пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).

- Нефтепродукты специального назначения подразделяются на следующие группы: термогазойль (сырье для производства технического углерода); консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные); осветительный керосин; присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы; элементная сера; водород и др.

Из перечисленных выше нефтепродуктов более 50 % в настоящее время составляют моторное топливо (МТ) – ежегодно в мире потребляется 1,5 млрд т МТ.

3.2. Автомобильные и авиационные бензины

Детонационная стойкость (ДС) является основным показателем качества авиационных бензинов и автомобильных бензинов (АБ); она характеризует способность бензина сгорать в двигателе внутреннего сгорания (ДВС) с воспламенением от искры без детонации. Для бездетонационного горения наиболее благоприятны такие значения параметров, которые обеспечивают минимальное время сгорания, низкие температуры и наилучшие условия гомогенизации рабочей смеси в камере сгорания. Из этого принципа следует, что при конструировании бензиновых двигателей необходимо стремиться к уменьшению диаметра цилиндров, увеличению их числа и числа оборотов коленчатого вала, обеспечению интенсивного теплообмена. С повышением степени сжатия уменьшается время сгорания рабочей смеси, но, с другой стороны, в результате повышения температуры в камере сгорания возрастает вероятность возникновения детонации (возможно неконтролируемое самовоспламенение топлива). Вероятность возникновения детонации при работе на определенном двигателе существенно зависит от химического состава применяемого АБ. Наиболее стойки к детонации ароматические и изопарафиновые углеводороды и склонны к ней нормальные парафиновые углеводороды бензина. Оценка ДС бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия (УИТ-65). В качестве эталонных углеводородов приняты изооктан (2,2,4-триметилпентан) и н-гептан, а за меру ДС – октановое число (ОЧ). ОЧ изооктана – 100, а гептана – 0. Определение ОЧ на установке УИТ-65 ведут при двух режимах: частота вращения коленчатого вала 900 об/мин (моторный метод) и при 600 об/мин (исследовательский метод). ОЧ бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют чув-

ствительностью. Чувствительность зависит от химического состава бензина, например, наибольшая у алкенов (пропилен: ОЧММ – 84,9, ОЧИМ – 101,4, чувствительность – 16,5), несколько меньше у аренов (толуол: 102,1, 115, 12,9 соответственно), затем идут нафтенy и самая низкая чувствительность у алканов (этан: 104, 107,1, 3,1 соответственно).

Оценку ДС авиационных бензинов проводят на бедной и богатой смесях в условиях наддува. Детонационную стойкость обозначают дробью: числитель – ОЧИМ на бедной смеси, а знаменатель – сортность на богатой смеси в условиях наддува. Сортностью авиабензина называют возможное увеличение мощности двигателя (выраженное в процентах) при работе на испытуемом топливе за счет увеличения наддува по сравнению с мощностью, получаемой на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100 единиц.

3.3. Состав нефтяных и альтернативных топлив

Топлива характеризуются фракционным, компонентным и групповым химическим (углеводородным и неуглеводородным) составами и т. д. Наибольшее влияние на эксплуатационные и экологические свойства всех видов топлив оказывает их групповой химический состав. Остаточные топлива не могут быть охарактеризованы групповым химическим составом, т. к. представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородных и неуглеводородных соединений сложной гибридной структуры. Все товарные топлива получают компаундированием фракций первичных и вторичных процессов (табл. 3).

Таблица 3

Фракционный и компонентный состав основных видов топлив

Топливо	Предел выкипания, °С	Основные компоненты
Бензины	35–200	Прямогонная фракция, риформат, изомеризат, легкие углеводороды
Реактивные топлива	140–280	Прямогонные, гидроочищенная керосино-газойлевая фракция
Дизельные топлива	200–360	Прямогонная, гидроочищенная газойлевая фракция
Котельные топлива (мазуты)	Выше	Остатки прямой перегонки нефти, газойли

Групповой химический состав топлив. В состав топлив входят углеводороды и неуглеводородные (гетероатомные) соединения различных классов, в основном определяющие физические, физико-химические и эксплуатационные свойства товарных продуктов (табл. 4).

Таблица 4

Групповой химический состав основных видов топлив

Топливо	Углеводороды	Гетероатомные соединения
Бензины	Алканы, циклоалканы, моноциклические арены, олефины	Серо-, азот-, кислород-, металлсодержащие соединения, высокомолекулярные полигетероатомные соединения (смолы)
Реактивные, дизельные топлива	Алканы, моно- и бициклические алканы и арены, олефины	
Котельные топлива	Углеводороды смешанного строения	

4. КАЧЕСТВО ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В условиях промышленного производства и эксплуатации необходимо регулировать состав топлива (Т) и смазочных материалов (СМ). При производстве регулирование топлив и смазочных масел производится с помощью современных технологических процессов и добавлением специальных присадок на стадии получения товарных продуктов. В условиях применения Т и СМ для предотвращения (или минимизации) нежелательных изменений и для восстановления качества продукции используют физические (фильтрование, сепарирование и т. д.) и химические методы (гидрогенизация, применение реагентов).

4.1. Изменение состава и качества топлив и смазочных материалов в условиях производства и применения

При производстве, транспортировании, хранении и применении топлив и смазочных материалов протекают следующие основные процессы, изменяющие их качество:

1) физические: испарение легких фракций, загрязнение механическими примесями, поглощение влаги, кристаллизация, смешение с другими нефтепродуктами и др.;

2) химические: окисление углеводородов и гетероатомных соединений, полимеризация, коррозия металлов и др.;

3) физико-химические: коагуляция механических примесей и продуктов окисления, сольватация, адсорбция и десорбция на металлических поверхностях узлов трения и др.

Испарение легких фракций. Общие потери топлив от испарения – около 10 %. Испарение бензинов приводит к уменьшению октанового числа, ухудшению пусковых свойств, увеличению нагарообразующей способности топлива и износа деталей. Скорость испарения дизельных топлив в цилиндрах двигателя составляет 0,001–0,004 с (в 10–15 раз быстрее, чем в бензиновом двигателе).

Испаряемость смазочных масел – около 15–20 % приводит к потерям масла и загрязнению окружающей среды.

Обводнение топлив и масел (поглощение влаги из атмосферы, конденсация воды из отработанных газов двигателя) ухудшает объемные и поверхностные свойства, в частности низкотемпературные свойства топлив и масел, усиливает электрохимическую коррозию и износ деталей топливно-масляных систем.

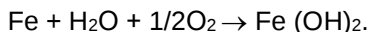
Процессы окисления, коррозии, трения и износа. Топливо нагревается в условиях эксплуатации до 120–150 °С и выше за счет теплоотдачи масла в топливно-масляных агрегатах (теплообменниках). Масла нагреваются в подшипниках: компрессоров до 150–200 °С, турбины до 250–300 °С.

Механические примеси в топливах – это смесь пыли и продуктов коррозии с адсорбированными на них смолистыми соединениями. Преобладающий размер части 1–50 мкм. Механические примеси содержат (% масс.): 20–40 кремния, 30–40 железа, 30–50 кислорода и до 10–20 – других химических элементов.

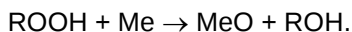
Смолистые вещества в топливах откладываются на впускных трубопроводах и клапанах, нарушая их работу, вызывают нагарообразования в камерах сгорания и т. п.

Низкомолекулярные кислоты координируют металлы по химическому механизму.

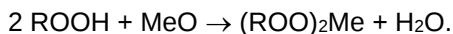
Электрохимическая коррозия с образованием гидроксида:



Или взаимодействие металла, например двухвалентного, с гидропероксидами:



Взаимодействие оксида металла с карбоновыми кислотами:



Вода (в свободном или эмульсионном состоянии) ухудшает прокачиваемость, фильтруемость при низких температурах и т. п.;

ухудшает антикоррозионные свойства масел, вызывает разжижение смазок, гидролиз присадок.

4.2. Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при производстве товарных продуктов

Одной из наиболее важных задач химмотологии является обоснование оптимальных технических требований к качеству топлива и ГСМ и повышение эффективности их применения на основе анализа опыта эксплуатации техники. Такие требования включают нормы на физико-химические, эксплуатационные свойства топлива и ГСМ с учетом их себестоимости, экологичности и технологичности получения. Поэтому химмотология начинается на предприятии по производству Т и СМ, где формируются их свойства, а далее – она имеет дело с изменениями этих свойств в условиях транспортирования, хранения и применения товарных продуктов. В табл. 5 даны технологические процессы регулирования (оптимизации) состава и свойств технологическими методами.

Выбор метода или технологии регулирования состава и свойств Т и СМ зависит от соответствия Т и СМ эксплуатационным требованиям.

4.3. Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при хранении и применении

В условиях транспортирования, хранения и применения топлива происходит изменение состава и ухудшение свойств товарных топлив и масел. Для удаления из топлива и масел механических примесей, воды применяются физические процессы: отстаивание, декантация, центрифугирование, фильтрование.

Процессы окисления компонентов топлив и масел в условиях применения протекают за счет растворенного в них кислорода воздуха.

Загрязнение топлив и смазочных масел. В летний период в средней климатической зоне содержание механических примесей в бензинах, реактивных и дизельных топливах составляет (% масс.): в резервуарах НПЗ – 0,0002, в железнодорожных цистернах – до 0,003, в автоцистернах – до 0,0008, в баках автомобилей – до 0,009, самолетов – до 0,0004. Преобладают частицы пыли и продуктов коррозии размером 1–70 мкм. Накопление механических примесей в топливах приводит к нарушению работы топливных фильтров, увеличению износа агрегатов топливно-масляных систем.

