МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

А.Б. Григоров, І.В. Сінкевич, І.О. Лаврова, О.О.Мардупенко

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

Навчальний посібник

Харків 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

А.Б. Григоров, І.В. Сінкевич, І.О. Лаврова, О.О.Мардупенко

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

Навчальний посібник
з дисципліни «Основи технологій переробки нафти та газу»
для студентів спеціальності
161 Хімічні технології та інженерія

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків
НТУ «ХПІ»
2021
1

УДК 665.63:665.71 – 021.4
ББК 35.514
М – 54

Рецензенти:
П.В. Карножицький, канд. техн. наук, доц.,
керівник випробувальної лабораторії нафтопродуктів
В.А. РУДНЕВ, канд. техн. наук, доц.,
науковий співробітник ХНДІСЕ ім. М.С. Бокаріуса

Рекомендовано Вченою радою Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» як навчальний посібник для студентів, аспірантів та інженерно-технічних працівників напряму підготовки «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів», протокол № 1 від 29.01.2021 р.

М – 54 Методи визначення якості нафти та нафтопродуктів : навчальний посібник / А.Б. Григоров, І.В. Сінкевич, І.О. Лаврова, О.О.Мардупенко – Х : НТУ «ХПІ», 2021. – 146 с.

ISBN 978-617-7293-74-2

У навчальному посібнику наведено методики фізико-хімічних методів дослідження нафти та нафтопродуктів. Описано дослідження з використанням аналізаторів якості.

Для студентів, аспірантів та інженерно-технічних працівників напряму підготовки «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів».

Іл. 27. Табл. 35. Бібліогр. 65

УДК 665.63:665.71 – 021.4
ББК 35.514

ISBN 978-617-7293-74-2

© А.Б. Григоров, І.В. Сінкевич,
І.О. Лаврова, О.О.Мардупенко, 2021 р.

ЗМІСТ

ВСТУП		6
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАФТУ		8
1.1.	Гіпотези походження нафти	8
1.2.	Хімічний склад нафти	11
1.3.	Класифікації нафт	17
Перелік джерел до 1-го розділу		21
РОЗДІЛ 2. ПРОМИСЛОВА ПІДГОТОВКА НАФТИ ТА ВІДБІР ПРОБ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛІЗУ		22
2.1.	Промислова підготовка нафти	22
2.2.	Відбір проб нафти для лабораторного аналізу	27
Перелік джерел до 2-го розділу		38
РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ПРОДУКТІВ, ЩО ОТРИМУЮТЬ З НАФТИ		39
Перелік джерел до 3-го розділу		56
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ		59
4.1.	Визначення густини нафти та нафтопродуктів	59
4.1.1	Загальні відомості про густину нафти та нафтопродуктів	59
4.1.2	Методика визначення густини нафти або нафтопродукту з використанням ареометра	63
4.2.	Визначення віскозинності нафти та нафтопродуктів	65
4.2.1	Загальні відомості про віскозинність нафти та нафтопродуктів	66
4.2.2	Методика визначення кінематичної в’язкості нафти або нафтопродукту з використанням капілярного віскозиметра	69
4.3.	Визначення фракційного складу нафти та нафтопродуктів	71
4.3.1	Загальні відомості про фракційний склад нафти та нафтопродуктів	71
4.3.2	Методика визначення фракційного складу нафти або	72

нафтопродуктів
4.4. Визначення масової частки води у нафті та нафтопродуктах 76
4.4.1 Загальні відомості про наявність води у нафті та нафтопродуктах 76
4.4.2 Методика визначення вмісту води у нафті або нафтопродуктах 77
4.5. Визначення масової частки механічних домішок у нафті та нафтопродуктах 80
4.5.1 Загальні відомості про наявність механічних домішок у нафті та нафтопродуктах 80
4.5.2 Методика визначення вмісту механічних домішок у нафті або нафтопродуктах 80
4.6. Визначення зольності нафти та нафтопродуктів 83
4.6.1 Загальні відомості про зольність нафти та нафтопродуктів 83
4.6.2 Методика визначення зольності у нафті або нафтопродуктах 83
4.7. Визначення водорозчинних кислот та лугів нафти та нафтопродуктів 87
4.7.1 Загальні відомості про водорозчинні кислоти та луги нафти та нафтопродуктів 87
4.7.2. Методика визначення водорозчинних кислот та лугів у нафті або нафтопродуктах 87
4.8. Визначення вмісту сірки у нафті та світлих нафтопродуктах 89
4.8.1 Загальні відомості про вміст сірки у нафті та світлих нафтопродуктах 89
4.8.2 Методика визначення вмісту сірки у нафті та світлих нафтопродуктах ламповим методом 91
4.9. Визначення вмісту сірки у темних нафтопродуктах 94
4.9.1 Загальні відомості про вміст сірки у темних нафтопродуктах 94
4.9.2 Методика визначення вмісту сірки у темних нафтопродуктах прискореним методом 95
4.10. Визначення температури застигання нафти та 98

нафтопродуктів
4.10.1 Загальні відомості про температуру застигання нафті та нафтопродуктів 98
4.10.2 Методика визначення температури застигання нафти та нафтопродуктів 100
4.11. Визначення коксового числа нафти та нафтопродуктів 103
4.11.1 Загальні відомості про коксове число нафти та нафтопродуктів
4.11.2 Методика визначення коксового числа нафти та нафтопродуктів за методом Конрадсона 103
4.12. Визначення температури спалаху нафти та нафтопродуктів 105
4.12.1 Загальні відомості про температуру спалаху нафти та нафтопродуктів 105
4.12.2 Методика визначення температури спалаху світлих нафтопродуктів у закритому тиглі 106
4.12.3 Методика визначення температури спалаху темних нафтопродуктів у відкритому тиглі 108
4.13. Визначення тиску насичених пар нафти та нафтопродуктів 111
4.13.1 Загальні відомості про тиск насичених пар нафти та нафтопродуктів 111
4.13.2 Методика визначення тиску насичених парів нафти та нафтопродукті 113
4.14. Визначення хлористих солей в нафті 117
4.14.1 Загальні відомості про хлористі солі у нафті 117
4.14.2 Методика визначення вмісту хлористих солей у нафті 118
Перелік джерел до 4-го розділу 124
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТИ З ВИКОРИСТАННЯМ АНАЛІЗАТОРІВ ЯКОСТІ 126
5.1. Аналізатори якості нафти, засновані на стандартних методах фізико-хімічного аналізу 126
5.2. Аналізатори якості нафти та нафтопродуктів, засновані на вимірюванні електрофізичних параметрів 139
5.2.1 Вологомір нафти 139
5.2.2 Аналізатор якості нафти та нафтопродуктів 141

Перелік джерел до 5-го розділу 146

ВСТУП

Нафти досить різноманітні за фракційним і хімічним складом. Це враховують при виборі схеми переробки сирої нафти того або іншого родовища на товарні продукти. Крім того, з кожним роком зростає видобуток нафти на нових площах і в нових нафтових районах. Тому важливим завданням є всебічне дослідження складу й властивостей нафт.

Основоположниками науки про нафти у світі вважаються Д.І. Менделєєв, В.В. Морковніков, В.М. Оглоблін, О.М. Бутлеров, К.В. Харичков, Д.П. Коновалов, А.Ф. Добрянський, Л.Г. Гурвич, С.В. Лебедєв, С.С.Намьоткін, К. Шорлеммер, К. Енглер, К. Мебери та ін.

Зараз в Україні вивченням хімічного складу нафти, розробкою нових методів дослідження та фізико-хімічних основ переробки нафти, дослідженнями проблем підвищення якості й застосування продуктів її переробки займається низка науково-дослідних інститутів, численні лабораторії нафтопереробних заводів і вищих навчальних закладів.

Фізико-хімічні дослідження нафти є невід'ємною частиною нафтопереробної промисловості нашої країни, що дозволяють отримати виробничо-технологічну оцінку якості вихідної сировини та продукції, яка випускається завдяки визначенню певних базових показників.

До основних питань, розв'язуваних при дослідженні нафти, відносяться: одержання інформації про вплив якості сировини, що переробляється, на експлуатаційні властивості одержуваних продуктів; встановлення кореляційної залежності між окремими показниками якості й інформативність показників; встановлення терміну зберігання нафти.

Як відомо, у світовій практиці ціна нафти і нафтопродуктів, як правило, визначається з урахуванням результатів лабораторних досліджень. В умовах бурхливого розвитку техніки вимірів показників якості нафти особливу актуальність набуває завдання забезпечення

їхньої точності й достовірності. Насамперед це стосується товарної нафти – основної сировини для вітчизняної нафтової промисловості.

Найважливішими комерційними показниками якості товарної нафти є фракційний склад, вміст сірки, температура застигання. Крім того, визначаються технологічні показники якості: в'язкість та коксове число.

З метою досягнення необхідної точності, достовірності й відтворюваності результатів при проведенні лабораторного контролю якості нафти необхідно дотримуватись низки правил:

• Варто пам'ятати, що для зменшення похибки результатів при визначенні якості нафти у лабораторних умовах, випробувана середня проба повинна бути зневоднена.

• Визначення показників якості нафти повинно здійснюватися від-повідно до нормативно-технічної документації (ТУ, ГОСТ і ДСТУ), де наводиться перелік методів випробувань для кожного показника якості.

• При проведенні аналізу необхідно строго дотримуватися всіх правил, наведених у стандартах, а саме: застосовувати зазначену апаратуру, матеріали й реактиви; у строгій послідовності здійснювати попередню підготовку й безпосереднє проведення випробування; робити обробку отриманих результатів за наведеною формулою та із зазначеною точністю.

РОЗДІЛ 1
ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО НАФТУ

Нафта являє собою маслянистий рідкий горючий мінерал, який складається із суміші вуглеводнів, та флуоресціює на світлі. Колір нафти залежить від її хімічного складу, та у більшості випадків він бурий або темно-коричневий (до чорного), рідше жовтий і зеленуватий та зовсім рідко зустрічається майже безбарвна, так звана «біла нафта». Нафта має специфічний запах та залягає в осадовій оболонці Землі.

На сьогоднішній день нафта є найважливішою серед усіх горючих копалин, що добуваються у світі.

1.1. Гіпотези походження нафти [1–6]

Нафта відома людству з найдавніших часів. Розкопками на березі Єфрата установлено існування нафтового промислу за 6000–4000 років до н. е. У той час її застосовували як паливо, а нафтові бітуми – у будівельній і дорожній справі. Нафта відома була й у Стародавньому Єгипті, де вона використовувалася для бальзамування померлих. Плутарх і Діоскорид згадують про нафту як про паливо, що застосовувалося в Древній Греції. Близько 2000 років тому було відомо про її поклади в Сураханах біля Баку (Азербайджан).

Перша теорія про походження нафти була сформульована в 950 роки арабським вченим Іх-Ван-ес-Сафа. «Вода й повітря – писав він – дозрівають дією вогня й утворюють вогненну сірку й водяну ртуть. Ці два вторинних елементи змішуються з різною кількістю землі й залежно від температури утворюють мінерали, що перебувають у землі, включаючи бітумінозну субстанцію, таку, як нафта».

У кінці XVII сторіччя (1697 рік) італійський учений П.С. Бекконе, посилаючись на думку англійського ученого В. Чарметона, вважав, що

янтар і бітуми мають однакове походження і нафта утворюється «вулканічними силами із землі й сірчаного початку». Як доказ він наводив приклад землетрусу 1683 року, що вплинуло на інтенсивність нафтопроявів у Сіцилії.

У роботі французького вченого Н. Лемері стверджується, що у кінці XVII сторіччя існувала гіпотеза про утворення нафти в результаті перегонки бурштину, а кам'яне вугілля є залишком цієї перегонки. Сам Лемері вважав, що нафта утворюється в результаті перегонки бітуму.

Мабуть, саме це цікаве припущення висловив на початку XVIII сторіччя німецький учений П.Ф. Генкель. На його думку, нафта утворюється із залишків тварин і рослин.

Існування до 1739 року гіпотези про походження нафти було узагальнене російським академіком І. Вейбрехтом, який, поділяючи думку про нафту як про суміш «вогняної», «водної» та «земляної» субстанцій, у той же час вважав, що нафта або утворилася під впливом тепла Землі, або перебувала в її надрах споконвічно. На підставі знаходження нафти в теплих країнах поблизу морів із солоною водою й тривалості її припливів знизу Вейбрехт вважав, що нафта – *«це перетворена, вогняна сутність солей, що залишається морською водою. При надмірному нагромадженні горючих речовин в одному місці при їхньому запаленні відбуваються землетруси й осідання ґрунту»*.

Цікавий висновок цього дослідження про те, що «оливні частини рослин близькі за своїми властивостями до нафтових олив». На цій підставі робилося припущення: «можливо, пальні й оливні частини всіх рослин походять від нафти, що рослини витягають із землі». Ці гіпотези завойовували все більше й більше визнання.

В 1750 році німецький учений В. Шпільман писав, що нафта утворюється з рослин, переважно з ялини. Член французької академії на-ук, хімік за фахом П.Ж. Макер у 1758 році висловив думку про те, що бі-туми утворюються в результаті взаємодії «рослинних олив» і «кислот».

У середині XVIII сторіччі М.В. Ломоносов у своєму трактаті «Про шари земні» писав: «Виганяється підземним жаром з кам'яного вугілля, що приготовляється, бура й чорна масляна матерія... і це є народження

рідких різного сорту горючих і сухих затверділих матерій, як суть кам'яного масла, рідинна смола, нафта. Які хоча чистотою відрізняються, однак, з одного початку походять».

Таким чином, більше 200 років тому була висловлена думка про органічне походження нафти з кам'яного вугілля. Вихідна речовина була одна: органічний матеріал, перетворений спочатку у вугілля, а потім у нафту й газ. Так народилася органічна гіпотеза.

М.В. Ломоносов був не єдиний, хто висловився з питання, що цікавить нас з XVIII сторіччя. Правда, інші гіпотези того часу носили курйозний характер. Так, один варшавський канонік стверджував, що Земля в райський період була настільки плідна, що на більшу глибину містила жирові домішки. Після гріхопадіння цей жир частково випарувався, а частково поринув у землю, змішуючись із різними речовинами. Всесвітній потоп сприяв перетворенню його в нафту.

Німецький хімік К. Райхенбах у 1834 році провів перегонку кам'яного вугілля з водою й одержав 0,0003 % оливи, схожої на скипидар і на нафту Італії. На підставі цього він припустив, що нафта «являє собою скипидар доісторичних піній (італійських сосен), перебувала у вугіллі в готовому вигляді й виділялася з нього під дією теплоти Землі».

У XIX сторіччі серед учених були поширені ідеї, близькі до гіпотези М.В. Ломоносова. Суперечки велися головним чином навколо вихідного матеріалу: тварини або рослини?

Німецькі вчені Г. Гефер і К. Енглер у 1888 році провели дослідження, що довели можливість одержання нафти із тваринних організмів. Пізніше, в 1919 році академіком Н.Д. Зелінським був здійснений дослід, вихідним матеріалом якого був органогенний мул переважно рослинного походження з озера Балхаш. При його перегонці були отримані: сира смола – 63,2 %, кокс – 16 %, гази (метан, окис вуглецю, водень, сірководень) – 20,8 %.

При подальшій переробці смоли з неї вилучили бензин, гас і важкі оливи. Отже, дослідним шляхом було доведено, що нафта – похідне при розкладанні органіки або тваринного, або рослинного походження, або їхньої суміші. Такою була органічна гіпотеза.

Але також існувала й неорганічна гіпотеза, висунута Д.І. Менделєєвим, яка отримала назву карбідної. Вчений вважав, що під час гірничо-будівних процесів по тріщинах, що розсікають земну кору, поверхнева вода просочувалася вглиб Землі до металевих мас. Взаємодія її з карбідами заліза приводила до утворення окислів металу й вуглеводнів. Вуглеводні по тих же тріщинах піднімалися у верхні шари земної кори й насичували пористі породи, утворюючи родовища. Один раз, побувавши в м. Баку, Менделєєв від російського вченого Г.В. Абіха довідався, що часто родовища нафти територіально знаходяться біля скидань, особливого типу шпарин земної кори. У цьому Менделєєв бачив незаперечні докази своїх поглядів. Таким чином, до кінця XIX сторіччя чітко відокремилися два полярних погляди на проблему походження нафти: органічна й неорганічна.

Вихід у світ у 1932 році книги академіка І.М. Губкіна «Вчення про нафту» поклав кінець коливанням між зазначеними групами гіпотез, і в подальшому панувала гіпотеза утворення нафти з органічної речовини, що накопичувалась у значних кількостях в осадах морських басейнів.

Гіпотезу органічного походження нафти Н.Б. Вассоєвич назвав «теорією осадочно-міграційного походження нафти й вуглеводневих газів». У 1950 році майже одночасно з радянськими й американськими ученими були виявлені вуглеводні у сучасних відвалах. Американські дослідники під керівництвом П.В. Сміта відкрили вуглеводні в сучасних відвалах Мексиканської затоки, у каліфорнійській частині Тихого океану, а також у деяких прісноводних басейнах. І хоча подальші дослідження показали, що вуглеводні, які знаходяться в сучасних відвалах, істотно відрізняються від нафти, важливість цих відкриттів важко переоцінити. Вони показали, що вуглеводні утворюються у відвалах із залишків рослинних і тваринних організмів. Тим самим було покладено кінець дискусії, що тривала протягом більше ніж двох сторіч про те, як органічна речовина може бути вихідною для утворення нафти.

1.2. Хімічний склад нафти [7–14]

Нафта – це складна суміш різних з'єднань вуглецю з воднем. За елементним складом вона містить 83–87 % вуглецю, 11–14 % водню, 0,1–1,2 % кисню, 0,02–1,7 % азоту й 0,01–5,5 % сірки.

Основну масу речовини нафти становлять вуглеводні 3-х головних груп: парафінові (алкани), нафтенові (циклани) і ароматичні (арени), які за кількістю і за властивостями розрізняються для нафт різного походження. У нафті знаходяться також незначні кількості кисневих і азотистих сполук.

Парафінові вуглеводні. Загальна емпірична формула C_nH_{2n+2} поєднує газоподібні вуглеводні, починаючи з метану CH_4, рідкі – з пентану C_5H_{12}, і тверді (*н*-парафіни) – з гексадекану $C_{16}H_{34}$.

Газоподібні й тверді вуглеводні здатні розчинятися в рідких, з яких можуть знову виділятися газоподібні (при підвищенні температури або збільшенні тиску) і тверді (при зниженні температури).

Молекули парафінових вуглеводнів мають нерозгалужені ланцюги вуглецевого скелету (нормальні вуглеводні). Зазначені вуглеводні стійкі до реакцій окислювання. Однак з підвищенням температури до 250–300 °С окисні процеси в *н*-парафінів значно інтенсифікуються.

Крім *н*-парафінів, у нафті також присутні ізомерні вуглеводні – *ізо*-парафіни, які мають інше просторове розташування атомів. *Ізо*-парафіни при помірній температурі проявляють більш високу здатність вступати в окисні реакції, але зі збільшенням температури ця здатність слабшає, і в області високих температур *ізо*-парафіни виявляються більш стійкими, ніж *н*-парафіни.

Парафінові вуглеводні мають високу температуру застигання. Загальний вміст парафінових вуглеводнів у нафті й продуктах її переробки становить близько 50–60 %, причому найбільш високий їхній вміст припадає на фракції, що википають після 250 °С.

Нафтенові вуглеводні мають циклічну будову, оскільки в їхні молекули входять замкнуті кільця атомів вуглецю, з'єднані між собою простими валентними зв'язками.

У легких паливних фракціях нафти містяться моноциклічні нафтенові вуглеводні, молекули яких містять у собі по одному кільцю з п'яти або шести атомів вуглецю. Загальна емпірична формула

моноцикланів C_nH_{2n}. Представники моноцикланів – циклопентан C_5H_{10} і циклогексан C_6H_{12}. У більш складних нафтенових вуглеводнів у молекули входять, крім циклічного ядра, один або кілька бічних ланцюгів, що являють собою радикали парафінових ланцюгових вуглеводнів. Маючи те саме число атомів у молекулах, нафтени можуть містити велику кількість ізомерних структур, які розрізняються між собою розташуванням і будовою бічних ланцюгів.

Нафтенові вуглеводні порівняно з парафіновими при однаковій молекулярній масі в області невисоких температур більш стійкі до реакцій окислювання, але трохи поступаються *н*-алканам. При підвищенні температури (близько 400 °С і вище) циклани перевершують *н*-парафіни за стійкістю до окисних реакцій і наближаються до *ізо*-парафінів.

Нафтенові вуглеводні часто є головною складовою частиною низькокиплячих дистилятів, таких, як бензин – зимовий сорт дизельного пального, отриманих із сирої нафти. Вони мають низькі температури застигання та високу стійкість до окислювання при високих температурах, що робить їх необхідною складовою частиною палив для карбюраторних двигунів, поліпшуючи їх протидетонаційні якості. Вміст нафтенових вуглеводнів у нафті становить 20–30 % або трохи більшим.

Ароматичні вуглеводні (арени) мають шестичленне циклічне ядро. Молекула ароматичного вуглеводню бензолу має вигляд C_6H_6.

У легкі фракції нафт і нафтопродуктів входять моноциклічні вуглеводні із загальною емпіричною формулою C_nH_{2n-6}, у складі яких один або кілька бічних парафінових ланцюгів. Арени, залежно від кількості й розташування бічних ланцюгів, утворюють ізомерні з'єднання.

У більш важких фракціях поряд з указаними вище ароматичними вуглеводнями знаходяться біциклічні і поліциклічні ароматичні вуглеводні, у молекули яких входить трохи взаємоконденсованих кілець або ж кільця, з'єднані між собою проміжними ланцюгами.

Ароматичні вуглеводні мають високу термічну стійкість до реакцій окислювання, але вступають у реакцію заміщення зі збереженням бензольного ядра. Арени мають більшу в'язкість, густину і

температуру кипіння порівняно із цикланами й алканами при тій же молекулярній масі. Зі зниженням температури в'язкість аренів різко зростає, що негативно позначається на властивостях мастильних матеріалів.

Ароматичні вуглеводні стійкі до реакцій утворення перекису, що підвищує протидетонаційні властивості карбюраторних палив. Арени викликають збільшення періоду затримки самозапалювання дизельного пального, що сприяє надійній роботі дизельного двигуна.

У нафті вміст аренів становить 10–30 %. Кількість їх зростає в міру підвищення температури кипіння окремих фракцій нафти, доходячи до 30–35 % у фракціях з температурою кипіння 250–300 °С.

У процесі термічної переробки нафти утворюються також ненасичені вуглеводні, які характеризуються наявністю подвійних або потрійних зв'язків між вуглецевими атомами. Найбільш часто зустрічаються в нафтопродуктах олефінові вуглеводні (алкени) зі структурною формулою C_nH_{2n} з одним подвійним зв'язком (наприклад, етилен C_2H_4). Поширені також і ди-олефінові вуглеводні (алкадієни) зі структурною формулою C_nH_{2n-2}, які мають два подвійні зв'язки (бутадієн C_4H_6).

Наявність подвійних зв'язків у молекулах алкенів і алкадиєнів сприяє їх підвищеній хімічній активності. Вони легко окисляються й мають схильність до реакцій приєднання й полімеризації. Чим більше кількість подвійних зв'язків у молекулі й вище температура, тим інтенсивніше протікає процес окислювання. У результаті полімеризації утворюються високомолекулярні смолисто-асфальтенові речовини, через що ненасичені вуглеводні в більшості випадків небажані для моторного па-лива й мастил. Мала стабільність ненасичених вуглеводнів є наслідком смолоутворення в паливі при зберіганні, особливо в крекінг-бензинах.

Смолисто-асфальтенові речовини є складними з'єднаннями вуглецю, водню, кисню, іноді сірки. Вони поділяються на нафтові смоли, асфальтогени, карбени й карбоіди і кислі нафтові смоли. Смолисто-асфальтенові речовини, які перебувають у складі нафти, обумовлюють схильність нафти до утворення високотемпературних

відкладень при нагріванні, що значною мірою ускладнює процес її переробки.

Під час нагріву нафти у трубчастих печах на внутрішній поверхні змійовиків утворюються високотемпературні відкладення, які зменшують прохідний перетин змійовика. Це, в свою чергу, сприяє зростанню величини гідравлічного опору при прокачуванні нафти крізь трубчасту піч. Також утворення відкладень на внутрішній поверхні змійовика обумовлює перевитрату тепла, яке підводиться від стінок змійовика до нафти для її нагріву до заданої температури.

Нейтральні смоли – це напіврідкі тягучі речовини, що мають темно-жовтий або коричневий колір та сильну здатність забарвлювати. Густина –близько 1,0 г/см^3. Елементний склад 80–85 % – С, 10 % – Н, 5–10 % – О. Смоли легко розчиняються в нафтопродуктах.

Асфальтогени являють собою темно-бурі або чорні тверді речовини, що також мають високу здатність до забарвлення. Густина їх більше 1 г/см^3. В асфальтогенах порівняно зі смолами міститься трохи більше вуглецю й менше водню. Вони розчиняються у важких фракціях нафти (масляних) і нафтових смолах, утворюють колоїдні розчини. Асфальтогени при нагріванні вище 300 °С розкладаються.

Карбени й карбоніди, що утворюються з асфальтогенів, по мірі їхнього ущільнення мають більш темний колір та є важкорозчинними.

Кислі нафтові смоли (асфальтогенні кислоти і їхні ангідриди) –напівтверді або тверді речовини з густиною більше 1 г/см^3, нерозчинні в бензині. Вони утворюються в результаті окисної полімеризації й конденсації продуктів окислювання вуглеводнів (кислот, оксикислот і т. п.).

Сірчані з'єднання утворюються на основі сірки, що міститься у нафті й нафтопродуктах, можуть бути у вільному або зв'язаному стані. За хімічною природою вони є нейтральними сполуками типу сульфідів з аліфатичними та циклічними радикалами і гетероциклічніими сполуками типу гомологів тіофану та тіофену з різною кількістю циклів у молекулі. У деяких нафтах знайдені у незначній кількості елементарна сірка, сірководень, низькомолекулярні меркаптани та дисульфіди, які як правило, присутні й у дистилятних нафтопродуктах. Більшість із них,

імовірно, мають вторинне походження. Сірководень і меркаптани утворюються при термічному розкладанні високомолекулярних сірчистих сполук. Сірка накопичується в результаті окислювання сірководню, а ди-сульфіди – при окислюванні меркаптанів. Деяка кількість сірки у нафті входить до складу смолисто-асфальтенових речовин.

Кисневі сполуки нафти у більшості випадків показані нафтеновими кислотами. Сполуки цього типу зустрічаються досить часто, і вміст їх у деяких нафтах Росії й Каліфорнії досягає одного й більше відсотків. Нафтенові кислоти не викликають корозію чорних металів, але з кольоровими металами (особливо із цинком і свинцем) взаємодіють інтенсивно, утворюючи солі.

Феноли є похідними ароматичних вуглеводнів, що мають у своєму складі гідроксильну групу ОН і виявлені в дистилятах нафт США, Японії й Польщі. Ці сполуки звичайно є продуктом крекінг-процесів, оскільки здебільшого виявлені в крекінг-дистилятах і лише частково в первинних дистилятах. З кисневих сполук нафти налагоджено промислове виробництво креозолів, похідних ароматичних вуглеводнів, у яких присутні гідроксильна і метильна групи.

Азотисті сполуки містяться у нафті від слідів до 3 % і наведені сполуками ряду хіноліну, частково або повністю насиченими воднем та іншими органічними радикалами; ці сполуки, як правило, перебувають у висококиплячих фракціях сирих нафт, починаючи з гасу, і практично повністю можуть бути вилучені при гідроочищенні нафтопродуктів.

До **неорганічних сполук** відносяться мінеральні домішки нафти: солі, механічні домішки, вода.

Якість нафти, яка видобувається, залежить в основному від складу та властивостей вуглеводнів, а також від вмісту в ній води, яка значною мірою впливає на технологію переробки, якість і вихід одержуваних нафтопродуктів. Високосірчані нафти сприяють корозії устаткування та отруюють дорогі каталізатори. Все це призводить до збільшення вартості нафтопереробки й собівартості нафтопродуктів. Тому перед надходженням на переробку нафту необхідно підготувати – максимально видалити з неї воду. Зневоднювання нафти ускладнене

тим, що нафта і вода утворюють стійкі емульсії типу «вода в нафті». У цьому випадку вода диспергує в нафтовому середовищі на дрібні краплі, утворюючи стійку емульсію. Для зневоднювання нафти необхідно відокремити від неї дрібні краплі води й таким чином видалити воду з нафти.

Механічні домішки нафти, в основному, складаються із дрібного піску, часточок глини, різних солей. Вони перебувають у нафті в зваженому стані й чим більш дисперсні, тим важче відділяються від нафти при відстоюванні. Особливо стійко утримуються дрібні кристали солей. Під час транспортування нафти механічні домішки, що є у її складі, чинять абразивну дію на внутрішні поверхні трубопроводів, а при переробці осідають на стінках апаратури й знижують її теплопровідність.

Під зольністю розуміють мінеральний залишок після спалювання наважки нафти. Більша частина мінеральних домішок, присутня в сирій нафті, під час її переробки може частково переходити в нафтопродукти.

Бурова вода є постійним супутником нафти, що містить у своєму складі в розчиненому вигляді солі, склад яких змінюється залежно від родовища й глибини залягання нафти. В буровій воді містяться хлориди K, Na, Mg, Ca і Fe, рідше – сульфати й карбонати, а в окремих водах присутні броміди та йодиди. Ці солі разом з водою попадають у нафту й ускладнюють її переробку.

Домішки мінеральних кислот та лугів у нафті, особливо при висо-ких температурах, викликають корозію металевих конструкцій апаратів.

У нафтопродукти мінеральні домішки переходять із нафти у вигляді різних мінеральних солей і окислів. Тому сира нафта перед переробкою завжди піддається видаленню мінеральних домішок, тобто попередній підготовці, яка здійснюється в два етапи: на промислі й безпосередньо на нафтопереробному заводі. На промислі відбувається часткове видалення з нафти мінеральних домішок шляхом відстоювання в спеціальних резервуарах та центрифугуванні нафти. Більш глибоке видалення з нафти мінеральних домішок, у вигляді води й солей,

здійснюється безпосередньо на нафтопереробних заводах, на установках ЕЛЗУ, що входять у комплекс первинної переробки нафти.

1.3. Класифікації нафт

Враховуючи те, що нафти є складними об'єктами дослідження, питання, пов'язані з розробкою їх класифікації, яка б досить повно і чітко характеризувала нафту з наукової та практичної точки зору, лишаються відкритими. З початку XX сторіччя було запропоновано багато варіантів класифікації нафт, з яких виділяють три основні групи: хімічну, геохімічну та технологічну.