Таблица 5

Основные технологические процессы в регулировании состава и свойств топлив и масел при их производстве

Продукт	Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Бензин	Каталитический риформинг	Превращение циклоалканов в арены	Повышение детонационной стойкости (ОЧ), улучшение экологических свойств, повышение химической стабильности при хранении и применении бензинов
	Изомеризация	Получение изоалканов из н-алканов	
	Алкилирование	Получение изоалканового компонента алкилированием изобутана олефинами	
	Компаундирование, добавление присадок	Введение высокооктановых добавок (аренов, МТБЭ и др.), присадок	
Реактивные топлива	Гидроочистка	Удаление меркаптанов, смолистых гетеросоединений	Повышение термической стабильности, снижение коррозионной агрессивности
	Гидрирование	Снижение содержания аренов, удаление меркаптанов, смолистых, гетероатомных соединений	Повышение теплоты сгорания, термической стабильности, снижение коррозионной агрессивности
	Добавление присадок	Введение антиокислительных, противоизносных, противоводокристаллизующих присадок	Повышение химической стабильности, электропроводимости, улучшение противоизносных свойств, предотвращение образования кристаллов льда

Продукт	Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Дизельное Топливо	Гидроочистка	Удаление меркаптанов, смолистых, гетероатомных соединений	Повышение термической стабильности, снижение коррозионной агрессивности, улучшение экологических свойств
	Каталитическая депарафинизация	Удаление н-алканов	Улучшение низкотемпературных свойств
	Добавление присадок	Введение депрессорных присадок	Улучшение низкотемпературных, противоизносных свойств
Смазочные масла	Деасфальтизация гудрона	Удаление САВ из гудрона	Повышение термической стабильности
	Селективная очистка дистиллятных и остаточных масляных фракций	Удаление полициклических аренов с короткими боковыми цепями, САВ	Улучшение вязкостно-температурных свойств (повышение ИВ)
	Депарафинизация	Удаление твердых углеводородов	Улучшение низкотемпературных свойств (снижение температуры застывания)
	Гидроочистка	Удаление продуктов окисления, гетероатомных соединений	Повышение термической стабильности масел

Продукт	Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
	Гидрокрекинг	Удаление гетероатомных соединений, расщепление и гидрирование осколков молекул и аренов, снижение молекулярной массы, плотности, вязкости	Получение масел с высокой термической стабильностью, низкодзастывающими свойствами, высоким ИВ
	Гидродепарафинизация	Изомеризация, крекинг н-алканов	Получение масел с улучшенными низкотемпературными свойствами
	Гидроизомеризация	Изомеризация н-алканов, радикалов линейного строения в молекулах аренов	Улучшение низкотемпературных свойств
	Добавление присадок	Введение депрессорных, антиокислительных, противоизносных, антикоррозионных и других присадок	Улучшение низкотемпературных свойств, химической стабильности, смазочных, защитных и других свойств
Товарные топлива, базовые масла	Компаундирование	Оптимизация группового химического состава	Оптимизация физико-химических, эксплуатационных свойств

На содержание примесей в топливах и маслах установлены следующие нормы (не более, % масс.):

- автомобильные, авиационные бензины, реактивные, дизельные топлива – отсутствие (визуальный контроль);
- топлива для средне- и малооборотных дизелей – 0,2;
- газотурбинные топлива – 0,4;
- котельные топлива – 2,5;
- автомобильные моторные масла – отсутствие (без присадок, визуальный контроль), 0,03 (с присадками);
- дизельные масла – 0,007 (без присадок), 0,08 (с присадками);
- трансмиссионные масла – 0,07 (без присадок), 0,08 (с присадками);
- промышленные масла – 0,1;
- турбинные масла – отсутствие (визуальный контроль).

Удаление примесей из топлив и масел осуществляется путем отстаивания, фильтрования, центрифугирования, приводящее к разрушению суспензий твердых частиц загрязнений (пыль, песок, продукты коррозии, осадки) и эмульсий воды в топливах и маслах.

При отстаивании в ламинарном режиме скорость осаждения частиц (W) определяется по формуле Стокса

$$W = \left[\frac{2r^2}{9\eta} \right] (\rho_1 - \rho_0) g ,$$

где r – средний радиус частиц; η – динамическая вязкость жидкой фазы; $(\rho_1 - \rho_0)$ – разница плотностей частицы и жидкой фазы; g – ускорение свободного падения.

Формула применима для частиц размером 0,1–100 мкм, т. е. в наиболее типичном для топлив и масел диапазоне (наличие ПАВ, пузырьков воздуха, форма частиц влияют на скорость осаждения). Из мазутов и масел можно удалить лишь частицы размером не менее 50–100 мкм. Увеличение скорости отстаивания возможно путем повышения температуры и применения коагулирующих присадок. Оптимальная температура отстаивания топлив 40–70 °С, мазутов и масел – в диапазоне 70–90 °С. В качестве ПАВ (0,005 %) используются неорганические электролиты (Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и др.), органические электролиты (ионогенные ПАВ) или неэлектролиты (неионогенные ПАВ типа 2-бензтиазола, октадециламида γ -оксимасляной кислоты, для масел – алкил и ал-

киларилсульфонаты типа алкилбензол- и алкилтолуолсульфоната), гидрофильные высокомолекулярные соединения и поверхностно-активные коллоиды. По коагулирующей способности поверхностно-активные вещества могут быть расположены в следующий ряд: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Центрифугирование (сепарация) – это процесс разделения суспензий или эмульсий в поле центробежных сил, возникающих при вращении сплошного или перфорированного барабана с загруженным в него топливом или маслом. Скорость сепарации частиц по сравнению с осаждением увеличивается в N раз:

$$N = \sqrt{K_{\text{ц}}} = \sqrt{\omega^2 R / g},$$

где $K_{\text{ц}}$ – фактор разделения; ω – угловая скорость вращения барабана; R – расстояние частицы от оси центрифуги.

Фильтрование. Для очистки бензинов, реактивных и дизельных топлив используются фильтры грубой и тонкой очистки. Скорость фильтрования (C) определяется объемом фильтрата (V), прошедшего через единицу поверхности фильтрующего материала (F) в единицу времени (τ):

$$C = V / F\tau.$$

Работоспособность фильтра контролируют по перепаду давления (ΔP) до и после фильтрующей перегородки:

$$\Delta P = CR,$$

где R – сопротивление при фильтрации (включая сопротивление осадка и сопротивление фильтрующей перегородки).

Скорость фильтрации при наличии на фильтре слоя осадка плотностью ($\rho_{\text{ос}}$) определяется формулой

$$C = dV / Fd\tau = \Delta P / \rho_{\text{ос}} x / F + R_{\text{ф}},$$

где $R_{\text{ф}}$ – сопротивление фильтрующей перегородки; x – объемная концентрация осадка в фильтрате:

$$x = V_{\text{ос}} / V.$$

Для отделения (сепарации) воды из топлив и масел используют коагулирующую и лиофобную (водоотталкивающую) перегородки. Сепарация происходит в результате контакта капли воды с поверхностью перегородки, вытеснения топлива или масла, адгезии воды на поверхности перегородки, коалесценции капель, отделении нескоагулированных капель воды в отстойник.

Для фильтрования топлив и масел используются различные материалы: пропитанная бакелитом бумага, тканые и нетканые натуральные и синтетические материалы, металлические сетки, металлокерамика.

Восстановление качества некондиционных топлив и масел. Наиболее распространенный метод – смешение с продуктами аналогичной марки, но имеющими запас качества по основным показателям (октановому числу, фракционному составу, плотности, коксуемости, зольности, вязкости, температуре вспышки, содержанию фактических смол, аренов, воды и др.). Продукты перемешивают циркуляцией с помощью насоса до достижения одинаковой плотности в верхнем, среднем и нижнем слоях смеси. Качество полученной смеси проверяют лабораторным анализом. Высоковязкие продукты (котельные топлива, масла) смешивают в емкостях с подогревом до 60–80 °С. За исключением вязкости и температуры вспышки большинство показателей качества аддитивны, т. е. их величины для смеси изменяются прямо пропорционально содержанию компонентов в смеси. При восстановлении качества продукта по вязкости с достаточной для практики точностью можно использовать следующую расчетную формулу:

$$\nu_c = [\nu_1 G_1 + \nu_2 G_2 - K(\nu_1 - \nu_2)] / 100, \quad \nu_1 > \nu_2,$$

где ν_c – вязкость смеси; $\nu_1 G_1$ – вязкость и содержание в смеси (%) компонента А; $\nu_2 G_2$ – вязкость и содержание в смеси (%) компонента Б. Коэффициент K находят по графику (рис. 4) или из табл. 6.

Таблица 6

Выбор коэффициентов K

G_1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
G_2	90	80	70	60	50	40	30	20	10
K	6,7	13,1	17,9	22,1	25,5	27,9	28,2	25,0	17,0

Аналогичного вида формулу применяют для расчетов при восстановлении качества продуктов по температуре вспышки:

$$T_c = [T_1 G_1 + T_2 G_2 - K_1 (T_1 - T_2)] / 100, \quad T_1 > T_2,$$

где T_c – температура вспышки смеси; $T_1 G_1$ – температура вспышки и содержание в смеси (%) компонента А; $T_2 G_2$ – температура вспышки и содержание в смеси (%) компонента Б.

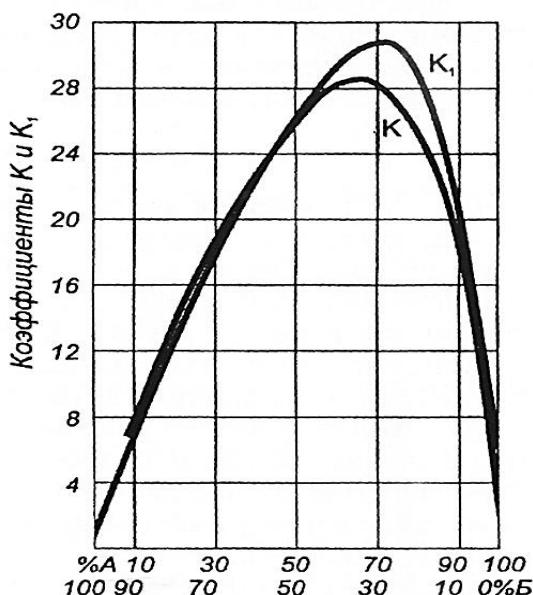


Рис. 4. Влияние состава смеси нефтепродуктов А и Б на величину коэффициентов K и K_1

Для предотвращения или минимизации ухудшения качества продуктов необходимо уметь прогнозировать направление и глубину изменений состава и свойств топлив и смазочных материалов. Точность такого прогноза зависит от полноты статистической информации, знаний закономерностей протекания процессов, наличия экспериментальных данных.

Прогноз может осуществляться различными методами: экстраполяции, моделирования и др.

Экстраполяция для динамического прогнозирования с учетом фактора времени показывает, что изменение какого-либо показателя качества (Π) топлива или смазочного материала выражается регрессионной функцией:

$$\Pi = a_0 + a_1 + a_2 + \dots + a_n \tau^n,$$

где $a_0, a_1, a_2 - a_n$ – коэффициенты, определяемые экспериментально.

Метод моделирования предусматривает проведение экспериментальной работы с интенсификацией процесса хранения или применения повышенной температуры, концентрации кислорода, катализа и других факторов.

Математические модели изменения показателей качества топлив и смазочных материалов при хранении и применении выражаются в основном уравнениями прямой, экспоненты, параболы, гиперболы.

5. ОБЪЕМНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Объемные явления оказывают сильное влияние на эксплуатационные свойства, надежность и ресурс работы деталей топливно-масляных систем. При изменении температуры протекают коллоидно-химические (ассоциато- и мицеллообразование), физические (испарение, застывание) и химические превращения (окисление, осмоление, разложение и т. п.).

5.1. Основные физические превращения в топливах и смазочных материалах

Испарение топлив. Испаряемость топлив определяет эффективность процессов смесеобразования, воспламенения, полноту сгорания в двигателе. Необходимо помнить о потере топлив при производстве, транспортировке, хранении, в т. ч. и посредством испарения.

Процессу горения предшествует испарение, образование топливно-воздушной смеси (ТВС) и воспламенение топлива. Процесс испарения происходит с поверхности капель распыленного

горючего. В камере сгорания пары горючего на поверхности капли быстро достигают состояния насыщения и затем путем конвективной диффузии распространяются в окружающую среду.

Давление насыщенных паров зависит от фракционного и химического состава топлива и изменяется в зависимости от температуры (T) топлива:

$$P = Ae^{-B/T},$$

где A, B – постоянные коэффициенты.

Для увеличения скорости испарения увеличивают площадь поверхности испарения (тонкое распыление горючего в камере сгорания). Средний диаметр капель (d) горючего зависит от поверхностного натяжения горючего (σ) и скорости потока воздуха (V) в камере сгорания или карбюраторе:

$$d = K\sigma/V^2,$$

где K – постоянный коэффициент.

Испаряемость топлив зависит от давления насыщенных паров топлива (значит, и от фракционного состава). Для бензинов необходимо учитывать влияние фракционного состава на пусковые свойства, вероятность образования пробок в топливной системе, приемистость. Для дизельного топлива – испаряемость (по температурам перегонки 10, 50, 96 % и температуре конца кипения).

Смесеобразование зависит от испаряемости и эффективного смешивания паров топлива с воздухом в определенном соотношении. Теоретическое количество воздуха, требуемое для полного сгорания 1 кг углеводородного топлива с образованием только CO_2 и H_2O , составляет около 15 кг. Отношение фактической массы воздуха в смеси к теоретически необходимой массе обозначается символом α . Стехиометрические (теоретические или нормальные) топливовоздушные смеси характеризуются величиной $\alpha = 1$, богатые смеси $\alpha < 1$, бедные $\alpha > 1$. При пуске двигателя увеличивают подачу топлива в поток воздуха, чтобы получить богатую смесь с $\alpha = 0,4\text{--}0,6$. Прогрев двигателя и его работа на холостом ходу с малыми нагрузками происходят на смесях состава $\alpha = 0,6\text{--}0,8$. Большую часть времени эксплуатации двигатель работает на обедненных горючих смесях состава $\alpha = 1,05\text{--}1,1$.

В настоящее время применяются два способа получения бензиновоздушной смеси: карбюраторный (используется бензин с высокой испаряемостью) и непосредственный впрыск через форсунки. Пусковые свойства бензинов зависят от содержания в них легких фракций и оцениваются по давлению насыщенных паров и температуре перегонки 10 % или объему легких фракций, выкипающих до 70 °С. Минимальное давление насыщенных паров изменяется от 35 (класс 1) до 80 (класс 5), а максимальное – от 70 (класс 1) до 100 кПа (класс 5).

Испаряемость смазочных масел. Испарению подвержены легкие фракции 200 – 350 °С. При этом ухудшаются эксплуатационные показатели: вязкостно-температурные свойства, повышается температура застывания, снижается химическая и термоокислительная стабильность. Установлены нормы на испаряемость (метод NOAK DIN 51581) – не более 13 % (Европа), не более 20 % (США). Российское базовое масло И-20А характеризуется испаряемостью 18–28 % или 0,2–0,6 % от расхода топлива.

5.2. Изменение состава и свойств топлив под воздействием температуры

5.2.1 Высокотемпературные превращения

Высокотемпературные превращения топлив и смазочных материалов происходят в широком диапазоне температур: при умеренных (до 100–110 °С) и повышенных (110–350 °С). Происходящие при этом процессы окисления топлив и масел оказывают сильное влияние на их качество. Образуются растворимые и нерастворимые продукты окисления – кислоты, смолы, твердые осадки и асфальтены.

Термоокислительная, или термическая, стабильность топлив – это способность топлив сохранять или изменять в допустимых пределах эксплуатационные свойства (прокачиваемость и др.) при воздействии повышенных температур (110–350 °С) в течение длительного времени.

Термоокислительную стабильность *реактивных топлив* оценивают в *статических и динамических условиях*. В *статических условиях* критериями стабильности являются: масса осадка, содержание растворимых, нерастворимых и фактических смол, образующихся в топливе при испытании в аппарате ТСРТ-2 (температура 150 °С в течение 5 ч). В *динамических условиях* на установке ДТС-1 о стабильности судят по перепаду давления на филь-

тре и отложениям на трубке подогревателя после прокачки топлива (при температуре 150–180 °С в течение 5 ч).

Цвет *дизельного топлива* является показателем, позволяющим быстро оценить наличие в топливе тяжелых фракций. Цвет в единицах ЦНТ определяют по ГОСТ 20284-74, ASTM D 1500.

Повысить термоокислительную стабильность топлив возможно гидроочисткой топлива или введением присадок. Более эффективны диспергирующие присадки, тормозящие процессы укрупнения и коагуляции молекул окисленных продуктов, например, алифатические высокомолекулярные амины (изопропилоктадециламин) и сополимеры эфиров метакриловой кислоты в концентрации 0,001–0,3 %.

Влияние температуры. Константа скорости реакций окисления (K) зависит от (T) в соответствии с экспоненциальной функцией – уравнение Аррениуса:

$$K = Ae^{-E/RT}, \lg K = \lg A - \frac{E}{2,303RT},$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – газовая постоянная.

Как следует из уравнения, скорость окисления масел сильно зависит от температуры. Эмпирически установлено, что при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции окисления возрастает в 2–4 раза (правило Ван-Гоффа).

Влияние концентрации кислорода и углеводов. Зависимость скорости окисления от концентрации реагентов подчиняется закону действующих масс и законам кинетики химических реакций. Скорость простых гомогенных реакций (W) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Скорость окисления определяется концентрацией окисдных радикалов. При малых концентрациях кислорода в масле реакция перекисных радикалов протекает медленнее, чем остальные стадии окисления углеводов. Полимеризация непредельных соединений и образование смол и осадков может протекать и без доступа кислорода за счет термического воздействия.

Влияние металлов. Металлические поверхности резервуаров, агрегатов двигателей, оксиды и соли на этих поверхностях могут быть катализаторами окисления (металлы переменной валентности Fe, Cu и др.).

Влияние ингибиторов. В нефтяных маслах содержатся естественные (природные) и синтетические ингибиторы (присадки). Естественные – гетероатомные соединения: серосодержащие (сульфиды, дисульфиды), азотсодержащие (пиридины, хинолины), кислородсодержащий (фенолы). Для увеличения срока службы масел применяют антиокислительные присадки. Наиболее эффективны алкилфенолы с одной алкильной группой в пара- и двумя в ортоположениях по отношению к гидроксильной группе. Таким ингибитором является Агидол-2 – белое порошкообразное вещество, продукт формальдегидной конденсации о-трет-бутил-п-крезола. Импортные присадки – дитиофосфаты, выпускаемые различными фирмами: Lubrisol (США) – LZ 1395, 1095, Ethyl (США) – Hitec 1655, 1656, BP, Adibis (Великобритания)– ADX–301,306, Mixoil (Италия) – MX 3102, 3103 и др.