Хімічна класифікація нафти [6, 11]. Головне місце в груповому хімічному складі нафти належить вуглеводням – метановим, нафтеновим, ароматичним. Це є основою хімічної класифікації нафт, розробленою в ГрозНДІ.

За перевагою (більше 75 % мас.) якогось одного з класів вуглеводнів розрізняють, по-перше, три основних класи нафт, а саме: метанові (М); нафтенові (Н); ароматичні (А). По-друге, розрізняють шість змішаних класів нафт, у яких міститься до 50 % мас. вмісту будь-якого одного класу вуглеводнів та додатково не менш 25 % мас. іншого класу вуглеводнів. Тобто класи: метаново-нафтеновий (М–Н); нафтеново-мета-новий (Н–М); ароматично-нафтеновий (А–Н); нафтеново-ароматичний (Н–А); ароматично-метановий (А–М); метаново-ароматичний (М–А). У змішаному десятому класі нафти (М–Н–А) всі класи вуглеводнів містяться приблизно порівну.

Клас нафти за груповим хімічним складом вуглеводнів умовно визначають не у всій пробі нафти, а лише в її погонах, що википають до 300 °С. Нафта не тільки різних, але й того самого родовища може давати при розгоні фракції, що википають до 300 °С у неоднакових кількостях.

До нафт першого класу відносять: грозненські парафінисті, Сураханська, західних областей України, Татарстану, східного Сибіру. До нафт другого класу – деякі Бакинські нафти та нафти о. Сахалін. До третього класу відноситься нафта Майкопа. До четвертого – деякі нафти Баку й Грозного. У Баку й Грозному також зустрічаються нафти, які

можна віднести до п’ятого та шостого класів. Прикладом нафти десятого класу може бути нафта Майкопа.

Розглянемо класифікацію нафт за їх густиною, що є досить важливим показником, застосовуваним при технологічних розрахунках процесів нафтопереробки й конструюванні апаратів нафтопереробної промисловості. За густиною нафти поділяються на три типи: легкі (менше 850 кг/м^3), середні (851–885 кг/м^3), важкі (більше 885 кг/м^3). Легкі нафти містять відносно велику кількість бензинових і гасових фракцій та порівняно малу – сірчистих з’єднань і смолистих речовин. При переробці важких нафт вихід світлих фракцій (википають до 350 °С) є невеликим і з більшим вмістом смол.

В основу іншої класифікації нафт, прийнятої в нашій країні, покладений вміст масової частки сірки, яка міститься у нафті. Залежно від масової частки сірки *S* нафти підрозділяють на три класи: I – малосірчисті $S < 0{,}6$ %, II – сірчисті $S = 0{,}61–1{,}80$ % мас., III – високосірчисті $S > 1{,}80$ % мас.

Геохімічна класифікація. Ці класифікації розглядають нафти з точки зору геолого-геохімічної історії, фундаментом для їх створення є гіпотези виникнення нафти.

Класифікація Добрянського [14] базується на припущенні, що головним чинником при формуванні нафт є геохімічні умови перетворення початкової нафто-материнской речовини. Причому, нафти нафтенової основи, які утворилися спочатку, під термокаталітичним впливом перетворюються в нафти парафінової основи. Основний напрям зміни складу нафт у процесі природного метаморфізму – полегшення їх і метанізація.

Класифікація нафт Успенського базується на припущенні, що спочатку утворюються нафти парафінової основи, а превалюють у геохімічній історії зміни, пов’язані з процесами окислення.

Ряд геохімічних типізацій нафт [4, 6] побудовано з урахуванням впливу на склад нафт таких процесів, як адсорбція, фільтрація, окислення, що відбуваються у земній корі. Однак з позиції сучасних уявлень про утворення та перетворення нафти у надрах Землі усі

розглянуті класифікації мають певні недоліки, оскільки не враховуються типи нафти складу початкової нафто-материнської речовини.

Технологічна класифікація. Така класифікація має прикладне значення. В її основу взяті показники, що характеризують нафту як сировину для процесів нафтопереробки. Головне значення цієї класифікації полягає у полегшенні вибору найбільш раціональної схеми переробки нафти, а також прогнозування якості отриманих продуктів [9, 11, 14].

Залежно від виходу фракцій X, що википають до 350 °С Т, нафти поділяють на три типи: $Т_1$ ($X \geq 45$ %); $Т_2$ ($X = 30–50$ %); $Т_3$ ($X < 30$ %), а відповідно до сумарного вмісту дистилятних і залишкових олив М – на чотири групи: $М_1$ ($X < 25$ %) у перерахунку на нафту, $М_2$ ($X = 15–25$ %) у перерахунку на нафту й не менше 45 % у перерахунку на мазут, $М_3$ ($X = 15–25$ %) у перерахунку на нафту й не менше 30–45 % у перерахунку на мазут, $М_4$ ($X < 15$ %) у перерахунку на нафту.

З величиною індексу в'язкості олив И класифікацією передбачено дві підгрупи нафт: $И_1$ (більше 85 %) та $И_2$ (40–85 %), а за вмістом парафіну П – три види нафт: $П_1$ (≥ 1,5 %), $П_2$ (1,51–6,0 %) і $П_3$ (більше 6 %).

Як приклад застосування технологічної класифікації нафт наведемо, що Досорська малопарафініста нафта позначається шифром $ІТ_1М_1И_1П_1$, а Самотлорська нафта – шифром $ІІТ_1М_2И_1П_2$.

Суттєвим недоліком більшості розглянутих класифікацій є те, що для характеристики нафти і віднесення її до того чи іншого класу необхідно здійснити велику кількість аналітичних визначень, які вимагають значних затрат часу та сил. Тому найбільш раціональним є шлях розробки такого параметра, завдяки якому, можна було б швидко і досить достовірно охарактеризувати нафту. Спроби розробити подібні критерії ведуться у провідних НДІ та випробувальних лабораторіях усього світу.

Список літератури до 1-го розділу

1. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа / Н.А. Кудрявцев. – Л. : Недра, 1973. – 216 с.

2. Леворсен А. Геология нефти и газа : Т. 22 / А. Леворсен. – М. : МИР, 1970. – 693 с.

3. Гаврилов В.П. Происхождение нефти / В.П. Гаврилов. – М. : Наука, 1986. – 177 с.

4. Бакиров Н.А. Геология нефти и газа / Н.А. Бакиров. – Л. : Недра, 1990. – 240 с.

5. Иванов А.Н. Нефтегазоносные комплексы / А.Н. Иванов, Л.А. Рапацкая, Н.А. Буглов, М.Н. Тонких. – М. : Высшая школа, 2009. – 229 с.

6. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. – М. : Изд-во МГУ, 2000. – 384 с.

7. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова. – СПб. : Химия, 1995. – 446 с.

8. Петров А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М. : Наука, 1984. – 264 с.

9. Теляшев Э.Г. Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы / Э.Г. Теляшев. – Уфа : ИП НХП, 2001. – 326 с.

10. Соболева Е.В. Химия горючих ископаемых / Е.В. Соболева, А.Н. Гусева –М.: Издательство Московского университета, 2010. – 312 с.

11. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев. – К. : Вища школа, 1987. – 359 с.

12. Бухаркина Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева,1999. – 195 с.

13. Камнева А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.И. Камнева, В.В. Платонов. – М. : Химия, 1990. – 228 с.

14. Химия нефти / под ред. З.И. Сюняева. – М. : Химия, 1984. – 360 с.

РОЗДІЛ 2
ПРОМИСЛОВА ПІДГОТОВКА НАФТИ ТА ВІДБІР ПРОБ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО АНАЛІЗУ

Промислова підготовка нафти необхідна не тільки для забезпечення певних показників якості сировини для переробки на нафтопереробних і нафтохімічних підприємствах, але й для створення умов, при яких вплив шкідливих компонентів у нафті не буде чинити серйозного негативного впливу на термін служби магістральних нафтопроводів.

Промислову підготовку нафти слід розглядати як багатоступінчастий технологічний процес, який включає руйнування або запобігання утворення стійких водонафтових емульсій у трубопроводах системи збору, попереднє зневоднення нафти і утилізацію основної маси відокремлюваної води безпосередньо на родовищах і, нарешті, зневоднення та знесолення нафти до необхідних кондицій на центральних нафтозбиральних пунктах.

2.1. Промислова підготовка нафти

Незважаючи на те, що, починаючи з XVIII сторіччя, вживали окремі спроби очищення нафти, все-таки вона використовувалася майже до другої половини XIX сторіччя в основному в натуральному вигляді. На нафту звернули велику увагу тільки після того, як було доведено в Росії заводською практикою братів Дубиніних (з 1823 року), а в Америці хіміком Б. Сілліманом (у 1855 році), що з неї можна виділити гас – освітлювальне масло, подібне до фотогену. Цей гас набув уже широкого поширення й вироблявся з деяких видів кам’яного вугілля і сланців. Цьому сприяв спосіб видобутку нафти за допомогою свердловин замість колодязів, відкритий у середині XIX сторіччя. Перший у світі видобуток

нафти зі свердловини відбувся в 1848 році на Бібі-Ейбатському родовищі поблизу Баку.

Якість нафти, що видобувається, залежить в основному, від складу та властивостей вуглеводнів, а також від вмісту в ній домішок, які значною мірою впливають на технологію переробки, якість і вихід одержуваних нафтопродуктів, сприяють корозії устаткування і отруюють дорогі каталізатори. Все це призводить до збільшення вартості нафтопереробки і собівартості нафтопродуктів. Тому перед надходженням на переробку нафту необхідно підготувати, тобто максимально видалити з її складу вуглеводневі гази, воду, солі та механічні домішки.

Промислова підготовка нафти здійснюється на установках комплексної підготовки нафти (УКПН) [1] (рис. 2.1).

Добута зі свердловин нафта містить вільні гази (50–100 $м^3$/т), пластову воду (200–300 кг/т) і розчинені у воді мінеральні солі (10–15 кг/т), які негативно позначаються на транспортуванні, зберіганні та подальшій її переробці. Тому підготовка нафти до переробки обов'язково включає такі операції:

• видалення попутних (розчинених у нафті) газів, або стабілізація нафти;

• знесолення нафти;

• зневоднення (дегідратація) нафти.

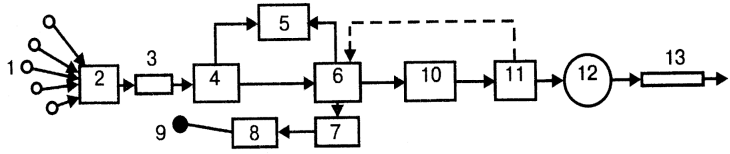


Рис. 2.1. Схема збору нафти, газу і води на УКПН:
1 – свердловини; *2* – установка групових вимірів; *3* – колектор;
4 – дотисна насосна станція; *5* – газопереробний завод; 6 – установка підготовки нафти; *7* – установка очищення води; *8* – насоси; *9* – нагнітальні свердловини;
10 – герметизовані резервуари; *11* – установка визначення якості нафти;

12 – товарні резервуари; *13* – магістральний нафтопровід

На великих родовищах нафти ці операції об'єднані в єдину систему, що включає збір, транспортування та обробку нафти, газу і води.

Сира нафта зі свердловин *1* (рис. 2.1) під власним тиском направляється до групових замірних установок (ГЗУ) *2*, в яких нафтовий газ відокремлюється від рідини і заміряються кількості цих продуктів. Потім газ змішується з нафтою, водою і отримана суміш подається колектором (завдовжки до 8 км) *3* в дотисну насосну станцію *4*, де газ відокремлюється від нафти. Газ надходить на газопереробний завод (ГПЗ) *5*, а частково дегазована нафта на установку підготовки нафти (УПН) *6*. На УКПН проводяться операції остаточної дегазації, знесолення та зневоднення нафти. Газ направляється на ГПЗ, а вода – на установку очищення *7*. Очищена вода закачується насосами *8* в нафтовий пласт через нагнітальні свердловини *9*. Знесолена і зневоднена нафта з УПН надходить у герметизовані резервуари *10*, з яких насосами перекачується в установку *11* для визначення якості і кількості нафти. При задовільному результаті нафта подається в товарні резервуари *12* і з них в магістральний нафтопровід *13*, що транспортує нафту на нафтопереробні заводи. При не належній якості підготовки нафта повертається з установки *11* в УПН.

У даний час розробляються методи магістрального транспортування газонасичених нафт – доставки споживачеві нафти і газу одним трубопроводом. Це дозволяє зменшити витрату енергії на перекачування продукту за рахунок зниження його в'язкості і більш повно утилізувати вільні нафтові гази.

Сира нафта містить значну кількість розчинених у ній легких вуглеводнів C_1–C_4. При транспортуванні і зберіганні нафти вони можуть виділятися, внаслідок чого склад нафти буде змінюватися. Щоб уникнути втрати газу і разом з ним легких бензинових фракцій і запобігти забрудненню атмосфери, ці продукти потрібно вилучити з нафти до її переробки. Подібний процес виділення легких вуглеводнів з нафти у вигляді попутного газу називається стабілізацією нафти.

Залежно від умов стабілізацію нафти здійснюють методом сепарації безпосередньо в районі її видобутку на замірних установках, дотисних станціях і УПН (рис. 2.1) або на газопереробних заводах.

У першому випадку попутний газ відокремлюють від нафти багатоступінчастою сепарацією в сепараторах – трапах, в яких послідовно знижуються тиск і швидкість потоку нафти. У результаті відбувається десорбція газів, спільно з якими видаляються і конденсуються летючі рідкі вуглеводні, утворюючи «газовий конденсат». При сепараційному методі стабілізації в нафті залишається до 2 % вуглеводнів складу C_1–C_4.

Пластова вода – це сильно мінералізоване середовище зі вмістом солей до 300 г/л. Вміст пластової води в нафті може досягати 80 %. Мінеральна вода викликає корозійне руйнування труб, резервуарів. Шлам, що надходить із потоком нафти зі свердловини, викликає зношування трубопроводів і устаткування. Особливо сильну корозійну дію чинять хлориди, хлорорганічні та сірчані сполуки в присутності води.

Знесолення і зневоднення нафти. Видалення з нафти солей і води відбувається на промислових установках підготовки нафти і безпосередньо на нафтопереробних заводах (НПЗ).

В обох випадках процеси знесолення та зневоднення нафти пов’язані з необхідністю руйнування емульсій, які утворює з нафтою вода. При цьому, на промислах руйнуються емульсії природного походження, що утворилися в процесі видобутку нафти, а на заводі – штучні емульсії, отримані при багаторазовій промивці нафти водою для видалення з неї солей. Після обробки вміст води і хлоридів металів у нафті знижується на першій стадії до 0,5–1,0 % і 100–1800 мг/л відповідно, і на другій стадії – до 0,05–0,1 % і 3–5 мг/л .

Постійно зростаючі обсяги видобутку й переробки нафти спричиняють необхідність розробки більш досконалих способів її підготовки на нафтопромислах і нафтопереробних підприємствах. Крім того, з кожним роком збільшується видобуток важких бітумінозних нафт, що утворюють досить стійкі водо-нафтові емульсії, які також ускладнюють процес їхньої підготовки. Застосування високоефективних

деемульгаторів і впровадження більш досконалих способів деемульгування нафти дозволяє більш ефективно зневоднювати та знесолювати нафту з меншими витратами на її підготовку.

Для зневоднення та знесолення нафти, що видобувають на промислах застосовують термохімічні та електрознесолювальні установки (ЕЛЗУ). На термохімічних установках, використовуючи спеціальні реагенти – деемульгатори і печі-деемульгатори, руйнують водо-нафтові емульсії і максимально видаляють із нафти газоподібні вуглеводні, солону пластову воду, механічні домішки. На установках ЕЛЗУ нафту промивають прісною водою, а потім направляють в електродегідратори, де під впливом електричного поля високої напруженості, деемульгатора й температури руйнується водо-нафтова емульсія і з нафти виділяються вода, солі та механічні домішки.

Таким чином, основним завданням підготовки нафти на промислі є максимальне видалення з її складу води, солі та механічних домішок, що запобігає корозії устаткування.

Ступінь підготовки нафти, яка надходить на переробку, відповідно до ГОСТ 9965-76 повинен відповідати нормам табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Показники ступеня підготовки нафти

Найменування показника	Група нафти			Метод випробування
	I	II	III	
Концентрація хлористих солей, не більше, мг/дм^3	100	300	900	ГОСТ 21534
Масова частка води, %, не більше	0,5	1,0	1,0	ГОСТ 2477
Масова частка механічних домішок, %, не більше	0,05			ГОСТ 6370
Тиск насиченої пари, кПа (мм рт. ст.), не більше	66,7 (500)			ГОСТ 1756

Безумовно, нафтопереробним заводам бажано одержувати всю нафту I групи, оскільки спрощується завдання її глибокого зневоднення. У перспективі на нафтопромислах необхідно досягати такого положення, при якому максимальна кількість солоної пластової води,

одержуваної разом з нафтою, що добувається, буде закачуватися в свердловину з метою підвищення тиску в ній. Це буде сприяти великій віддачі свердловини й зменшенню забруднень навколишнього середовища.

У процесі зневоднення нафти на промислах із застосуванням високоефективних деемульгаторів до залишкового вмісту води 0,5 % і нижче зменшується також вміст у нафті солей та механічних домішок, що вимиваються та виносяться водою. Це має значення для поліпшення якості нафти, що надходить на переробку, тому що сприяє зменшенню зольності залишкових нафтових палив і сировини для одержання малозольного нафтового коксу.

2.2. Відбір проб нафти для лабораторного аналізу

Розрізняють індивідуальну, середню і контрольну проби. Індивідуальна проба характеризує нафту в певний час при русі у трубопроводі або в певному місці резервуару.

Для визначення показників якості нафти, а також для порівняння їх з вимогами, пропонованими нормативно-технічною документацією, використовують, так звану, середню пробу. Середня проба дозволяє судити про якість нафти, що перебуває в одному або декількох резервуарах, тарі, цистернах, трубопроводі, і складається шляхом змішування індивідуальних проб.

Контрольна проба служить для контролю деяких показників якості нафти та може бути частиною середньої або індивідуальної проби.

Відбір та складання середньої проби в нафтовій промисловості проводять за ГОСТ 2517, який установлює методи відбору проб нафти й нафтопродуктів з резервуарів, підземних сховищ, нафтоналивних суден, залізничних і автомобільних цистерн, трубопроводів, бочок, бідонів і інших засобів зберігання й транспортування.

Відбір та складання середньої проби з горизонтальних резервуарів діаметром більше 2500 мм, вертикальних резервуарів і танкерів проводять за правилами, які наведені у табл. 2.2 [2].

З кожного рівня, зверху до низу, у кількості, вказаній у табл. 2.2, також відбирають пробовідбірником, що не ополіскується, інші індивідуальні проби, які зливають усі разом, перемішують, а потім наливають у дві сухі, чисті пляшки. Пляшки закупорюють та клеють на них етикетки з інформацією про місце, з якого відібрана проба, дату відбору проби, склад присутніх членів комісії. Одна пляшка надходить до випробувальної лабораторії на аналіз, а друга зберігається у постачальника протягом 45 діб з дня відправки нафти.

Таблиця 2.2 – Склад середніх проб нафти

Рівень, з якого беруть пробу	Кількість частин середньої проби	
	Вертикальний резервуар і танкер	Горизонтальний резервуар діаметром більше 2500 мм
Верхній рівень на відстані 200 мм нижче по-верхні нафти	1	1
Середній рівень – середина висоти наливу	3	6
Нижній рівень – нижче 100 мм нижнього обрізу приймально-роздаточної труби або на відстані 350 мм від дна	1	1

Що стосується переносних пробовідбірників, то у них повинні бути кришки або пробки, які забезпечують їхню герметичність і легко відкриваються на заданому рівні. Маса переносного пробовідбірника має бути достатньою, щоб забезпечити його занурення в нафту, він повинен бути виготовлений з матеріалу, стійкого до впливу нафти,

розрахованого на робочу температуру й тиск, що в 1,5 рази перевищує робочий.

Пробовідбірник оглядають перед кожним відбором проби. На ньому не повинно бути тріщин. Пробки, кришки, прокладки не повинні мати дефектів, що порушують герметичність пробовідбірника.

Переносні пробовідбірники, пробозбірники, трубки, щупи й т. п. перед відбором проб нафти або нафтопродукту мають бути чистими й сухими. Інвентар для відбору й зберігання проб нафти після застосування обробляють миючою речовиною або промивають бензином. Інвентар для відбору й зберігання проб нафти й нафтопродуктів після промивання розчинником варто промити гарячою водою до повного видалення залишків нафтопродуктів. Промитий інвентар необхідно висушити й зберігати в захищеному від пилу й атмосферних опадів місці. Щоб уникнути забруднення переносні пробовідбірники переносять у чохлах, футлярах або в інших упаковках.

Розрізняють ручні та автоматичні пробовідбірники. Пробовідбірник ручного відбору проб із трубопроводу повинен містити такі основні вузли: пристрій для забору проби; запірний пристрій; пробозбірник.

Автоматичний відбір проб здійснюється за допомогою автоматичних пробовідбірників періодично – через рівні проміжки часу або залежно від швидкості перекачування. При автоматичному відборі проби запірний пристрій пробовідбірника приводитися в дію електричним, електромагнітним або пневматичним приводом. Для одержання проби через певний час у схемі автоматичного пробовідбірника застосовують регулятор, що включається в роботу одночасно з початком перекачування. Приєднання й від'єднання пробовідбірника в пробовідбірну систему повинно бути герметичне.

Розглянемо моделі пробовідбірників найчастіше використовуваних для відбору та транспортування проб нафти до випробувальних лабораторій.

Пробовідбірник ПЕ-1620. Пробовідбірник переносний (рис. 2.2) призначений для відбору проб (у тому числі й донної) нафти і

спеціальних рідин з автомобільних та залізничних цистерн, стаціонарних резервуарів висотою до 5 м.



Рис. 2.2. Пробовідбірник ПЕ-1620

Застосовується для контролю якості нафти при прийманні, зберіганні й видачі. Пробовідбірник виготовлено відповідно до вимог ГОСТ 2517-85 «Нафта та нафтопродукти. Методи відбору проб». Додатковий пристрій для безпеки від статичної напруги – заземлюючий тросик 1,4 м з контактним затискачем. Технічні характеристики пробовідбірника наведені у табл. 2.3 [3].

Таблиця 2.3 – Технічні характеристики ПЕ-1620

Найменування показників	Числові значення
Обсяг проби, що відбирається, л	0,25
Глибина відбору проби, м	0–5
Габарити, мм	57 × 250
Маса, кг	1,3
Матеріал пробовідбірника	Сталь Х18Н10Т

Пробовідбірник марки ПЕ-1650. Пробовідбірник переносний (рис. 2.3) призначений для відбору проб легких нафт, олив, світлих

нафтопродуктів та спеціальних рідин з автомобільних і залізничних цистерн, стаціонарних резервуарів.



Рис. 2.3 Пробовідбірник ПЕ-1650

Застосовується для контролю якості нафти при прийманні, зберіганні й видачі. Розроблено та виготовлено відповідно до вимог ГОСТ 2517-85 «Нафта й нафтопродукти. Методи відбору проб». Додатковий пристрій для безпеки від статичної напруги – заземлюючий тросик 1,4 м з контактним затискачем. Технічні характеристики пробовідбірника наведені у табл. 2.4 [4].

Таблиця 2.4 – Технічні характеристики ПЕ-1650

Найменування показників	Числові значення
Обсяг пробовідбірної ємності	0,5 дм^3
Обсяг проби, що відбирається	0,75 % ємності
Глибина відбору проби, м	0–5
Матеріал пробовідбірника	Сталь Х18Н10Т
Габарити пробовідбірника (ширина × висота), мм	88 × 250

Маса, кг.	1,1

Пробовідбірник ПУ-50. Пробовідбірник переносний (рис. 2.4) призначений для відбору проб важкої нафти, мазуту, в'язких мастильних матеріалів з автомобільних і залізничних цистерн, стаціонарних резервуарів.

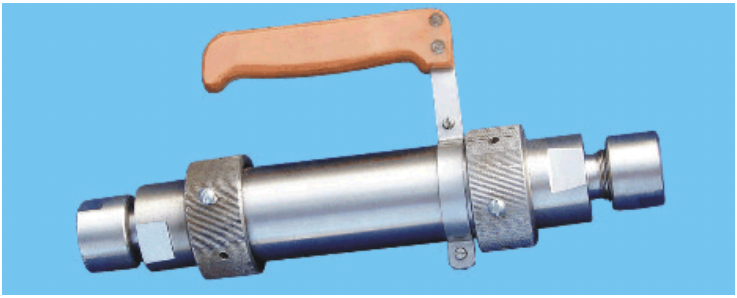


Рис. 2.4. Пробовідбірник ПУ-50

Додатковий пристрій для безпеки від статичної напруги – заземлюючий тросик 1,4 м з контактним затискачем. Технічні характеристики пробовідбірника наведені у табл. 2.5 [5].

Таблиця 2.5– Технічні характеристики ПУ-50

Найменування показників	Числові значення
Обсяг проби, що відбирається, л	0,85
Глибина відбору проби, мм	0–10
Габарити (висота × діаметр), мм	75 × 200
Маса, кг	1,7
Діаметр вхідного отвору, мм	38
Матеріал пробовідбірника	Х18Н10Т

Автоматичний пробовідбірник «Пульсар-АП1» (рис. 2.5) призначений для відбору проб нафти, нафтопродуктів та інших рідин на потоці.

Проба зберігається залежно від роботи пробовідбірника, під атмосферним або робочим тиском.

Склад пробовідбірника автоматичного «Пульсар-АП1»:

- шафа зі встановленим у ній пробовідбірним пристроєм і ємністю;
- блок управління пробовідбірником (БУП).

Додатково, у відповідних виконаннях, до складу пробовідбірника можуть входити:

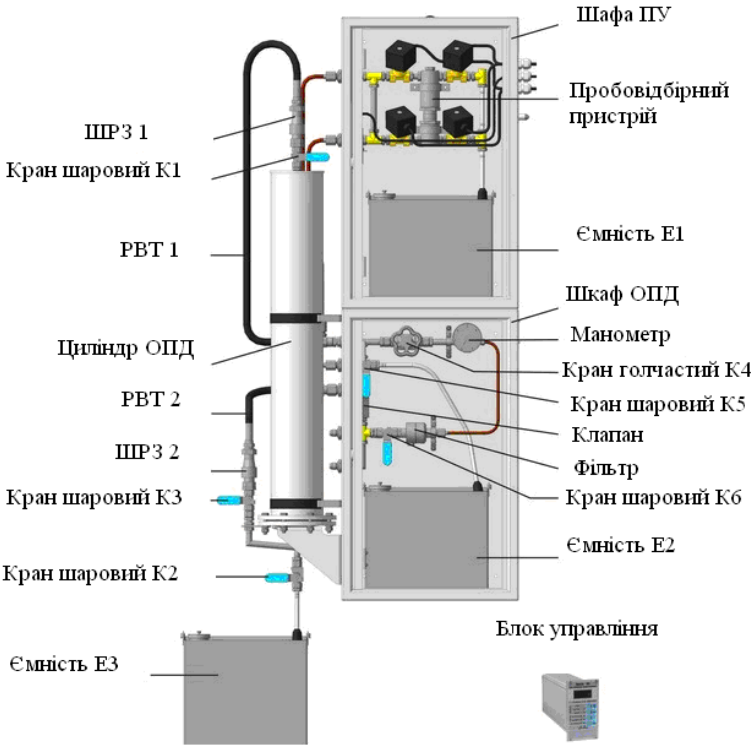
- датчик граничного рівня продукту в ємності шафи ПУ;
- блок для відбору проби під тиском (блок ОПД).

Блок ОПД включає:

– шафу ОПД зі встановленим у неї технологічним обладнанням;

– герметичний знімний циліндр для відібраної проби.

Особливості пробовідбірника: контроль граничного рівня в ємності; регульований обсяг точкової проби; змінний циліндр дозволяє визначати густину продукту непрямим методом шляхом зважування циліндра до і після відбору проби. Основні технічні характеристики автоматичного пробовідбірника наведено у табл. 2.6 [6].



РВТ 1, РВТ 2 – рукава високого тиску;
ШРЗ 1, ШРЗ 2 – швидкороз'ємні з'єднання

Рис. 2.5. Склад пробовідбірника автоматичного «Пульсар-АП1»

Таблиця 2.6 – Технічні характеристики «Пульсар-АП1»

Найменування показників	Числові значення
Тиск у трубопроводі: мінімальний, МПа **максимальний, залежно від роботи, МПа**	0,05 0,7; 2,0; 4,0; 6,3
Температура для води, °С **для нафти, нафтопродуктів та інших рідин, °С**	від 0 до +100 від –40 до +70
В'язкість кінематична, мм^2/с	від 0 до 150
Масова частка механічних домішок, не більше, %	1
Парафін, не більше, %	7
Об'єм точкової проби, см^3	від 1 до 15
Об'єм ємності для відбору проби, дм^3	4,5; 6,0
Об'єм циліндра для відбору проби (для виконання з блоком ОПД), дм^3	5,0
Час відбору однієї точкової проби, с	15
Споживана потужність, не більше – у момент відбору проби, ВА – у паузі між відборами, ВА	~ 220 В, 50 Гц 100 10
Габаритні розміри, мм (висота × ширина × глибина): – шафа ПУ, шафа ОПД – блок управління – циліндр ОПД	 360 × 590 × 140 71 ×1 30 × 260 1000 × 260 × 180

Принцип роботи пробовідбірного пристрою. Потік рідини проходить через вхідний контур пробовідбірника. За командами з блоку управління частина рідини надходить через клапани *К1* і *К2* в циліндр пробовідбірника. У початковому стані поршень знаходиться в нижній частині циліндра. Об'єм циліндра над поршнем заповнений рідиною. За командою від блоку управління пробовідбірником відкриваються клапани *К1* і *К3* (рис. 2.6).

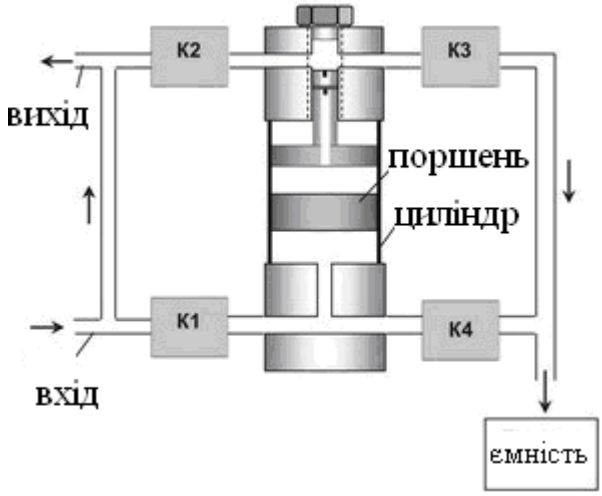


Рис. 2.6. Принцип роботи пробовідбірного пристрою

Потік рідини через клапан *К1* тисне на поршень і піднімає його вгору по циліндру до упору. Рідина, що знаходиться над поршнем, через клапан *К3* видавлюється в ємність для збору проби.