5.2.2. Низкотемпературные превращения

Диапазон температур от 0 до –60 °С: превращения в этом интервале температур обусловлены присутствием воды, n-алканов (в топливах), твердых углеводородов и полициклических аренов (в маслах). При хранении топлив в зимний период, при охлаждении в баках самолетов температура топлив может снижаться до минус 40 – минус 50 °С.

Зависимость динамической вязкости от температуры, например, реактивного топлива описывается эмпирическим уравнением

$$\eta = A / (T + a)^n,$$

где η – динамическая вязкость; T – температура; A , a , n – постоянные, значения которых для топлив типа Т-1 в интервале от –50 до + 10 °С составляет 18,2; 70,0 и 1,58 соответственно.

Вязкость ДТ резко возрастает вблизи температуры застывания, при этом наблюдается аномалия вязкости (топливо приобретает пластичность и характеризуется статическим предельным напряжением сдвига). Переход при понижении температуры от ньютоновской вязкости в аномальную связан с кристаллизацией алканов, моноциклических циклоалканов, аренов с длинными алкильными радикалами и образованием кристаллической сетки. У всех углеводородов температура застывания повышается с увеличением их молекулярной массы и температуры кипения. Темпера-

тура застывания углеводородов с одинаковой молекулярной массой зависит от химического строения молекулы. Наиболее высокие температуры кристаллизации имеют углеводороды с симметричной структурой молекул (табл. 7), а также n-алканы и углеводороды с длинной неразветвленной цепью.

Низкотемпературные свойства топлив могут быть улучшены путем компаундирования с низкозастывающими компонентами, добавлением депрессорных присадок. В качестве депрессоров оказались наиболее перспективны сополимеры высших эфиров карбоновых кислот. Соплимеры алкилметакрилатов, алкилфумаратов, алкилмалеинатов с виниловыми мономерами по эффективности превосходят хорошо известные депрессоры – сополимеры этилена с винилацетатом типа присадки ВЭС-238.

Таблица 7

Зависимость температуры кристаллизации углеводородов от симметричности структуры молекул

Углеводороды	Температура застывания, °C
2,2-Диметилпропан	–16,6
2-Метилбутан	–160,0
Циклогексан	+6,3
Метилциклогексан	–142,4
1,4-Диметилбензол	+13,3
Этилбензол	–94,9
Нафталин	+73,0
n-Бутилнафталин	–53,0

Образование в топливе кристаллов льда. Углеводороды топлив обладают гигроскопичностью, т. е. способностью при плюсовых температурах поглощать воду, а при понижении температуры и влажности окружающего воздуха выделять ее избыток. Молекулы воды в топливе в растворенном состоянии не ассоциированы; при выпадении из топлива они образуют жидкие ассоциаты (эмульсию) за счет водородных связей, а при минусовых температурах – кристаллы льда (табл. 8).

Таблица 8

Гигроскопичность топлив (% мас.) при различных температурах

Топливо	Температура топлива, °С				
	30	20	10	0	–10
Автомобильный бензин	0,032	0,021	0,014	0,010	0,007
Реактивное топливо	0,019	0,012	0,006	0,004	0,003
Дизельное топливо	0,010	0,006	0,004	0,003	0,002

При понижении температуры топлива с 30 до минус 30 °С растворимость в нем воды уменьшается в 4–6 раз. Например, масса топлива в баках современных самолетов достигает 100 т. Легко подсчитать, что при охлаждении топлива с 20 до минус 10 °С (см. табл. 8) из него выделяется 0,009 % влаги и образуется до 9 кг кристаллов льда. Поскольку размер кристаллов льда 4–40 мкм, а диаметр пор фильтров 5–10 мкм, то происходит закупорка фильтров, нарушается подача топлива в двигатель и возникает аварийная ситуация.

Наиболее эффективным физико-химическим методом является введение в топливо специальных присадок – противоводокристаллизующих жидкостей (ПВКЖ) в концентрации 0,1–0,3 % об. (этилцеллозольв – жидкость И), метилцеллозольв (моноэтиловый и монометиловый эфиры этиленгликоля $R-O-CH_2-CH_2-OH$).

Образование в топливе кристаллов высокоплавких алкановых углеводородов резко ухудшает прокачиваемость топлив. Бензины и реактивные топлива имеют низкие температуры кристаллизации: –50 (Т-8В), –55 (РТ), –60 (ТС-1, Т-6), до –7 °С и ниже бензины, т. к. те и другие содержат небольшое количество высокоплавких углеводородов (не более 5–7 % н-алканов). Летнее дизельное топливо имеет температуры: помутнения –5, застывания –15 °С. В ДТ содержится 10–20 % н-алканов с длиной углеводородной цепи C_6-C_{27} (Л) и C_6-C_{19} (З). Добавка в топливо 10 % фракции н-алканов $C_{20}-C_{25}$ повышает температуру помутнения с –35 до –15 °С. Сравнительные свойства углеводородов, входящих в ДТ, приведены в табл. 9.

При одинаковой молекулярной массе н-алканы кристаллизуются при температуре на 40–50 °С выше, чем углеводороды изо строения.

Таблица 9

Температура кристаллизации алканов C_{10} – C_{16}

Число углеродных атомов в молекуле алканов	Температура кристаллизации, °С	
	н-алканы	изоалканы (2,5-диметилпроизводные)
10	–29,7	–84,5
11	–25,7	–74,5
12	–9,6	–60,4
13	6,0	–47,2
14	5,0	–38,6
15	9,8	–27,2
16	16,8	–22,3

Улучшение прокачиваемости топлив при низких температурах достигается: облегчением фракционного состава, использованием депрессорных присадок, депарафинизацией, смешением с низкозастывающим топливом.

Понижением температуры конца кипения летнего ДТ с 360 до 320 и 280 °С могут быть получены зимние топлива с температурами застывания –35 и –45 °С, но при этом выход ДТ из нефти сократится соответственно на 11 и 22 %.

При использовании депрессорных присадок облегчения фракционного состава не требуется, что позволяет сохранить выходы ДТ. Такие присадки в концентрации 0,01–0,25 % снижают температуры застывания и предельной фильтруемости на 15–20 °С и более, но практически не влияют на температуру помутнения. Предполагаемый механизм действия депрессорных присадок заключается в адсорбции их молекул на поверхности кристаллов, препятствии дальнейшему росту, сращиванию кристаллов и образованию жесткого каркаса.

Потеря подвижности смазочных материалов при низких температурах связана с кристаллизацией в них высокоплавких (твердых) углеводородов – парафинов, церезинов. Для предотвращения этого явления используется депарафинизация. Если кристаллы в масле образуют структурный каркас, масло теряет подвижность и депарафинизация не всегда позволяет получать товарные масла с низкой температурой застывания. В этом случае используют депрессорные присадки – соединения с длинными алкильными цепями линейного строения: продукты алкилирования нафталина хлорированным парафином и т. п.

5.3. Окисление нефтяных топлив и масел

Окисление может протекать в статических и динамических условиях при их производстве, транспортировке, хранении и применении в топливно-масляных системах различных видов техники. Склонность к окислению при умеренных температурах (до 100–120°C) с образованием в основном растворимых в углеводородах продуктов окисления принято характеризовать как химическую стабильность ГСМ.

Окисление компонентов топлив и масел протекает по радикально-цепному механизму, в большей степени такой механизм реализуется для индивидуальных соединений: CH_4 , C_2H_6 . Пероксиды ROOR и спирты ROH – это промежуточные продукты окисления углеводородов, претерпевающие дальнейшее превращение в конечные продукты окисления. Компоненты топлив и смазочных материалов различаются по характеру процесса и составу продуктов окисления. Для насыщенных углеводородов характерна способность присоединять кислород к третичному атому углерода, реже – к вторичному, и еще реже – к первичному. Наличие четвертичного атома углерода рядом с третичным атомом углерода снижает активность атомов водорода и замедляет процесс окисления.

В случае окисления аренов без боковых цепей кислород взаимодействует слабо с атомами углерода бензольного кольца, хотя ароматическое ядро активизирует процесс окисления. Арены с боковыми цепями окисляются быстрее других углеводородов, за исключением ненасыщенных соединений. Первоначально окисление происходит у α -углеродного атома боковой цепи. Олефины окисляются легко даже при низкой температуре, кислород взаимодействует без разрыва двойной связи с соседним атомом углерода. Устойчивость против окисления у углеводородов близкой молекулярной массы в жидкой фазе изменяется в ряду:

арены без боковых цепей > n-алканы > соединения с циклоалкановыми и ароматическими кольцами > алкилароматические соединения > олефины > диолефины

При окислении в жидкой фазе алканов и циклоалканов в основном образуются спирты, кислоты, оксикислоты и карбонильные соединения. Продукты полимеризации и конденсации образуются в небольшом количестве при длительном окислении циклоалканов. При окислении аренов с короткими боковыми цепями образуются смолы и другие высокомолекулярные соединения. С увели-

чением длины боковых цепей наряду со смолами образуются и кислородсодержащие продукты. При совместном присутствии углеводов различных классов малостабильные углеводороды, легко вступая в окислительные реакции, инициируют окисление более стабильных углеводов.