При досягненні поршнем верхньої точки циліндра клапани *К1* і *К3* закриваються і відкриваються клапани *К2* і *К4*. Потік рідини через клапан *К2* тисне на поршень і переміщує його в початковий стан. Рідина, що знаходиться під поршнем, через клапан *К4* видавлюється в ємність для збору проби. Клапани *К2* і *К4* закриваються. Таким чином відбувається відбір точкової проби. Для регулювання обсягу точкової проби передбачений обмежник ходу поршня.

Принцип роботи блоку для відбору проби під тиском. Циліндр розділений поршнем на верхню і нижню камери. З верхньої камери

рідина відбирається пробовідбірним пристроєм, така ж кількість рідини під впливом перепаду тиску заповнює нижню камеру і зберігається в циліндрі під робочим тиском.

Автоматичний пробовідбірник МАВІК-НТ призначений для відбору за заданою програмою проби товарної нафти (нафтопродуктів), що транспортуються трубопроводами (робочий тиск) до 6,3 МПа (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Автоматичний пробовідбірник МАВІК-НТ

Склад виробу: пробовідбірник, кронштейн, зонд для відбору проб, блок програмного керування БП-А, два балони. Пробовідбірник МАВІК-НТ має вибухозахищене виконання, маркування з вибухозахисту IExdIIBT4. Блок БПУ-А призначений для установки поза вибухонебезпечних зон приміщень. Пробовідбірник виготовлений у вібростійкому виконанні за ГОСТ 12997-84 група L3.

Зонд для відбору проб виконано, відповідно до діаметрів умовного проходу трубопроводу: 40, 50, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 1000, 1200 мм.

При експлуатації приладу температура навколишнього повітря повинна становити +5 ... +50 °С.

Основні технічні характеристики автоматичного пробовідбірника наведені у табл. 2.7 [7].

Таблиця 2.7 – Технічні характеристики МАВІК-НТ

Найменування показників	Числові значення
Напруга, В	220/380
Частота, Гц	50
Споживна потужність, ВА	не більше 300
Споживаний струм, А	не більше 1
Блок БПУ-А	
Напруга, В	220
Частота, Гц	50
Об’єм проби, що відбирається за один цикл, $см^3$	20
Об’єм проби, що міститься у балоні, $см^3$	не менше 3000
Габаритні розміри складових пробовідбірника, мм (висота × ширина × глибина):	
Пробовідбірник	190 × 95 × 285
Кронштейн	250 × 250 × 300
Балон	190 × 190 × 220
Блок БПУ-А	200 × 250 ×1 55

Список літератури до 2-го розділу

1. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа, и воды / Г.С. Лутошкин. – М. : Недра, 1979. – 317 с.

2. Белянин Б.В. Технический анализ нефтепродуктов и газа : Учебное пособие для техникумов / Б.В. Белянин, В.Н. Эрих. – 4-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1979. – 224 с.

3. Официальный сайт компании «Экрос-Аналитика»: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: http://eco-analytika.com.

4. Официальный сайт компании «Лабораторные технологии»: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: http://labtech.ru/index.php.

5. Официальный сайт компании «ХРОМЛАБ-Д»: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: http://hromlab52.ru.

6. Официальный сайт компании ООО «ПТПЭРА–1»: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: http://era1omsk.wordpress.com.

7. Официальный сайт Научно-производственного объединения «Спецоборудование»: [Электронный ресурс]. Режим доступа к ресурсу: http://www.specudm.ru.

РОЗДІЛ 3
ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ПРОДУКТІВ, ЩО ОТРИМУЮТЬ З НАФТИ

При технологічній переробці нафти на НПЗ зазвичай виділяють такі фракції, з яких методом компаундування виготовляють товарні нафтопродукти [1–6]:

1. Від початку кипіння (п. к.) до 180 °С – бензинова фракція, причому вузький погон 160–180 °С називають легроїновою фракцією, а погон п. к. – 90 °С – петролейним ефіром.

2. Від 180 до 240 °С одержують гасову фракцію.

3. Погон від 240 до 350 °С – дизельна фракцією або газойлева.

4. Залишок після відгону з нафти всіх фракцій, що википають до 350 °С, називають мазутом.

Подальша перегонка мазуту нафти, з метою одержання різних олив: легкої (350–420 °С), середньої (420–470 °С) і важкої (470–500 °С) проводиться або під вакуумом, або з продувкою перегрітою водяною парою. Залишковим продуктом такої перегонки мазуту є гудрон – фракція, що википає при температурі більше 500 °С.

У промислових умовах перегонка нафти здійснюється не послідовним випарюванням (як на лабораторних апаратах), а однократним випарюванням з наступною ректифікацією на трубчастих установках. При перегонці нафти на трубчастих установках, що працюють під атмосферним тиском (установки АТ), з нафти виділяють так звані світлі нафтопродукти: бензинову (до 180 °С), гасову (140–240 °С (240–350 °С)), дизельну (газойлеву) фракції (200–350 °С (240–350 °С)). Залишком при перегонці під атмосферним тиском є мазут (продукт із температурою кипіння вище 350 °С).

У тих випадках, коли на заводі потрібно одержати максимальну кількість котельного палива (мазуту), обмежуються перегонкою нафти

при атмосферному тиску (АТ). В умовах дефіциту нафти такий напрямок переробки є нераціональним. Для одержання більшої кількості світлих нафтопродуктів ніж міститься в нафті, мазут піддають подальшій переробці під вакуумом на трубчастих установках ВТ з одержанням дистилятних масляних фракцій (350–500 °С) і високов'язкого залишку з температурою початку кипіння вище 420–500 °С – гудрону.

На більшості заводів атмосферну перегонку нафти (АТ) і вакуумну перегонку мазуту проводять на одній комбінованій установці – атмосферно-вакуумній трубчатці (установки АВТ) [4, 5].

Дистилятні масляні фракції і гудрон самостійними потоками направляються на подальшу переробку. Дистилятні масляні фракції піддають каталітичним процесам переробки з одержанням світлих нафтопродуктів або направляють на виробництво нафтових масел: моторних, трансмісійних, турбінних, індустріальних, електроізоляційних, білих масел та ін. На базі гудрону організують виробництво залишкових масел, коксу, бітуму.

Петролейний ефір – безбарвна рідина, насичена такими вуглеводнями, як пентан і гексан (ізобудови, до 85 %). Отримують при відгоні легких фракцій нафтових газів або нафти, синтезу вуглекислого газу і водню в присутності каталізатора. В лабораторіях фракції нафтового газу отримують при перегонці легкого бензину, що є економічно вигідним. Готовий реагент не дає осаду і має стійкий запах бензину [9, 12].

Розрізняють легкий (40–70 ºС) і важкий (40–90 ºС) петролейний ефір. Перший переважно використовується як розчинник смол, жирів та ефірних масел. Крім того його застосовують як паливо для грілок або навіть бензинових запальничок. У хімічній промисловості його використовують для отримання каучуку і поліетилену, в харчовій він грає роль екстрактора тваринних жирів. За допомогою легкого петролейного ефіру здійснюється і первинна очистка вовни [6, 10].

Більш широке застосування і розповсюдження отримав важкий петролейний ефір, який використовують у косметології та фармації, нафтохімії, як очищувач, розчинник масел і смол. Крім того, завдяки

його застосуванню, знежирюють поверхні оброблюваних деталей у металургії, там же його застосовують і при виробництві труб.

Отриманий петролейний ефір не містить у своєму складі механічних домішок, води, сірки, ароматичних та олефінових вуглеводнів і відповідає фізико-хімічним показникам, наведеним у табл. 3.1 [17].

Таблиця 3.1 – Фізико-хімічні показники якості петролейного ефіру

Найменування показників	Числове значення
Зовнішній вигляд	безбарвна, прозора рідина
Густина при температурі 20 °С, г/см^3, у інтервалі	0,640–0,695
Температурні інтервали перегонки, °С (в зазначених інтервалах перегоняється не менш ніж 95 % за об'ємом) при 101,3 кПа	40–70, 40–90
Масова доля сухого залишку, %, не більше	0,001
Масова доля води, %, більше ніж	0,005
Масова доля кислот (у перерахунку на оцтову кислоту), %, більше ніж	0,0005

Бензин – продукт переробки нафти є пальним з низькими детонаційними характеристиками, для підвищення яких у фракцію додають присадки. З нафти виробляється до 50 % бензину. Ця величина включає природний бензин, бензин крекінг-процесу, продукти полімеризації, зріджені нафтові гази і всі продукти, використовувані як промислові моторні палива [13–15].

Основним компонентом товарного бензину є бензинова фракція – суміш ароматичних нафтенових та парафінових вуглеводнів. За своїми температурами кипіння парафіни метанового ряду та всі їхні ізомери при розгонці нафти переходять до бензинової фракції. Середній вміст парафінових вуглеводнів у бензинових фракціях складає 10–70 %.

Загальний вміст моноциклічних ароматичних вуглеводнів у бензинових фракціях значно нижче ніж вміст парафінів і нафтенів та коливається у межах 5–25 %.

У теперішній час в бензинових фракціях різних нафт знайдено біля 50 індивідуальних нафтенових вуглеводнів. У цілому в бензинову фракцію потрапляють нафтенові вуглеводні C_5–C_{10}. У бензинових фракціях в основному зустрічаються моноциклічні нафтени рядів циклопентану і циклогексану з короткими боковими ланцюгами. Так само до складу бензину можуть входити домішки сірко-, азот- і кисневмісні сполуки [14, 15].

Бензини призначені для застосування в поршневих двигунах внутрішнього згоряння з примусовим займанням (від іскри). Залежно від призначення, їх поділяють на автомобільні та авіаційні.

Незважаючи на відмінності в умовах застосування, автомобільні та авіаційні бензини характеризуються загальними показниками якості, які визначають їх фізико-хімічні та експлуатаційні властивості.

Сучасні автомобільні та авіаційні бензини повинні задовольняти ряду вимог, що забезпечують економічну й надійну роботу двигуна, і вимоги експлуатації: мати хорошу випаровуваність, що дозволяє отримати однорідну паливно-повітряну суміш оптимального складу при будь-яких температурах; мати груповий вуглеводневий склад, що забезпечує стійкий, бездетонацій ний процес згоряння при всіх режимах роботи двигуна; не змінювати свого складу і властивостей при тривалому зберіганні і не мати шкідливого впливу на деталі паливної системи, резервуари, гумотехнічні вироби та ін. В останні роки екологічні властивості палива висуваються на перший план.

Властивості бензинів. Бензини – легкозаймисті безбарвні або злегка жовті (за відсутності спеціальних добавок) рідини, що мають густину 700–780 кг/м². Бензини мають високу летючість і температуру спалаху в межах 20–40 ºС. Температура кипіння бензинів знаходиться в інтервалі від 30 до 180–200 ºС. Температура застигання – нижче ніж –60 °С. При згорянні бензинів утворюється вода і вуглекислий газ. При концентраціях пари в повітрі 70–120 г/м^3 бензини утворюють вибухові суміші.

Автомобільні бензини в силу своїх фізико-хімічних характеристик повинні мати такі властивості [13, 14]:

• Однорідність суміші;

• Густина палива при 20 °С повинна становити 690–750 кг/м^2;

• Невелику в'язкість – з її збільшенням неможливе протікання палива через жиклери, що призводить до збіднення суміші. В'язкість значною мірою залежить від температури. При зміні температури від +40 до –40 °С витрата бензину через жиклер змінюється на 20–30 %;

• Випаровуваність – здатність переходити з рідкого стану в газоподібний. Автомобільні бензини повинні мати таку випаровуваність, щоб забезпечувалися легкий пуск двигуна (особливо взимку), його швидкий прогрів, повне згоряння палива, а також щоб виключалася можливість утворення парових пробок у паливній системі;

• Тиск насичених парів – чим вище тиск парів при випаровуванні палива в замкнутому просторі, тим інтенсивніший процес їх конденсації. Стандартом обмежується верхня межа тиску парів улітку – до 670 ГПа і взимку – від 670 до 930 ГПа. Бензини з вищим тиском схильні до утворення парових пробок, при їх використанні знижується наповнення циліндрів і втрачається потужність двигуна, збільшуються втрати від випаровування при зберіганні в баках автомобілів та на складах;

• Низькотемпературні властивості – здатність бензину витримувати низькі температури;

• Згоряння бензину. Під «згорянням» щодо автомобільних двигунів розуміють швидку реакцію взаємодії вуглеводнів палива з киснем повітря з виділенням значної кількості тепла. Температура парів при горінні досягає 1500–2400 °С.

• Стійкість до детонації – здатність чинити опір самозайманню паливо-повітряної суміші, що призводить до вибухового горіння решти палива. Детонація викликає перегрів, підвищений знос або навіть місцеві руйнування двигуна, і супроводжується різким характерним звуком, падінням потужності, збільшенням димності вихлопу. На виникнення детонації впливають склад застосовуваного бензину і конструктивні особливості двигуна.

Класифікація бензинів. Усі бензини відрізняються один від одного, як за складом, так і за властивостями, так як їх отримують не тільки як продукт первинної сублімації нафти, але і як продукт попутного газу (газовий бензин) і важких фракцій нафти (крекінг-бензин).

Бензини класифікують за різними властивостями, включаючи інтервали температур кипіння, октанове число, вміст сірки [8, 11]:

- прямогонні бензини;
- крекінг-бензини;
- бензин газовий;
- піроліз-бензин.

Прямогонні бензини отримують при первинній переробці нафти. Вони, як правило, є одним з основних компонентів для виготовлення товарних марок бензинів.

Крекінг-бензини містять значний відсоток тих компонентів, при змішуванні яких утворюється моторне паливо. Проте їх пряме використання у багатьох країнах законодавчо обмежується, оскільки вони містять помітну кількість олефінів, а саме олефіни є однією з головних причин утворення фотохімічного смогу. Крекінг-бензин – це продукт додаткової переробки нафти. Звичайна перегонка нафти дає всього 10–20 % бензину. Для збільшення його кількості більш важкі або висококиплячі фракції нагрівають з метою розриву великих молекул до розмірів молекул, що входять до складу бензину. Це і називають крекінгом. Крекінг мазуту проводять при температурі 450–550 °С. Завдяки крекінгу можна отримувати з нафти до 70 % бензину.

Бензин газовий – це продукт переробки попутного нафтового газу, що містить насичені вуглеводні з числом атомів вуглецю не менше трьох. Розрізняють стабільний (БГС) і нестабільний (БГН) варіанти газового бензину. БГС буває двох марок: легкий (БЛ) і важкий (БВ). Застосовується як сировина в нафтохімії, на заводах органічного синтезу, а також для компаундування автомобільного бензину (отримання бензину із заданими властивостями при його змішуванні з іншими бензинами).

Бензин піролізу – це бензин отриманий при крекінгу в інтервалах температур 700–800 °С. Крекінг і піроліз дозволяють довести сумарний

вихід бензину до 85 %. Слід відзначити, що бензини, отримані при крекінгу та піролізі унаслідок осмолювання ненасичених вуглеводнів, що містяться в їхньому складі, мають дуже обмежений термін зберігання. У табл. 3.2. наведено перелік фізико-хімічних показників якості бензинів, що виробляються вітчизняною нафтопереробною промисловістю [17].