В маслах накапливаются продукты окисления углеводов (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, окси- и кетокислоты, фенолы и соединения более сложного строения), а также низкомолекулярные продукты (вода, CO, CO₂). Образующиеся продукты окисления, сохраняя ненасыщенные связи, превращаются в более высокомолекулярные соединения – смолы, асфальтены и карбены.

При окислении аренов базового масла образуются алкилфенолы, которые являются сильными антиокислителями алканов и циклоалканов. Но надо учитывать, что полициклические арены, наряду с фенолами, образуют большое количество смол. Поэтому наиболее предпочтительны в базовом масле моноциклические арены с длинными алкильными радикалами. Такие соединения имеют высокий индекс вязкости, низкую коксуюемость, обладают высокими антиокислительными свойствами. Некоторые смолистые вещества и серосодержащие соединения (сульфиды) являются ингибиторами окисления и в оптимальной концентрации улучшают химическую стабильность масел (концентрация выше оптимальной способствует образованию асфальтенов и карбенов). Металлы, особенно свинец и медь, катализируют окисление масла.

Окисление углеводов нефтяных топлив и масел является начальной стадией сложного процесса образования первичных продуктов окисления, завершающегося для топлив воспламенением и горением, для масел – образованием продуктов глубокого окисления, полимеризации, поликонденсации, дегидрирования, термического разложения наиболее стабильных компонентов. Конечные продукты окисления топлив – CO₂, H₂O, SO₂ и др., масел – смолы, осадки, лаки, нагары. Общая схема окислительных превращений топлив и масел приведена на рис. 5.

Содержание смол при длительном хранении топлив достигает 15–20 % от общего количества продуктов окисления 0,1–0,2 % (масс.). Максимально допустимое содержание фактических смол в топливах ограничивают следующими величинами (табл. 10).

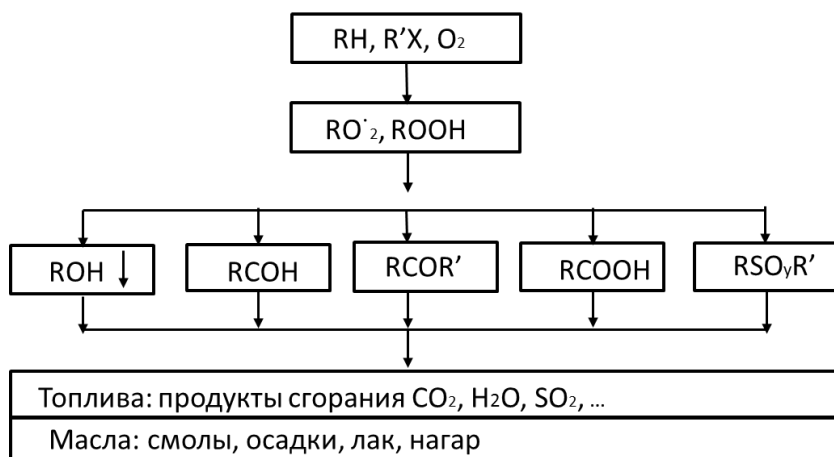


Рис. 5. Общая схема превращения топлив и масел

Таблица 10

Содержание фактических смол в топливах

Топливо	Содержание фактических смол, мг/100 мл
Бензины	5 (на месте производства) 10 (на месте потребления)
Реактивные топлива	3 (ТС-1 высшего сорта), 5 (ТС-1 первого сорта) 4 (РТ, Т-6, Т-8В)
Дизельные топлива	40 (Л, ДЗп), 30 (З, А)

Для тяжелых топлив (остаточных и смесей остаточных с дистиллятами) ограничивают величину коксуемости следующими величинами (табл. 11).

Особое внимание с точки зрения окисления следует уделять реактивным топливам, т. к. при повышенной температуре в теплообменниках (топливно-масляных радиаторах), насосах высокого давления, форсунках топливо окисляется с образованием растворимых продуктов окисления. Затем в результате конденсации и полимеризации продуктов окисления в растворе смол в топливах появляются ассоциаты и макромолекулы, молекулярная масса которых превышает среднюю молекулярную массу молекул топлива в 2–3 и более раз.

Таблица 11

Ограничение по коксуемости тяжелых топлив

Топливо	Коксуемость, %
Флотский мазут	6,0
Моторные	3,0 (ДТ) 9,0 (ДМ)
Маловязкое судовое	0,2
Высоковязкие судовые	4,0 7,0 (СВЛ)
Газотурбинные	0,2 (марка А) 0,5 (марка Б)
Печное бытовое	0,35*

* Коксуемость 10 %-го остатка.

При достижении некоторой критической величины молекулярной массы эти частицы перестают быть растворимыми в топливе и образуют коллоидный раствор. Процесс коагуляции приводит к образованию в топливе нерастворимых смол и осадков, нарушающих работу фильтров, теплообменников, насосов, форсунок. Эти процессы недопустимы в топливных системах сверхзвуковых самолетов, где топливо нагревается до 150–200 °С. Скорость образования частиц экспоненциально возрастает с повышением температуры и зависит от ряда других факторов: процессов полимеризации, поликонденсации, коагуляции.

Установлено, что рост коллоидных частиц происходит в основном за счет присоединения мономерных продуктов окисления к полимерным продуктам. Объединение крупных частиц играет незначительную роль в образовании осадков. В результате коллоидная система, образующаяся при окислении топлив, состоит из частиц разных размеров. Скорость образования коллоидных частиц зависит от концентрации мономера $[A_1]$ и полимера $[A_2]$:

$$dn/d\tau = k[A_1] \cdot [A_2].$$

С повышением температуры топлива концентрация и диаметр коллоидных частиц увеличиваются. Количество осадков в топливах зависит от температуры, контакта с кислородом воздуха и металлическими поверхностями, фракционного и химического состава топлива. Размер частиц осадка изменяется в пределах от

5–15 (при 100–150 °С) до 50–150 мкм (200–250 °С). Каталитическое влияние металлов на количество образующихся осадков изменяется в ряду:

медь > бронза > латунь > дюралюминий ~ сталь

В составе осадков преобладают (% отн.): 20–50 углерода; 3–5 водорода; 0,5–6 серы; 0,5–1,5 азота; 20–50 кислорода; 0,1–10 железа; 0,5–11 меди. В гидроочищенных от малостабильных примесей топливах при температурах до 150–200 °С осадки практически не образуются.

Воспламеняемость и горение топлив. Процессы окисления топлив и смазочных материалов состоят из двух стадий:

1) жидкофазного окисления с образованием в основном жидких (смола) и твердых продуктов окисления (осадков, лаков, кокса);

2) газофазного окисления, воспламенения и горения топливо-воздушной смеси.

Стадия 1, относящаяся к топливам и смазочным материалам, была рассмотрена выше. Стадия 2 касается в основном превращения топлив. Лишь небольшое количество смазочных материалов попадает в камеру сгорания, сгорает в смеси с топливом, но практически не оказывает влияния ни на процесс горения топлива, ни на состав продуктов сгорания.

Воспламенение (от постороннего источника) в бензиновых или самовоспламенение в дизельных двигателях – это самоускоряющиеся экзотермические процессы окисления топлива, завершающиеся образованием очага пламени. Дальнейшее развитие этих процессов приводит к быстрому повышению температуры и распространению пламени с образованием продуктов полного окисления CO_2 , H_2O и неполного окисления CO , C , SO_2 , NO и других соединений (всего до 200). Воспламенению и горению предшествует процесс испарения топлива с образованием топливовоздушной смеси. Испарение может быть в статическом режиме (с неподвижной поверхности, например в резервуаре) и в динамическом режиме. В двигателях и тепловых установках происходит динамическое испарение, термодиффузия, теплопередача. Количество испаряющегося вещества (G) с поверхности жидкости определяется уравнением

$$dG = k_c S (C_1 - C_0) d\tau = k_p S (P_1 - P_0) d\tau,$$

где k_c, k_p – коэффициенты испарения; S – площадь поверхности испарения; C_0, P_0 – концентрация и давление паров топлива в окружающей среде; C_1, P_1 – то же над поверхностью топлива.

Скорость испарения топлива

$$W = k_c(C_1 - C_0) = k_p(P_1 - P_0).$$

Наиболее сильно скорость испарения топлива зависит от размера капель, вязкости и поверхностного натяжения. С увеличением степени распыления топлива в камере сгорания уменьшается размер капель, увеличивается поверхность испарения, сокращается время их прогрева и, тем самым, увеличивается скорость испарения. Увеличение вязкости и поверхностного натяжения ухудшает качество распыла, увеличивает размер капель.

Испаряемость бензина оценивают по фракционному составу и летучести. Температура перегонки 10 % (об.) характеризует пусковые свойства бензина и его склонность к образованию паровых пробок в топливной системе. Температура перегонки 50 % (об.) характеризует скорость прогрева двигателя, устойчивость его работы на малых оборотах и приемистость. Если эта температура высока, то образующаяся горючая смесь будет обеднена топливом, прогрев двигателя замедлится и его приемистость ухудшится. Температура перегонки 90 % (об.) и конец кипения характеризуют содержание в бензине тяжелых фракций, не испаряющихся во впускной системе и доиспаряющихся в цилиндре двигателя. Если эти температуры высоки, то тяжелые фракции бензина более длительное время будут оставаться в жидком состоянии, что приводит к уменьшению мощности двигателя, увеличению удельного расхода топлива, увеличению износа деталей цилиндропоршневой группы из-за смывания масла с поверхности трения и его разжижения топливом.