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні показники якості бензинів

Найменування показника	Марки бензину			Метод випро-бування
	А-76	А-93	А-95	
Детонаційна стійкість (ОЧ), не менше:				
за моторним методом, од.	76	85	85	ГОСТ 511
за дослідним методом, од.	–	93	95	ГОСТ 8226
2. Фракційний склад:				
температура початку перегонки, °С, не нижче	35	35	30	
• 10 % бензину переганяється при температурі, °С, не більше	70	70	75	
• 50 % бензину переганяється при температурі, °С, не більше	115	115	120	ГОСТ 2177
• 90 % бензину переганяється при температурі, °С, не більше	180	180	180	
• кінець кипіння бензину, °С, не більше	195	205	205	
• залишок у колбі, %, не більше	1,5	1,5	1,5	
• залишок та втрати, %, не більше	4,0	4,0	4,0	

3. Тиск насичених парів бензину, кПа (мм рт. ст.), не більше	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)	ГОСТ 1756, ГОСТ 28781
4. Кислотність, мг КОН на 100 $см^3$ бензину, не більше	1,0	0,8	2,0	ГОСТ 5985, ГОСТ 11362
5. Концентрація фактичних смол в мг на 100 $см^3$ бензину, не більше	10	10	10	ГОСТ 1567
Индукційний період бензину на місці виробництва, хв, не менше	1200	1200	900	ГОСТ 4039
Масова частка сірки, %, не більше	0,10	0,10	0,10	ГОСТ 19121
Механічні домішки і вода	відсутні			
Водорозчинні кислоти та луги	відсутні			ГОСТ 6307

Гас (англ , kerosene, від грец. Keros – віск) – суміші вуглеводнів, переважно C_9–C_{16} (зазвичай википають в межах 180–240 °С або, залежно від застосування, у більш широких межах 110–320 °С). Містять домішки сірчистих, азотистих або кисневих сполук [9]. Забарвлення в нього від знебарвленого до світло-коричневого з блакитним відтінком. Залежно від хімічного складу і способу переробки нафти, з якої отриманий гас, до його складу входять: граничні аліфатичні вуглеводні 20–60 %, нафтенові 20–50 %, біциклічні ароматичні вуглеводні 5–25 %, ненасичені вуглеводні до 2 %. Чим вище температура кінця кипіння сумішей, тим більше в них біциклічних вуглеводнів.

Основні фізико-хімічні властивості гасу: в'язкість 1,2–4,5 $мм^2/с$ (при 20 °С), густина 0,78–0,85 $г/см^3$ (при 20 °С), температура спалаху 28–72 °С, теплота згоряння 42,9–43,1 МДж/кг.

Промислове виробництво гасу у 1823 році розпочато братами Дубініними в Росії на північному Кавказі у районі Маздоку. Гас отримують головним чином завдяки атмосферній переробці нафти, за необхідності з наступним, очищенням хімічними реагентами, гидруванням або гідроочищенням.

Раніше гас використовували тільки для освітлювання та у медицині. Сучасні області застосування: реактивне паливо (авіаційний

гас); компонент рідкого ракетного палива (окислювач – рідкий O_2 або HNO_3); виробничо-технічні (технічний гас) і побутові (освітлювальний гас) [12].

Авіаційний гас (авіагас) служить у двигунах летючих апаратів не тільки паливом, але й холодоагентом і застосовується для змащування деталей паливних систем. Він повинен мати хороші протизношувальні властивості (характеризують зменшення зношування поверхонь тертя у присутності палива) і низькотемпературні властивості, а також високу термоокислювальну стабільність і велику питому теплоту згоряння. Технічний гас (табл. 3.3) використовують як сировину для піролітичного отримання етилену, пропілену та ароматичних вуглеводнів, як паливо – при випалюванні скляних і порцелянових виробів. Деароматизований шляхом глибокого гідрування гас (містить не більше 7 % ароматичних вуглеводнів) та застосовується при виробництві ПВХ виробів [17].

Освітлювальний гас застосовують в основному у звичайних освітлювальних лампах та накалювання і, крім того, як паливо в апаратах для різання металів і в побутових нагрівальних приладах, як розчинник у виробництвах плівок і лаків, при промиванні деталей в електроремонтних і хутряних майстернях. У разі використання за головним призначенням якість цього гасу визначається переважно, висотою полум'я, що не коптить (ВНП), а також температурами спалаху і помутніння (температура випадання кристалів твердих вуглеводнів з гасу; характеризує його працездатність при низьких температурах навколишнього повітря), мінімальним вмістом *S* (гас повинен згоряти без виділення шкідливих для людини продуктів) і кольором, що характеризує глибину його очищення. ВНП визначає здатність гасу горіти в стандартній гасовій лампі (діаметр ґніту 6 мм) рівним білим полум'ям без нагару і кіптяви; чисельні значення цього показника входять (у мм) у позначення марок гасу (табл. 3.4) [17].

Таблиця 3.3 – Характеристики технічного керосину

Найменування показника	Прямо-гонний гас	Гідро-очищений гас	Деаро-матизований гас

1. Густина при 20 ºС, г/см^3	0,78–0,84	не більше 0,82	0,835–0,850
2. Фракційний склад, ºС			
початок кипіння, не більше	–	–	190
википає, % за об'ємом			
10	110–180	130–180	–
90	240–275	240–275	–
98	300	280	320
Температура спалаху, ºС, не нижче	28	35	70
Масова доля сірки, % (мас), не більше	1,0	0,12	0,015
Вміст фактичних смол, мг на 100 см^3 палива	40	12	–
Кислотне число, не більше	4,5	0,5	–

Істотний вплив на ВНП надають фракційний і хімічний склад гасу. Для запобігання обвуглювання ґніту і засмічення його пор смолами, нафтеновими кислотами (внаслідок чого зменшуються подача гасу по ґніту і сила світла) у високоякісному гасі має бути максимальна кількість легких фракцій. Тому в складі освітлювального гасу переважна наявність підвищеного вмісту насичених аліфатичних вуглеводнів і знижений вміст – ароматичних, що призводить до зменшення нагару й кіптяви та збільшення ВНП. Підвищенню останньої і поліпшенню інших експлуатаційних властивостей гасу сприяє також його гідроочищення.

Таблиця 3.4 – Характеристики освітлювального гасу

Найменування показника	КО-30	КО-25	КО-22	КО-20
1. Густина при 20 ºС, г/см^3, не більше	0,790	0,805	0,805	0,830
2. Фракційний склад, ºС				
википає, % за об'ємом, не менше				
20	–	200	–	–

25 80 кінець кипіння, не більше	200 – 280	– – 300	200 – 280	– 270 310
Температура спалаху, ºС, не нижче	48	40	40	40
Масова доля сірки, % мас, не більше	0,003	0,003	0,003	0,003
Температура помутніння, ºС, не більше	–15	–15	–15	–12
Кислотне число, не більше	1,3	1,3	1,3	1,3

ВНП та інші показники якості освітлювального гасу пов'язані співвідношенням [9]:

$$\text{ВНП} = 137{,}0 - 0{,}1223 \cdot \rho - 0{,}0888 \cdot T_{10} + 1131 \cdot T_{50} - \\ - 0{,}0696 \cdot T_{90} - 0{,}387 \cdot A, \qquad (3.1)$$

де ρ – густина при 20 °С , кг/м^3;

T_{10}, T_{50}, T_{90} – температури, при яких википає відповідно 10, 50 і 90 % за об'ємом проби;

A – вміст у гасі ароматичних вуглеводнів , % мас.

Дизельне пальне – це нафтопродукт, який є результатом перегонки нафти. Змішування гідроочищених і прямогоної фракцій у певних пропорціях (компаундування) визначає конкретну марку солярки. Зазвичай суміш робиться з прямогонного дизельного палива прямої первинної перегонки і легкого газойля, що одержується шляхом каталітичного крекінгу [6, 7, 11].

Дизельна фракція складається з суміші парафінових нафтенових та ароматичних вуглеводнів, різних за молекулярною масою і температурою кипіння. Значну частину вуглеводнів дизельної фракції складають парафінові вуглеводні, від 10 до 50 % (C_{10}–C_{20}). У дизельній фракції зустрічаються і тверді парафінові вуглеводні, що містяться в ній у розчиненому вигляді (наприклад цетан).

Ароматичні сполуки дизельної фракції показані гомологами бензолу, що мають температуру кипіння більше ніж 170 °С та нафталіном і його гомологами тобто біциклічними конденсованими ароматичними вуглеводнями ряду C_nH_{2n-12}. Вміст ароматичних вуглеводнів у дизельних фракціях завжди більший ніж у бензинових, що отримані з тієї ж нафти, в середньому на 15–35 %. В дизельних фракціях нафт також були знайдені складні поліциклічні ароматичні вуглеводні з трьома, чотирма та навіть п'ятьма конденсованими бензольними кільцями.

Нафтенові вуглеводні дизельної фракції наведені поліциклічними вуглеводнями (гомологами циклогексану). Завдяки структурно-груповому аналізу було визначено, що кількість вуглецевих атомів у бокових ланцюгах нафтенових вуглеводнів, що містяться у дизельній фракції, дорівнює 20–28 [9].

Згідно зі стандартами при перегонці нафти можуть виходити три марки дизельного палива [12, 16]:

Л (літнє дизельне паливо) – для температури вище 0 °С;

З (зимове дизельне паливо) для температури до –20–30 °С;

А (арктичне) для найнижчих температур, до –50 °С.

Кожен вид дизельного палива передбачає нормований вміст сірки і сірчаних сполук, а також певну температуру замерзання.

Крім того, існує безліч різних параметрів і характеристик дизельного палива: фракційний склад, кінематична в'язкість, температура перегонки, цетанове число, густота при 20 °С, йодне число, коефіцієнт фільтрації, вміст води, масова частка сірки і сірчаних сполук, концентрація смол, вміст механічних домішок, гранична температура фільтрації, температура замерзання, хімічна стабільність, кислотність, температура спалаху, коксівність, зольність та інші. Розглянемо більш детально основні характеристики дизельного палива [16].

Цетанове число (детонаційна стійкість) характеризує роботу двигуна з точки зору займання дизельного палива і його згоряння. Від цетанового числа, в свою чергу, залежить потужність, димність і шумність двигуна. Еталоном визначення детонаційної стійкості або цетанового числа є цетан або *н*-гексадекан. Значення цетанового числа

для цетану при цьому встановлюється на рівні 100, а аналогічний показник альфаметилнафталіну – на рівні 0.

Для дизельного палива звичайний діапазон значень цетанового числа коливається від 40 до 50. Фактично ця цифра означає термін затримки спалаху (відрізок часу від подачі палива в циліндр до його займання). Більш високе цетанове число означає менший період займання і відповідно краще горіння палива та підвищує екологічність вихлопу. Однак, якщо цей показник перевищує 60, то не відбувається збільшення потужності двигуна. У свою чергу, дизельне паливо з низьким цетановим числом виробляти простіше, тому на практиці виготовляють дизельне паливо з цетановим числом не менше 40–45. Воно визначається аналогічно як і октанове число бензину, тобто з використанням моторного або ж дослідницького методу. Коригувати цетанове число можна за допомогою спеціальних технологій.

Густина і в'язкість дизельного палива визначають процес випаровування та утворення сумішей у двигуні.

Низькотемпературні характеристики дизельного палива (гранична температура фільтрації, температура застигання, температура помутніння) є важливими параметрами. Температура застигання складає близько –10 °С для літніх марок і не вище –35 °С для зимових марок, за стандартами. Температура помутніння становить зазвичай близько –5 °С.

Хімічна стабільність дизельного палива – це його здатність до опору окисненню в процесі зберігання. Окиснення призводить до утворення осаду на дні бака з паливом. Щоб уникнути цього, додаються спеціальні присадки. Основні фізико-хімічні показники, за якими визначають якість дизельного палива та відносять його до тієї або іншої марки, наведено у табл. 3.5 [17].

Таблиця 3.5 – Фізико-хімічні показники якості для марок дизельного палива

Найменування показника	**Норма для марки**			**Метод випробувань**
	Л	**З**	**А**	

1	2	3	4	5
1. Цетанове число, не менше	45	45	45	ГОСТ 3122
2. Фракційний склад 50 % переганяється при температурі, °С, не більше 96 % переганяється при температурі (кінець перегонки), °С, не більше	 280 360	 280 340	 255 330	ГОСТ 2177
3. Кінематична в'язкість при 20 °С, мм^2/с (сСт)	3,0–6,0	1,8–5,0	1,5–4,0	ГОСТ 33
4. Температура застигання, °С, не більше, для кліматичної зони: помірної холодної	 –10 –	 –35 –45	 – –55	ГОСТ 20287
5. Температура помутніння, °С, не більше, для кліматичної зони: помірної холодної	 –5 –	 –25 –35	 – –	ГОСТ 5066 (другий метод)

Продовження таблиці 3.5

Найменування показника	**Норма для марки**			**Метод випробувань**
	Л	**З**	**А**	
1	2	3	4	5

6. Температура спалаху,°С, не нижче для тепловозних та судових дизелів і газових турбін для дизелів загального призначення	62 40	40 35	35 30	ГОСТ 6356
7. Масова доля сірки в паливі, %, не більше, виду I виду II	0,20 0,50	0,20 0,50	0,20 0,40	ГОСТ 19121
8. Масова доля меркаптанової сірки, %, не більше	0,01	0,01	0,01	ГОСТ 17323
9. Вміст сірководню	Відсутність			ГОСТ 17323
10. Випробування на мідній платівці	Витримує			ГОСТ 6321
11. Вміст водорозчинних кислот та лугів	Відсутність			ГОСТ 6307
12. Концентрація фактичних смол, мг на 100 см³ палива, не більше	40	30	30	ГОСТ 8489
13. Кислотність, мг КОН на 100 см³ палива, не більше	5	5	5	ГОСТ 5985
14. Йодне число, г йоду на 100 г палива, не більше	6	6	6	ГОСТ 2070
15. Зольність, %, не більше	0,1	0,1	0,1	ГОСТ 1401
16. Коефіцієнт фільтрованості, не більше	3	3	3	ГОСТ 19006

Продовження таблиці 3.5

Найменування показника	Норма для марки			Метод випробувань
	Л	З	А	
1	2	3	4	5
17. Коксівність, 10%-го залишку, %, не більше	0,2	0,3	0,3	ГОСТ 19932
18. Вміст механічних домішок	Відсутність			ГОСТ 6370
19. Вміст води	Відсутність			ГОСТ 2477
20. Густина при 20 °С, кг/м³, не більше	860	840	830	ГОСТ 390
21. Гранична температура фільтрування, °С, не більше	–5	–	–	ГОСТ 22254

Мазут відноситься до групи залишкових фракцій вуглеводнів, одержуваних у процесі переробки нафти, вихід яких може складати 25–60 % мас від сумарного вмісту усіх фракцій нафти. Мазут – це суміш високомолекулярних вуглеводнів, нафтових смол (10–14 % мас), асфальтенів (0,5–10 % мас), карбенів, карбоїдів (0,01–1,0 % мас) і органічних металомістких сполук (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca) [11, 12].

Властивості мазуту залежать від вихідних властивостей сирої нафти і глибини її переробки на нафтопереробних заводах. У мазуті, як кінцевому продукті нафтопереробки, зосереджується баласт – негорюча частина, що складається з мінеральної маси та води.