Испаряемость ДТ определяет качество смесеобразования. В камере сгорания дизельного двигателя рабочая смесь образуется за время поворота коленчатого вала всего на 20–40° (0,01–0,004 с), что почти в 10 раз меньше времени испарения бензина в карбюраторном двигателе. В конце такта сжатия воздуха температура дизельного топлива достигает 600–800 °С, давление 3–50 МПа. Испаряемость, качество смесеобразования ДТ с воздухом и воспламеняемость полностью зависят от фракционного состава.

Облегчение фракционного состава, снижение температур перегонки 10 и 90 % топлива приводит к «жесткой» работе двигателя (резким изменениям давления в камере сгорания), затрудняет его пуск и прогрев из-за увеличения теплоты испарения, снижает температуру в камере сгорания и увеличивает период задержки самовоспламенения легких фракций по сравнению с тяжелыми фракциями.

Утяжеление фракционного состава, повышение температур выкипания 90 и 96 % топлива приводит к неполному испарению топлива в камере сгорания, снижению теплоты сгорания топлива. Тяжелые фракции топлива осаждаются на стенках цилиндропоршневой группы. В то же время тяжелые фракции улучшают самовоспламеняемость топлива. Эта неоднозначность устраняется оптимизацией фракционного состава и использованием топлива с температурами: начала кипения 60–80 °С, перегонки 90 % в пределах 350–360 °С.

Воспламенение топлив – это процесс окисления компонентов топлива, сопровождающийся выделением тепла, возникновением пламени и ускорением термохимических превращений ТВС (топливовоздушной смеси). Температуры принудительного воспламенения (вспышки) и самовоспламенения топлив существенно различаются (табл. 12).

Таблица 12

Условия и температура воспламенения топлив

Топливо	Температура, °С	
	вспышки (в закрытом тигле)	самовоспламенения
Бензины	минус 30– минус 40	350–360
Реактивные топлива	30–60	340–350
Дизельные топлива	30–40	310–320

По воспламеняемости в карбюраторных двигателях с принудительным воспламенением наряду с бензинами могут использоваться альтернативные топлива и добавки типа метанола, сжатых и сжиженных углеводородных газов, в дизелях – более тяжелых нефтяных топлив с пониженной температурой самовоспламенения.

Горение топлив с выделением тепла – их основная функция и конечная стадия окислительного превращения, которой предшествуют смесеобразование и воспламенение компонентов топлив. Горение топлив в автомобильных двигателях – периодический, циклический процесс, в газотурбинных авиационных, наземных двигателях и тепловых установках – непрерывный процесс. Углеводородные топлива и их компоненты близки по теплоте сгорания (табл. 13). Экономически и технически рациональных способов повышения теплоты сгорания углеводородных топлив пока не найдено.

Таблица 13

Теплота сгорания топлив, компонентов и добавок

Горючее	Теплота сгорания	
	МДж/кг	МДж/л
Бензины	43,0–44,5	31,8–32,5
Реактивные топлива	42,9–43,1	35,5–36,0
Дизельные топлива	42,0–42,5	35,2–35,7
Мазут	40,5–41,1	40,3–40,9
Сжиженный нефтяной газ (пропан-бутан)	46,0	24,9
Сжиженный природный газ (метан)	49–50	33–34
Жидкий водород	120	8,5
Изооктан	44,6	30,9
Метанол	19,0	15,2
Этанол	26,4	21,0

Особенности горения топлив в бензиновых двигателях с принудительным воспламенением топлива заключается в том, что в них используется система зажигания с помощью электросвечи, создающей импульс тока высокого напряжения до 25 кВ. Между электродами свечи температура достигает 10000 °С. От искры воспламеняются пары бензина. Нормальная скорость распространения пламени 30–40 м/с. В некоторых случаях может быть детонационный (взрывной) процесс горения – скорость распространения фронта пламени до 2500–3500 м/с. В рабочей смеси в тактах всасывания и сжатия укоряются реакции окисления углеводородов и образования активных промежуточных продуктов. Прямой зави-

симости между окисляемостью и детонационной стойкостью не существует. Детонационная стойкость зависит от химического строения молекулы следующим образом: у алканов, циклоалканов и аренов повышается с увеличением разветвленности и понижается с удлинением цепи; у алкенов повышается с перемещением двойной связи к середине цепи.

Для повышения детонационной стойкости в бензин добавляют следующие высокооктановые компоненты (табл. 14).

Таблица 14

Высокооктановые добавки

Компонент	Октановое число	
	Исследовательский метод	Моторный метод
Бутановая фракция	94	89
Изобутановая фракция	101	97
Изопентановая фракция	93	90
Изооктан	100	100
Метилтретбутиловый эфир	115–135	98–110

Высокой детонационной стойкостью обладают альтернативные топлива: сжиженные газы – нефтяной (ИОЧ 93–113), природный (110–115), аммиак (130), спирты – метанол (102–111), этанол (108).

В карбюраторных двигателях с высокой степенью сжатия (более 6–8) снижается расход топлива и возрастает мощность, но при этом может возникать калильное зажигание – воспламенение топливной смеси от нагретых поверхностей деталей камеры сгорания или частиц нагара. Такое неуправляемое горение топлива вызывает перегрев и снижение мощности двигателя. Можно это явление устранить ограничением содержания в бензине высококипящих фракций, серосодержащих соединений, аренов, смолистых веществ и добавлением мощных присадок.

Процессы горения дизельных и котельных топлив отличаются от сгорания топлив в бензиновых двигателях. ДТ, содержащие значительные количества бициклических аренов (БЦА), недостаточно окисляются при сгорании (дымят, образуют сажу). Превращение БЦА в циклоалканы при производстве ДТ – процесс затратный. Альтернативный метод снижения дымности отработавших газов – введение в топливо антидымных присадок (алкилфеноляты

бария – присадка ЭФАП-Б и зарубежный аналог Lubrizol-8288). Добавление в ДТ 0,1 % масс. присадки ЭФЭП-Б при сгорании топлива снижает сажеобразование на 30 %, выбросы бензопирена – в 1,5–2,5 раза, углеводов – в 2 раза. Масса отложений на форсунках камер сгорания ДД уменьшается при добавлении в топливо моющих и антинагарных присадок (смеси солей *Mn, Cu* (катализаторы выгорания нагара) с карбоновыми кислотами (модификаторы нагара) в ароматическом растворителе). При оптимальной концентрации 0,01–0,05 % масс. в ДТ антинагарные и моющие присадки – сукцинимиды, амиды кетокислот увеличивают пропускную способность форсунок на 50–80 %. Эти присадки пока не нашли широкого применения в ДТ.

В качестве катализатора горения мазутов используются суспензии металлоорганических соединений. По каталитической активности металлы располагаются в ряд:



В настоящее время катализаторы горения мазутов применяются в ограниченном масштабе.

6. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К экологическим свойствам относятся: токсичность, канцерогенность, биоаккумуляция, пожаро- и взрывоопасность, испаряемость, биоразлагаемость.

6.1. Нефтяные и альтернативные топлива

Свыше 80 % загрязнений атмосферы приходится на автотранспорт (автобензины, дизельные топлива), особенно в крупных мегаполисах. Как правило, эти проблемы решаются разными способами, например ограничение содержания в топливах серы, ароматических и олефиновых углеводов. Технически это достижимо более широким использованием продуктов гидроочистки, алкилирования, изомеризации, применением кислородсодержащих высокооктановых добавок (МТБЭ), а также присадок, снижающих экологическую опасность продуктов сгорания, антидетонаторов на базе аминов, соединений марганца и железа. В табл. 15 приведены предельно допустимые концентрации топлив в атмосфере.

Таблица 15

**Предельно допустимые и опасные концентрации топлив
и их компонентов в атмосфере**

Топливо, компонент	ПДК*, мг/м ³	Концентрации, допустимые для кратковременного пребывания		Концентрации, опасные для жизни при крат- ковременном пребывании	
		мг/м ³	мин	мг/м ³	мин
Топлива парафи- но-нафтеновые	300	1000- 2000	40	35000– 40000	10
Топлива серни- стые олефино- ароматические	100	500-1000	40	20000– 30000	10
Бензол	20	500	30	4000	10
Толуол	50	1000	30	10000	10
Метанол	50	1000	40	6000	15
Этанол	1000	5000	60	20000	20

* В атмосфере производственных помещений.

Несернистые парафино-нафтеновые топлива менее токсичны, чем сернистые с повышенным содержанием олефинов и аренов. Добавка в топливо метанола повышает, а этанола – уменьшает его токсичность. Бензол и толуол бензиновых фракций риформинга являются наиболее токсичными продуктами. Допустимые концентрации нефтепродуктов в воде (по органолептическому показателю вредности) составляют для бензинов и керосинов не более 0,1 мг/л, мазутов и масел – 0,3 мг/л.

6.2. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив

Отработанные газы содержат свыше 200 различных соединений – продуктов неполного сгорания, частичного окисления и термического разложения топлив и смазочных материалов. Концентрации и перечень соединений в отработавших газах бензиновых и дизельных двигателей различны (табл. 16).

Таблица 16

Содержание (% , масс.) токсичных продуктов
в отработавших газах бензиновых и дизельных двигателей

Вещество	Тип двигателя	
	бензиновые	дизельные
CO	30–40	8–10
N _x O _y (на NO ₂)	22–24	32–34
SO _x (на SO ₂)	1–3	5–7
Углеводороды	32–36	18–22
Альдегиды, кислоты	1,3–1,5	5–7
Твердые частицы (сажа)	1–3	15–17

В составе отработавших газов бензиновых и дизельных двигателей опасность представляют оксиды азота, углерода, серы, сажа, углеводороды (в том числе канцерогенные). Борьба с дымностью и токсичностью отработавших газов двигателей внутреннего сгорания решается как за счет повышения качества топлив и смазочных материалов, так и за счет совершенствования конструкции двигателей.

Кроме всего прочего, необходимо помнить о том, что топлива всех видов и большинство смазочных материалов являются легко воспламеняющимися и горючими жидкостями, относящимися к категории огнеопасных. Огнеопасность и взрывоопасность оцениваются такими показателями, как температура вспышки и воспламенения, температурные границы образования взрывоопасной концентрации смеси паров топлива и масла с воздухом.

Причиной вспышки или взрыва обязательно является источник теплового импульса (открытый огонь, искра, разряды статического электричества). Например, от разряда статического электричества может взорваться смесь паров топлива с воздухом, которая при обычных температурах находится в пределах взрываемости. По этой причине более опасны керосиновые фракции нефти – топлива для реактивных двигателей. Для снижения электризации топлив для реактивных двигателей, особенно при больших скоростях заправки тяжелых, многоместных самолетов с большим запасом горючего, разработаны специальные антистатические присадки, повышающие электропроводимость топлива.

Международные требования к качеству неэтилированных бензинов приведены в европейском стандарте EN 228:1999E (ISO 75.160.20) (табл. 17–19).

Таблица 17

**Требования Всемирной хартии производителей топлива
к бензинам**

Основные показатели качества	Категории бензинов		
	1	2	3
Содержание, не более:			
– серы, % масс.	0,10	0,02	0,003
– кислорода, % масс.	2,7	2,7	2,7
– аренов, % об.	50	40	35
– бензола, % об.	5,0	2,5	1,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , в пределах	725–780	725–770	715–770

Таблица 18

**Требования европейского стандарта к качеству
неэтилированных бензинов**

Показатели	Уровень качества	
	обычный	высший
Октановое число, не менее:		
– исследовательское	–	95,0
– моторное	–	85,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , в пределах	720–775	720–775
Содержание серы, мг/кг, не более	150	150
Содержание, % об., не более:		
– олефинов	21,0	18,0
– аренов	42,0	42,0
Содержание бензола, % об., не более	1,0	1,0
Содержание кислорода, % масс., не более	2,7	2,7
Содержание оксигенатов, % об., не более:		
– метанол	3	3
– этанол	5	5
– изопропиловый спирт	10	10
– изобутиловый спирт	10	10
– третбутиловый спирт	7	7
– эфиры	15	15
– другие оксигенаты	10	10

Таблица 19

**Требования европейских стандартов к качеству
неэтилированных бензинов**

Показатели	Требования		
	Евро-2	Евро-3	Евро-4
Содержание бензола, % об., не более	5,0	1,0	1,0
Содержание серы, % масс., не более	0,05	0,015	0,003
Содержание аренов, % об., не более	—	42	30
Содержание олефинов, % об., не более	—	18	14
Содержание кислорода, % масс., не более	—	2,3	2,7
Фракционный состав, % об. — до 100 °С перегоняется, не более — до 150 °С перегоняется, не более	— —	46 75	46 75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	—	60	60
Наличие моющей присадки	—	обяз.	обяз.

Для получения бензинов, отвечающих вышеперечисленным требованиям, необходима перестройка структуры производства бензина, требуется расширять использование процессов изомеризации, алкилирования, гидроочистки топливных фракций, добавлять в бензин высокооктановые компоненты типа оксигенатов.

Современная производственная структура российских НПЗ, на которых широко используется процесс каталитического риформинга для получения высокооктановых бензинов, установлены менее жесткие нормы на содержание серы, бензола, на значение давления насыщенных паров.

Кроме автомобильных бензинов увеличивается производство и потребление дизельных топлив. Дизельный транспорт является одним из главных источников загрязнения окружающей среды оксидами серы, азота и частицами сажи, токсичными ароматическими углеводородами.

В Российской Федерации с продуктами сгорания дизельных топлив ежегодно выбрасывается до 500 тыс. т сернистого ангидрида, около 1,5 млн т твердых частиц, основная масса которых – сажа. Российский стандарт на дизельное топливо ГОСТ 305 не соответствует европейскому стандарту EN 590. В новом ГОСТ 305 даны требования к качеству топлив марок Л, З, А без депрессорных присадок: ЦЧ не менее 49 (Л) и 45 (З, А), содержание серы не более 0,05 (вид I), 0,10 (вид II) и 0,20 (вид III).

Основной задачей для НПЗ России является переход на производство экологически чистого малосернистого дизельного топлива. Проблемным является и удовлетворение требований по содержанию ароматических углеводородов в дизельном топливе. Снижение ароматических углеводородов – более трудная задача, чем гидрообессеривание. Гидрообессеривание под давлением водорода 4–10 МПа и достаточно высокой объемной скорости подачи сырья (2 ч^{-1}) мало изменяет общее содержание аренов, лишь би- и полициклические арены превращаются при этом в моноциклические арены. Для увеличения глубины деароматизации необходимо повысить давление водорода, снизить температуру процесса и объемную скорость подачи сырья. Но это заметно снижает производительность установок.

Экологические свойства дизельных топлив можно улучшать по нескольким направлениям: 1) запуск новых мощностей, обеспечивающих наряду с обессериванием глубокую деароматизацию (давление 7–10 МПа), 2) расширение ресурсов за счет производства газоконденсатных и смесевых дизельных топлив, 3) использование антидымных присадок (отечественной ЭФАП-Б и зарубежной Лубризол 8288). Присадки снижают дымность и токсичность отработавших газов дизелей на 30–50 %.

В табл. 20 приведены требования на дизельные топлива в соответствии с Европейскими стандартами EN 590.

В настоящее время в зарубежных стандартах вводится норма не только на общее содержание ароматических углеводородов, но и отдельно на полициклические ароматические углеводороды, которые влияют на полноту сгорания дизельных топлив, на количество выделяющихся твердых частиц, на образование бензопирена и концентрацию NO_x в отработавших газах.

Таблица 20

Европейская спецификация на дизельное топливо EN 590

Показатели	Годы		
	1993	2000	2005
Цетановое число, не ниже	45	49	58
Плотность (15 °С), кг/м ³	не нормир.	820-860	<845
Фракционный состав (95 % об.), °С, не выше	не нормир.	370	340
Полиароматические соединения, % масс., не более	не нормир.	не нормир.	2
Содержание серы, % масс.	< 0,2	< 0,035	< 0,005
Смазочная способность (диаметр пятна износа), мкм, не более	не нормир.	460	460
Защита от коррозии	не нормир.	не нормир.	вводится
Моющая способность	не нормир.	не нормир.	вводится

Повышается требование к цетановому числу дизельных топлив: от 48 до 55 ед. (поддерживается минимальная разница между цетановым числом и цетановым индексом), нормируется их плотность и вязкость. Несмотря на различие в спецификациях разных стран мира, прослеживается тенденция к снижению содержания серы.

6.3. Пути развития альтернативных топлив

В настоящее время можно выделить два основных направления выбора альтернативного сырья для производства топлив и смазочных материалов:

- 1) использование возобновляемых источников сырья;
- 2) снижение загрязнения окружающей среды.

Применяемые в настоящее время альтернативные топлива и высокооктановые добавки сильно различаются по токсичности. Сжиженные нефтяные газы (пропан-бутан) менее токсичны (ПДК - 1800 мг/м³) по сравнению с нефтяными бензинами (100 мг/м³) и дизельными топливами (300 мг/м³). Различаются по экологическим

свойствам высокооктановые спиртовые добавки в бензин – метанол (5 мг/м^3) и этанол (1000 мг/м^3) Сжиженные нефтяные газы при использовании в бензиновых автомобилях и дизелях снижают токсичность отработавших газов. Но из-за низкого цетанового числа (18–22) в конце такта сжатия необходим впрыск в цилиндр запальной порции 20–40 % дизельного топлива, или двигатель должен быть оборудован искровым зажиганием. Газожижкостные топлива имеют преимущества по экологическим (в 1,5–2 раза образуют меньше CO и на 30 % NO_x) и экономическим (дешевле бензина) показателям. Практический интерес также представляют бензоводородные и бензо-аммиачные топлива. Но использование сжиженных газов требует более сложного криогенного оборудования из-за низких температур кипения ($^{\circ}\text{C}$): пропан-бутана (–42), природного газа метана (–162), водорода (–252,8) и аммиака (–33).

Использование таких альтернативных топлив на основе спиртов (метанол, этанол) и добавок простых эфиров (диметиловый, метилтретбутиловый эфиры) может снизить выброс в атмосферу оксидов углерода и азота. Перспективны в качестве альтернативных топлив растительные масла и продукты на их основе. Можно выделить два основных направления использования растительного сырья:

- 1) получение спиртовых топлив на базе сахарной свеклы, сахарного тростника, пшеницы, картофеля и соломы, а также биогазов и жидких топлив пиролизом сельскохозяйственных отходов (биомассы) и древесины;

- 2) получение топлив на основе растительных жиров, а также маслоотходов пищевой промышленности и предприятий общественного питания (возможно получение топлив всех видов: бензины дизельные, котельные); преобладает производство дизельных топлив («биодизельное топливо»); топлива на базе растительных масел лидируют среди альтернативных продуктов. Например, применение дизельного топлива на базе рапсового масла существенно снижает выбросы диоксида углерода, оксидов азота (на 50 %), аэрозолей и сажи (на 50 %), при этом увеличивает выбросы оксида углерода и углеводородов, но без превышения допустимого предела.