У процесах крекінгу нафти легкі вуглеводневі фракції, бензин, гас, дизельне паливо насичуються воднем, що міститься в нафті, тому в мазуті вміст водню порівняно з сирою нафтою зменшується, що призводить до зниження його теплотворної здатності. Зниження теплотворної здатності мазуту обумовлюється підвищеним вмістом у його складі сірки, азоту, кисню, смол, асфальтенів, золи, механічних домішок.

У мінеральній масі мазуту поряд з іншими видами металів присутній і ванадій, який зосереджується в нафтових смолах асфальтенів, що і є основними сірковмісними компонентами. Окисли ванадію викликають як низькотемпературну так і високотемпературну, при 600–700 °С, корозію металів, що призводить до руйнування поверхонь нагріву, ущільнюючих поверхонь випускних клапанів і лопаток газових турбін.

Згідно з міжнародними стандартами якості мінеральна маса, що міститься в мазуті, не повинна перевищувати 0,1–0,3 %. При спалюванні мазуту відкладення золи на поверхнях деталей поршневої групи дизелів викликають прискорений знос поверхонь тертя, ускладнюють відведення тепла до охолоджуючого середовища.

При транспортуванні і зберіганні в ємностях якість мазуту змінюється. У результаті постійного окиснення, полімеризації, хімічних реакцій, вуглеводні мазуту перетворюються на тверді продукти, що випадають в осад. У холодну погоду під час розігріву залізничних цистерн гострою парою, вміст води в мазуті може досягати 10–15 %. Під час подальшого зберігання мазут додатково обводнюється атмосферною вологою. Аналізи якості мазуту, що зберігається в ємностях на одній з нафтобаз, показали, що вміст води в пробах, відібраних на рівні 4–5 м від днища, досягає 5 %, а в придонних шарах –12 %.

Мазут застосовується як паливо для парових котлів, котельних установок (котельне паливо) і промислових печей (наприклад, мартенів).

До котельних палив відносять топкові мазути марок 40 і 100, що виробляються за ГОСТ 10585-99, до важких моторних палив – флотський мазут Ф-5 і Ф-12 за ГОСТ 10585-99. У загальному балансі перерахованих палив основне місце займають мазути нафтового походження.

Вимоги до якості котельних, важких моторних і суднових палив, що встановлюють умови їх застосування, визначають показники табл. 3.6 [17].

У зв’язку з необхідністю поглиблення подальшої переробки нафти мазут у все більших масштабах переганяють під вакуумом. Залежно від напрямку переробки нафти одержують фракції [7, 10, 11]:

а) для одержання палив за температури 350–500 °С – вакуумний газойль (вакуумний дистилят); понад 500 °С – вакуумний залишок (гудрон);

Таблиця 3.6 – Фізико-хімічні показники якості для марок мазуту

Найменування показників	Марка палива			
	Ф-5	Ф-12	40	100
1. В'язкість умовна при 80 °С, $мм^2/с$, не більше	–	–	8,0	16,0
2. Зольність, % мас, не більше малозольного зольного	 –0,05	 – 0,10	 0,04 0,12	 0,05 0,14
3. Масова частка механічних домішок, % мас, не більше	0,10	0,12	0,5	1,0
4. Масова частка води, % мас, не більше	0,3	0,3	1,0	1,0
5. Вміст водорозчинних кислот та лугів	Відсутність			
7. Коксівність, % мас, не більше	6,0	6,0	–	–
9. Температура застигання, °С, не більше	–5	–8	10	25
6. Масова частка сірки, % мас, не більше, для мазуту видів: II VII	 1,0	 0,6	 1,0 3,5	 1,0 3,5
8. Температура спалаху, °С, не нижче у закритому тиглі у відкритому тиглі	 80 –	 90 –	 – 90	 – 110

10. Теплота згоряння (нижча), кДж/кг, не нижче, для мазуту видів: I, II, III та IV V, VI та VII	41454	41454	40740 39900	40530 39900
11. Густина при 20 °С, кг/м^3, не більше	955	960	Не нормується. Визначення обов'язкове	

б) для одержання мастил за температури 300–400 °С (350–420 °С) – легка мастильна фракція (трансформаторний дистилят); 400–450 °С (420–490 °С) – середня мастильна фракція (машинний дистилят); 450–490 °С – важка мастильна фракція (циліндровий дистилят); понад 490 °С – гудрон.

Вакуумні дистиляти застосовують як сировину для отримання мо-торного палива і дистилятних мастил. Вони характеризуються високою температурою застигання, містять 15–20 % парафіну і невелику кількість сірки. Для виробництва товарних змащувальних олив і мастил ці дистиляти проходять стадії гідроочищення, депарафінізації та деасфальтизації, що дозволяє отримати базову оливу з високими в'язкісно-температурними властивостями.

Залишок вакуумної перегонки мазуту використовують для переробки на установках термічного крекінгу і коксування, у виробництві залишкових мастил і гудрону, що потім переробляється на бітум.

Список літератури до 3-го розділу

1. Баннов П.Г. Нефтепереработка : Т.1. / П.Г. Баннов. – М. : ЦНИИТ Энефтехим, 2000. – 228 с.

2. Теляшев Э. Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы / Э. Теляшев. – Изд–во ИП НХП, 2001. – 318 с.

3. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Часть первая. Первичная переработка нефти / О.Ф. Глаголева ; под ред. В.М. Ка-пустина, Е.А. Чернышева. – М. : Химия, КолосС, 2005. – 400 с.

4. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин. – Л. : Химия, 1989.–464 с.

5. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 669 с.

6. Черножуков Н.И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков. – М. : Химия, 1978. – 423 с.

7. Магарил Р.В. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.В. Магарил. – М. : Химия, 1976. – 311 с.

8. Багиров И.Т. Современные установки первичной переработки нефти / И.Т. Багиров. – М. : Химия, 1974. – 237 с.

9. Ластовкин Г.А. Справочник нефтепереработчика / Г.А. Ластовкин. – М., 1986. – 649 с.

10. Эрих В.Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих. – М. : Химия, 1977. – 424 с.

11. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти / Э.Ф. Каминский. – Уфа, 2001. – 385 с.

12. Справочник Товарные нефтепродукты, их свойства и применение : / Н. Г. Пучков. – М : Химия, 1971. – 414 с.

13. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин. Свойства. Ассортимент. Применение / В.Е. Емельянов. – М. : ООО «Издательство Астрель»; ООО «Издательство АСТ», 2003. – 79 с.

14. Гуреев А.А. Автомобильные бензины. Свойства и применение / А. А. Гуреев, В.С. Азев. – М. : Химия, 1996. – 444 с.

15. Гуреев А.А. Производство высокооктановых бензинов / А.А. Гуреев, Ю.М. Жоров, Е.В. Смидович. – М. : Химия, 1981. – 369 с.

16. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками / В.М. Капустин. – М. : КолосС, 2008. – 232 с.

17. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справочник / В.М. Школьников. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М. : Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.

РОЗДІЛ 4
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

Лабораторне дослідження нафт та нафтопродуктів з використанням сучасних методик ГОСТ і ДСТУ дозволяє виділити на підставі споживчих характеристик сировини та продуктів нафтопереробної промисловості і умов їх застосування властивості і параметри, які необхідно контролювати. А також дозволяє акцентувати увагу на особливостях аналізу нафти та нафтопродуктів як суміші індивідуальних сполук та орієнтуватися в сучасних хімічних, фізичних, фізико-хімічних і комбінованих методах дослідження, мати уявлення про особливості аналізу за ГОСТ і ДСТУ.

4.1. Визначення густини нафти та нафтопродуктів

Густина є найпоширенішим показником, застосовуваним при дослідженнях нафти та нафтопродуктів. Особливе значення цей показник має при розрахунку ваги нафти, що займає даний об'єм, і навпаки, об'єм нафти, що має певну вагу. Це досить важливо як для конструктивно-технологічних розрахунків, так і для транспортування, зберігання і переробки нафти.

4.1.1. Загальні відомості про густину нафти та нафтопродуктів

Густина більшості досліджених нафт перебуває в межах 830–960 кг/м^3. Розглядаючи густину основних груп вуглеводнів, з яких складається нафта, відзначимо, що більш висока густина спостерігається у нафти ароматичного класу, а більш низька у нафти парафінового класу. Також на величину густини нафти впливають і

смолисто-асфальтенові речовини. Чим більше цих речовин перебуває в складі нафти, тим більша густина нафти.

Густина нафти, добутої з нафтоносних горизонтів різного геологічного віку й з різних глибин, істотно розрізняється між собою.

У більшості випадків, чим більший геологічний вік і відповідно більша глибина залягання горизонту, тим нафта має меншу густину. У пластових умовах густина нафти менша, ніж на земній поверхні, тому що в пластових умовах нафта містить розчинені гази.

У дослідницькій практиці визначається відносна густина. Відносною густиною називається відношення густини нафти при 20 °С до густини дистильованої води (еталонної речовини) при 4 °С, тобто відношення маси нафти при 20 °С до маси такого ж обсягу дистильованої води при 4 °С. Відносну густину позначають ρ_4^{20}. Помноживши значення відносної густини на 1000, можна одержати густину в кг/м^3.

Густина нафти істотно залежить від температури вимірювання. З підвищенням температури вимірювання їхня густина знижується. Залежність густини від температури заснована на лінійному законі:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \gamma(t - 20), \qquad (4.1)$$

де ρ_4^t – відносна густина при температурі аналізу;

ρ_4^{20} – відносна густина при 20 °С;

γ – середнє температурне виправлення густини на 1 °С;

t – температура, при якій проводиться аналіз, °С.

Ця залежність строго справедлива в інтервалі температур від 0 до 50 °С і для нафт, не містить великої кількості твердого парафіну й ароматичних вуглеводнів.

Температурну поправку розраховують за формулою

$$\gamma = 0{,}001828 - 0{,}00132\rho_4^{20}. \qquad (4.2)$$

Значення середньої температурної поправки густини на 1 °С для нафт і нафтопродуктів наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. – Значення середнього температурного виправлення густини

ρ_4^{20}	γ	ρ_4^{20}	γ
0,6900÷0,6999	0,000910	0,8500÷0,8599	0,000699
0,7000÷0,7099	0,000897	0,8600÷0,8699	0,000686
0,7100÷0,7199	0,000884	0,8700÷0,8799	0,000673
0,7200÷0,7299	0,000870	0,8800÷0,8899	0,000660
0,7300÷0,7399	0,000857	0,8900÷0,8999	0,000647
0,7400÷0,7499	0,000844	0,9000÷0,9099	0,000633
0,7500÷0,7599	0,000831	0,9100÷0,9199	0,000620
0,7600÷0,7699	0,000818	0,9200÷0,9299	0,000607
0,7700÷0,7799	0,000805	0,9300÷0,9399	0,000594
0,7800÷0,7899	0,000792	0,9400÷0,9499	0,000581
0,7900÷0,7999	0,000778	0,9500÷0,9599	0,000567
0,8000÷0,8099	0,000765	0,9600÷0,9699	0,000554
0,8100÷0,8199	0,000752	0,9700÷0,9799	0,000541
0,8200÷0,8299	0,000738	0,9800÷0,9899	0,000528
0,8300÷0,8399	0,000725	0,9900÷1,000	0,000515
0,8400÷0,8499	0,000712		

У США та Англії відносну густину визначають при однаковій температурі аналізованої речовини й води, що дорівнює 15,56 °С. Відносну густину при 20 °С у цьому випадку розраховують за формулою

$$\rho_4^{20} = \rho_{15,56}^{15,56} - 5\gamma \quad (4.3)$$

Густину нафти і дистилятних фракцій розраховують за формулами :

$$\rho_4^{20} = 2{,}037 n_D^{20} - 2{,}112 \text{ (для нафти);} \qquad (4.4)$$

$$\rho_4^{20} = 1{,}9851 n_D^{20} - 2{,}0666 \text{ (для фракції).}$$

Залежність для фракцій рекомендується застосовувати, якщо вони парафіново-нафтенового характеру й мають значення n_D^{20} не більше 1,50, а ρ_D^{20} – не більше 0,88.

Серед продуктів, що отримують з нафти, перше місце займає бензинова фракція (п. к. – 180 °С), яка використовується як основний компонент палива для інжекторних та авіаційних двигунів.

Густина є одним з основних якісних показників бензинової фракції та звичайно знаходиться у межах 0,700–0,750 г/см^3. Зокрема густину бензинової фракції обумовлюють ароматичні вуглеводні, які за температурами кипіння входять до бензинової фракції. Густину визначають у лабораторних умовах з використанням ареометра або за розрахунковими емпіричними формулами. Наприклад, для визначення густини фракцій, збагачених ароматичними сполуками, до яких відноситься бензинова фракція справедлива залежність:

$$\rho_4^{20} = 1{,}1885 n_D^{20} - 0{,}8775, \qquad (4.5)$$

де n_D^{20} – показник заломлення бензинової фракції при 20 °С.

За цією залежністю відхилення від експериментальних значень становлять не більше 4 %.

З підвищенням температури кипіння нафтових фракцій підвищується і їхня густина: наприклад, густина дизельної фракцій буде завжди більшою ніж бензинової, яка отримана з тієї ж самої нафти.

Важливими показниками якості дизельних фракцій, як основних компонентів товарних дизельних палив різних марок, є густина, що визначає якість розпилення палива і однорідність робочої суміші.

Густина дизельної фракції дуже суттєво впливає на характеристики вприскування товарного дизельного палива у камеру згоряння двигуна: з підвищенням густини дизельної фракції зростає тиск при впорскуванні товарного палива.

Густина дизельної фракції звичайно знаходиться у межах 0,790–0,880 г/см^3. Досить висока густина дизельної фракції спостерігається, коли в ній у великій кількості знаходяться нафтеново-ароматичні вуглеводні. Значно меншу густину мають парафіново-нафтенові дизельні фракції.

Для розрахунку густини вузьких нафтових фракцій науковці БашНДІ запропонували формулу

$$\rho_4^{20} = 2{,}841n_D^{20} - 3{,}468, \qquad (4.6)$$

де n_D^{20} – показник заломлення бензинової фракції при 20 °С.

Відхилення розрахунку густини від експериментальних значень для наведеної вище залежності складає не більше 0,5 %.

Варто мати на увазі, що розрахункові методи визначення властивостей нафт менш точні, ніж експериментальні. Це пов'язано з тим, що математичні залежності одержують на конкретному статистичному матеріалі (досліджуються певні нафти при різному числі експериментів). Розрахункові методи необхідно застосовувати тільки для орієнтовної оцінки показників властивостей нафт. Дослідження нових нафт невідомого хімічного складу ґрунтується на експериментальних методах.

Експериментально густину нафти та нафтопродуктів визначають одним із трьох стандартних методів: ареометром, пікнометром та гідростатичними вагами Вестфаля – Мору. З них найшвидшим є метод вимірювання густини нафти та нафтопродуктів ареометром.

4.1.2. Методика визначення густина нафти або нафтопродукту з використанням ареометра

З використанням ареометра [2] проводять визначення густини нафти та нафтопродуктів, що мають в'язкість при 50 °С не більше

200 мм/с. Ареометри підбирають таким чином, щоб при зануренні в аналізовані нафти та нафтопродукти вони не тонули та не спливали б вище тієї частини, де нанесена градуювальна шкала густини. Визначення густини ареометром засновано на законі Архімеда. Перед визначенням густини аналізовану пробу нафти або нафтопродукту витримують при температурі навколишнього середовища для того, щоб проба прийняла цю температуру.

Для визначення густини бензинової фракції ареометром, його підбирають зі шкалою від 0,690 до 0,760.

У тому випадку, коли дизельна фракція отримана з газового конденсату або легкої нафти, її густина може знаходитися в інтервалі 0,790–0,820 г/см^3. Дизельна фракція, отримана з важкої нафти, може мати густину 0,850–0,880 г/см^3. Тому, для визначення густини дизельної фракції необхідно мати набор ареометрів з різними шкалами: 0,750–0,820 та 0,820–0,880 г/см^3.

У чистий сухий скляний (або металевий) циліндр діаметром не менше 5 см, установлений на міцній підставці, обережно по стінці або по скляній паличці наливають нафту з таким розрахунком, щоб при зануренні ареометра аналізована проба не переливалася через краї циліндра. Потім чистий і сухий ареометр повільно і обережно опускають у нафту або нафтопродукт, тримаючи його за верхній кінець. Після того як ареометр установиться і припиняться його коливання, проводять відлік значення густини за верхнім краєм меніска. При цьому очі дослідника повинні перебувати на рівні меніска – рівень «а–б» (рис. 4.1).

Одночасно визначають температуру нафти або нафтопродукту за термометром ареометра або додатковим термометром (ареометри бувають із термометром і без термометра).

Відлік за шкалою ареометра дає густину нафти або нафтопродукту при температурі аналізу. Для приведення знайденої густини до густини ρ_4 при нормальній температурі використовують формулу (4.1).

Залежно від типу ареометра розбіжність між паралельними визначеннями густини не повинна перевищувати 0,001–0,002.

Для визначення густини високов'язких нафт та нафтопродуктів, що мають в'язкість при 50 °С більше 200 мм^2/с, їх необхідно попередньо розбавити гасом. Грузлі нафти розбавляють рівним обсягом керосину з відомою густиною.

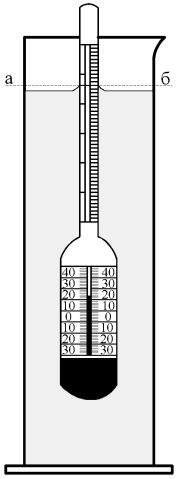


Рис. 4.1. Визначення густини нафти та нафтопродукту

Якщо густина керосину невідома, її можна визначити тим же ареометром. Густину аналізованої в'язкої нафти обчислюють за формулою:

$$\rho = 2\rho_1 - \rho_2 \,, \tag{4.7}$$

де ρ_1 – густина суміші;

ρ_2 – густина гасу.

Залежно від типу ареометра розбіжність між паралельними визначеннями густини в'язких нафт не повинна перевищувати 0,004–0,008.

4.2. Визначення в’язкості нафти та нафтопродуктів

В’язкість, як і густина – важливий фізико-хімічний параметр, використовуваний при підрахунку запасів нафти, проектуванні розробки нафтових родовищ, вибору способу транспортування й схеми переробки нафти у хімотології. Як одна з важливих характеристик нафти, в’язкість істотно впливає на витрату енергії при транспортуванні, фільтрації, перемішуванні.

4.2.1. Загальні відомості про в’язкість нафти та нафтопродуктів

В’язкість визначає здатність рідини чинити опір взаємному переміщенню їхніх часток.

Розрізняють динамічну, кінематичну й умовну в’язкість. Динамічна в’язкість η – це відношення діючого дотичного напруження до градієнта швидкості при заданій температурі. Одиниця виміру динамічної в’язкості – Па·с, на практиці використовують звичайно МПа·с. Величина, зворотна динамічній в’язкості, називається плинністю.

В основі визначення динамічної в’язкості шляхом виміру часу витікання рідини через капілярні трубки лежить формула Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi P r^4 \tau}{8VL}, \qquad (4.8)$$

де P – тиск, при якому відбувається витікання рідини з капіляра;

V – об’єм рідини, що протікає через капіляр;

τ – час витікання рідини в обсязі;

L – довжина капіляра;

r – радіус капіляра.

Необхідність визначення кінематичної й умовної в’язкості пов’язана з тим, що для визначення динамічної в’язкості потрібне джерело постійного тиску (постійно прикладеної напруги) на рідину. Ця

умова визначає додаткові технічні труднощі, складність відтворення й трудомісткість аналізу.

Кінематична в'язкість v – це відношення динамічної в'язкості рідини до щільності при тій же температурі:

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad . \tag{4.9}$$

Одиниця кінематичної в'язкості, $м^2/с$, на практиці використовують звичайно $мм^2/с$.

Сутність методу визначення кінематичної в'язкості полягає в заміні постійного тиску (зовнішньої сили) тиском стовпчика рідини, рівним добутку висоти стовпа рідини, щільності рідини й прискорення сили ваги. Ця заміна привела до значного спрощення й поширення методу визначення кінематичної в'язкості в скляних капілярних віскозиметрах.

Визначення умовної в'язкості також засновано на витіканні рідини (через трубку з діаметром отвору 2 мм) під впливом сили ваги. Умовна в'язкість – відношення часу витікання нафти при заданій температурі до часу витікання дистильованої води при 20 °С. Одиниця виміру – умовні градуси (°ВУ). Метод визначення умовної в'язкості застосовується для нафт, що дають безперервний струмінь при витіканні протягом усього випробування й для яких не можна визначити кінематичну в'язкість за ДСТУ ГОСТ 33 або ISO 3104. У табл. 4.2 наведено значення умовної в'язкості для деяких російських нафт при температурі визначення 20 та 50 °С [1].

Таблиця 4.2 – Умовна в'язкість нафт при різній температурі

Район видобування	$ВУ^{20}$, град умов.	$ВУ^{50}$, град умов.

Ленінська площа	2,73	–
Сурахани	2,78	–
Калу	2,89	–
Бібі-ейбат	3,4	–
Доссор	–	1,64
Ішимбаєве	2,33	1,54
Самарська Лука	11,3	4,25
Небит-Даг	–	2,14

Для визначення динамічної в'язкості нафт (в'язкість 1–10 Па·с) застосовують автоматичний капілярний віскозиметр (ГОСТ 7163). Динамічну в'язкість важких нафт визначають у ротаційних віскозиметрах.

Відповідно до уніфікованої програми дослідження для нафт визначають кінематичну (або динамічну) в'язкість при температурах від 0 до 50 °С (через 10 °С).

Для малов'язких нафт визначення починають з –20 °С.

На в'язкість нафти істотно впливає температура. З її зниженням в'язкість збільшується. В'язкісні властивості нафти залежать від її фракційного й вуглеводневого складу. Найменшу в'язкість і найбільш пологу кривої в'язкості мають аліфатичні вуглеводні. Найбільшу в'язкість і найбільш круту криву в'язкості – ароматичні вуглеводні.

Зі зниженням температури високов'язкі нафти можуть проявляти аномалію в'язкості, так звану структурну в'язкість.

Причиною структурної в'язкості є вміст у нафті смолисто-асфальтенових речовин і парафінів. При певній температурі ці компоненти приводять до утворення дисперсних систем.

В'язкість є досить важливим фізико-хімічним показником не тільки для нафти, але і для продуктів, отриманих при її технологічній переробці. Так, від в'язкості дизельної фракції залежить знос, який чинить вплив товарного дизельного палива на паливну апаратуру двигуна. В'язкість дизельної фракції залежить від її вуглеводневого складу. Наприклад, дизельна фракція, отримана з західносибірської нафти, в якій у досить великій кількості містяться парафіново-нафтенові

вуглеводні, має в'язкість при 20 °С 3,5–4,0 мм^2/с. Дизельна фракція з таким самим фракційним складом, отримана з сахалінської нафти, у якій спостерігається значний вміст нафтеново-ароматичних вуглеводнів, має в'язкість при 20 °С 5,5–6,0 мм^2/с.

Таким чином, присутність ароматичних та нафтенових кілець у молекулах вуглеводнів дизельних фракцій значно підвищує їх в'язкість.

Кінематичну в'язкість вузьких нафтових фракцій (наприклад, дизельної фракції) можна розрахувати, використовуючи залежність Вальтера, за середньою температурою кипіння фракції:

$$\lg\lg(\nu + 0{,}8) = 2{,}96(3{,}696 - \lg T)(1 + t_{кип}) - 4{,}763, \qquad (4.10)$$

де ν – в'язкість при заданій температурі, мм^2/с;

$t_{кип}$ – середня температура кипіння фракції, °С;

T – температура, К.

Кінематичну в'язкість при 20 і 50 °С дизельних фракцій нафти, що мають густину ρ_4^{20} =0,79 – 0,90, сірчистих і високосірчистих нафт можна розрахувати за такими залежностями:

$$\ln\ln(\nu^{20} + 0{,}5) = 14{,}83\rho_{20}^4 - 12{,}035; \qquad (4.11)$$

$$\ln\ln(\nu^{20} + 0{,}35) = 17{,}25\rho_{20}^4 - 14{,}535. \qquad (4.12)$$

4.2.2. Методика визначення кінематичної в'язкості нафти або нафтопродукту з використанням капілярного віскозиметра

Визначення в'язкості нафти [3] у капілярному віскозиметрі полягає у вимірі часу витікання певного об'єму випробуваної нафти або нафтопродукту під впливом сили тяжіння. Випробування проводять при температурі 20 °С. Для проведення аналізу підбирають віскозиметр із таким діаметром капіляра, щоб час витікання нафти становив не менш ніж 200 с. У лабораторній практиці найпоширенішими є віскозиметри Пінкевича типу ВПЖТ-4 і ВПЖТ-2 (рис. 4.2).

Чистий сухий віскозиметр заповнюють нафтою. Для цього на відвідну трубку *3* надягають гумову трубку. Далі, затиснувши пальцем коліно 2 і перевернувши віскозиметр, опускають коліно *1* у посудину з нафтою і засмоктують нафту або нафтопродукт за допомогою гумової груші, водоструминевого насоса або іншим способом до мітки M_2, стежачи за тим, щоб у пробі не утворилося пухирців повітря. Виймають віскозиметр із посудини й швидко повертають у нормальне положення. Знімають із зовнішньої сторони кінця коліна *1* надлишок нафти і надягають на його кінець гумову трубку. Віскозиметр установлюють у термостат (баню, що нагріта до певної температури) так, щоб розширення *4* було нижче рівня води. Після витримки в термостаті не менш 15 хв засмоктують нафту або нафтопродукт у коліно *1*, приблизно до 5–10 мм висоти мітки M_1.

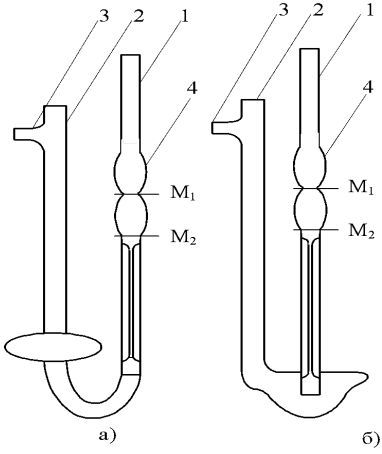


Рис. 2. Віскозиметри Пинкевича:
а – тип ВПЖТ- 4; б – тип ВПЖТ-2:
1,2 – коліно; 3 – відвідна трубка; 4 – розширення капілярної трубки

Рис. 4.2. Віскозиметри Пинкевича:
а – тип ВПЖТ-4; *б*– тип ВПЖТ-2:
1, *2* – коліно, *3* – відвідна трубка; *4* – розширення капілярної трубки

З'єднують коліно *1* з атмосферою і визначають час переміщення меніска нафти або нафтопродукту від мітки M_1 до M_2 (з похибкою не більше ніж 0,2 с). Якщо результати трьох послідовних вимірів не відрізняються більш ніж на 0,2 %, кінематичну в'язкість *v,* мм^2/с, обчислюють як середнє арифметичне за формулою

$$v = C \cdot \tau, \tag{4.13}$$

де С – постійна віскозиметра, мм^2 /с;

τ – середній час витікання нафти у віскозиметрі, с.

Допустимі розбіжності послідовних визначень кінематичної в'язкості від середнього арифметичного значення не повинні перевищувати значення, наведені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Розбіжності послідовних визначень

Температура вимірювання, °С	–60÷30	–30÷15	15÷150
Допустима розбіжність, %	±2,5	±1,5	±1,2

4.3. Визначення фракційного складу нафт та нафтопродуктів

Поділ нафти на більш прості складові частини (фракції або дистиляти) за температурою кипіння відіграє велику роль у сучасній нафтопереробці й у дослідженні фракційного, групового й індивідуального складу вуглеводневих сполук нафти і фракцій.

4.3.1. Загальні відомості про фракційний склад нафти та нафтопродуктів

Фракційний склад як нафти, так і фракцій показує вміст у них різних фракцій, що википають у певних інтервалах температур. Для визначення фракційного складу нафти і їхніх окремих фракцій у лабораторній практиці одержали поширення такі методи перегонки.

1. Низькотемпературна ректифікація – для зріджених газів і фракцій вуглеводнів, що киплять при температурі нижче 20 °С.

2. Середньотемпературна перегонка – для нафтопродуктів, що википають до 350 °С.

3. Вакуумна перегонка – для рідин, що википають при температурі вище 350 °С.

4. Молекулярна дистиляція – для високомолекулярних речовин.

5. Перегонка методом однократного випару.

Через те, що на результатах фракційної перегонки нафти й нафтопродуктів помітно позначаються умови перегонки для аналітичних цілей в Україні використовується стандартний метод ГОСТ 2177.

При визначенні фракційного складу ***бензинової фракції*** фіксують температури, при яких відганяється 10, 50 і 90 % бензинової фракції за об'ємом. Температура, при якій з бензинової фракції відганяється 10 % компонентів (не більше 78 °С), указує на кількість легкокиплячих компонентів, необхідних для легкого пуску двигуна. Ці компоненти мають назву пускової фракції. За температури википання 50 % компонентів (не більше 115 °С) визначають швидкість прогріву двигуна.

Температура википання 90 % компонентів бензинової фракції (не більше 205 °С) указує на ступінь повноти її випаровування в системі двигуна та характеризує повільність переходу двигуна з одного режиму на інший.

Якщо порівняти серію кривих розгонів різних бензинових фракцій, що побудовані в системі координат: на осі y – кількість відгону (% об) і на осі x – температура, то найкращою бензиновою фракцією буде та, яка дає повільну криву розгону ніж та, що круто підіймається. Вважається, що перегонка бензинової фракції у більш вузькому інтервалі температур поліпшує повноту її згоряння.

Склад ***дизельної фракції*** в значній мірі залежить від сировини, з якої вона отримана. Наприклад, з українських газових конденсатів отримують дизельну фракцію більш легкого фракційного складу, ніж дизельну фракцію, що отримана з українських нафт.

Склад дизельної фракції характеризує процес згоряння дизельного палива, отриманого з цієї фракції. При визначенні її фракційного складу фіксують температури, при яких відганяється 50 і 96 % дизельної фракції за об'ємом.

Температура, при якій з дизельної фракції відганяється 50 % компонентів (не більше 280 °С), указує на займистість цієї фракції, що характеризується кількістю ароматичних вуглеводнів, що у ній містяться.

Температура википання 96 % компонентів дизельної фракції (не більше 370 °С), указує на ступінь повноти випаровування останньої в системі двигуна та характеризує повільність переходу двигуна з одного режиму на інший.

4.3.2. Методика визначення фракційного складу нафти або нафтопродуктів

Фракційний склад нафти за [4] визначають в апараті, наведеному на рис. 4.3.