Альтернативу традиционным топливам могут представлять продукты процесса GTL (gas-to-liquid). Процесс конверсии синтез-газа в легкие углеводороды (синтез Фишера-Тропша). Технология производства продукции GTL существенно отличается от обычной проточной схемы НПЗ с использованием каталитического крекинга. Продукты GTL конкурентноспособны с традиционными продуктами

нефтепереработки: дизельные топлива GTL после компаундирования удовлетворяют или превосходят требования спецификаций на дизельное топливо по содержанию серы и цетановому числу, но уступают им по низкотемпературным свойствам.

Таким образом, улучшение экологических свойств бензинов и дизельных топлив можно достигать следующими путями:

1) производством и использованием в качестве компонентов товарных бензинов продуктов процессов алкилирования, изомеризации;

2) использованием процессов обессеривания газойлей с помощью гидроочистки и деароматизации глубоким гидрированием;

3) получением и использованием альтернативных топлив на базе нефтяного природного газа, газоконденсата, водорода, растительного сырья, добавок оксигенатов и других экологически чистых компонентов;

4) использованием специальных присадок (антидымных, антиэлектростатических, антиокислительных и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии изложены теоретические вопросы, касающиеся структуры химмотологической системы, состав, физико-химические и эксплуатационные свойства горюче-смазочных материалов. Подробно рассмотрены химический состав топлив, их теплотехнические характеристики.

Большое внимание уделено нефти как важнейшему виду топлива. Рассмотрены основные характеристики нефти и нефтепродуктов, электрические, оптические свойства нефти, основные требования к качеству товарных нефтепродуктов, классификация товарных нефтепродуктов.

Отдельный раздел пособия посвящен составу нефтяных и альтернативных топлив, качеству топлив и смазочных материалов, изменению и регулированию состава и качества топлив и смазочных материалов в условиях производства, при хранении и применении.

Большое внимание уделено основным физическим превращениям в топливах и смазочных материалах при их использовании: изменение состава и свойств топлив под воздействием температуры, окисление нефтяных топлив и масел.

Рассмотрены вопросы улучшения качества топлива и ГСМ.

Отдельно выделены экологические свойства топлив и смазочных материалов, нефтяные и альтернативные топлива, пути развития альтернативных топлив.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Задачи и цели химмотологии.
2. Эксплуатационные свойства топлива.
3. Физико-химические свойства топлива.
4. Факторы, влияющие на химмотологическую систему.
5. Показатели качества топлива.
6. Химический состав топлива.
7. Теплотехнические характеристики топлива.
8. Состав нефти.
9. Основные характеристики нефти и нефтепродуктов.
10. Плотность нефти.
11. Вязкость нефти.
12. Электрические, оптические свойства нефти.
13. В чем сущность классификации товарных нефтепродуктов по их назначению?
14. Детонационная стойкость бензинов.
15. Какие условия считаются благоприятными для сгорания бензинов в двигателе без детонации?
16. Как зависит степень детонации от группового углеводородного состава бензинов?
17. Какие углеводороды наиболее устойчивы к детонации?
18. Какими методами определяют октановое число бензинов?
19. По каким показателям оценивают качество бензинов?
20. Что понимают под сортностью авиабензина?
21. Что понимают под фракционным и компонентным составом топлив?
22. Что такое групповой химический состав топлив?
23. В чем заключается сущность процесса компаундирования и его цели?
24. Чем отличаются нефтяные и альтернативные топлива?
25. Какие способы и приемы используются для регулирования качества топлив и смазочных материалов?
26. Какие изменения происходят в Т и СМ при их производстве и эксплуатации?
27. Какие основные процессы и методы используются для регулирования состава и качества ТСМ при производстве товарных продуктов?
28. Какие изменения происходят с составом и качеством топлив и смазочных материалов при хранении и применении?

29. В чем заключается физико-химическая сущность процесса отстаивания?

30. Каковы физико-химические особенности и механизм процесса фильтрации топлив и масел?

31. Как прогнозировать направление и глубину изменения состава и свойств топлив и смазочных материалов?

32. Какие физические превращения происходят в топливах и смазочных маслах?

33. В чем заключается физико-химическая сущность процесса испарения?

34. Как взаимосвязаны состав и реологические свойства нефтепродуктов?

35. На какие технологические характеристики влияет вязкость масел при их эксплуатации?

36. Что понимают под вязкостно-температурными свойствами масел?

37. Что такое индекс вязкости (ИВ) нефти, что он характеризует?

38. Как изменяются состав и свойства под воздействием температуры?

39. Какие превращения топлив и смазочных масел происходят при высоких температурах?

40. Что понимают под термоокислительной стабильностью топлив?

41. Как зависит скорость окисления от концентрации кислорода и углеводородов?

42. В чем проявляется влияние металлов и ингибиторов на скорость окисления?

43. Какие изменения происходят с топливом и маслами при низкотемпературных превращениях?

44. Как зависит температуры кристаллизации углеводородов от симметричной структуры молекул?

45. Какими способами могут быть улучшены низкотемпературные свойства топлив?

46. Какие негативные последствия вызывает образование кристаллов льда в топливах?

47. Какие свойства ухудшает образование в топливе кристаллов высокоплавких алкановых углеводородов?

48. Какие продукты окисления накапливаются в маслах?

49. В чем заключается положительная роль моноциклических аренов с длинными алкильными радикалами?

50. Могут ли серосодержащие соединения (сульфиды) быть ингибиторами окисления масел и почему?

51. По какой причине есть ограничения по содержанию смол в топливах и маслах?

52. Почему к реактивным топливам предъявляют повышенные требования с точки зрения процессов окисления?

53. Какой механизм реализуется в процессах воспламенения и горения топлив?

54. По какому составу оценивают испаряемость бензинов?

55. Что понимают под воспламеняемостью топлив? Механизмы процесса воспламеняемости.

56. Какая взаимосвязь существует между цетановым и октановым числами?

57. В чем заключается особенность горения топлив в бензиновом двигателе с принудительным воспламенением топлива?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сафонов, А.С. Химмотология топлив для судовых энергетических установок. Эксплуатационные свойства нефтяных топлив. Требования к качеству / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В.В. Гришин. – СПб.: НПИКЦ, 2009. – 224 с.
2. Ахметов, С.А. Технология переработки нефти, газа и ТГИ / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 832 с.
3. Горючее, смазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник / под ред. В.М. Школьников. – М.: Техинформ, 2007. – 736 с.
4. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. – Ч. 2. Деструктивные процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
5. Ахметов, С.А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2007. – 312 с.
6. Фомин, Г.С. Нефть и нефтепродукты: Энциклопедия международных стандартов / Г.С. Фомин. – М.: Протектор, 2006. – 1040 с.
7. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах / А.М. Данилов. – М.: Мир, 2005. – 288 с.
8. Фукс, И.Г. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле / И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, Т.Н. Шабалина. – М.: Нефть и Газ. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 280 с.
9. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. – М.: Химия. КолосС., 2004 – 456 с.
10. Данилов, А.М. Введение в химмотологию / А.М. Данилов. – М.: Техника. ООО ТУМА ГРУПП, 2003. – 464 с.
11. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем / А.А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
12. Сафонов, А.С. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, И.В. Чечкенов. – СПб.: НПИКЦ, 2002. – 264 с.
13. Смазочные материалы и проблемы химмотологии / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс и др. – М.: Нефть и газ, 2000. – 424 с.
14. Фукс, И.Г. 400 книг по химмотологии / И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1993. – 41 с.
15. Большаков, Г.Ф. Физико-химические основы применения топлив и масел. Теоретические аспекты химмотологии / Г.Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1987. – 209 с.

16. Гуреев, А.А. Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, Л.И. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 368 с.
 17. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
 18. Папок, К.К. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям: химмотологический словарь / К.К. Папок, Н. А. Рагозин. – М.: Химия, 1975. – 392 с.
 19. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
 20. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учеб. пособие для вузов / А.К. Мановян. – М.: Химия, 1999. – 568 с.
 21. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. – М.: Нефть и газ, 1998. – 373 с.
 22. Луканин, В. Н. Промышленно-транспортная экология / В.Н. Луканин, Ю.В. Трофименко. – М.: Высш. шк., 2001. – 295 с.
 23. Никитин, Д. П. Окружающая среда и человек / Д.П. Никитин. – М.: Высш. шк., 1980. – 424 с.
 24. Каменчук, Я.А. Физико-химические основы процесса очистки отработанного индустриального масла / Я.А. Каменчук // Материалы междунар. науч. практ. конф. «Новые технологии в переработке и утилизации масел и смазочных материалов». – М., 2003. – С. 135–139.
 25. Каменчук, Я.А. Природа явлений старения и химических процессов при регенерации использованных нефтяных масел / Я.А. Каменчук // Материалы I Всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта». – Новосибирск, 2004. – С. 163–167.
 26. Кузнецов, А.В. Топливо и смазочные материалы / А.В. Кузнецов. – М.: КолосС, 2004. – 199 с.
 27. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах: справочник / А.М. Данилов. – СПб.: Химиздат, 2010. – 366 с.
- Журнал «Химия и технология топлив и масел».

Учебное текстовое электронное издание

**Гиревая Ханифа Яншаевна
Варламова Ирина Александровна
Калугина Наталья Леонидовна
Бодьян Любовь Анатольевна**

ТОПЛИВО И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Редактор Н.В. Кутекина
1,25 Мб
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2016 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru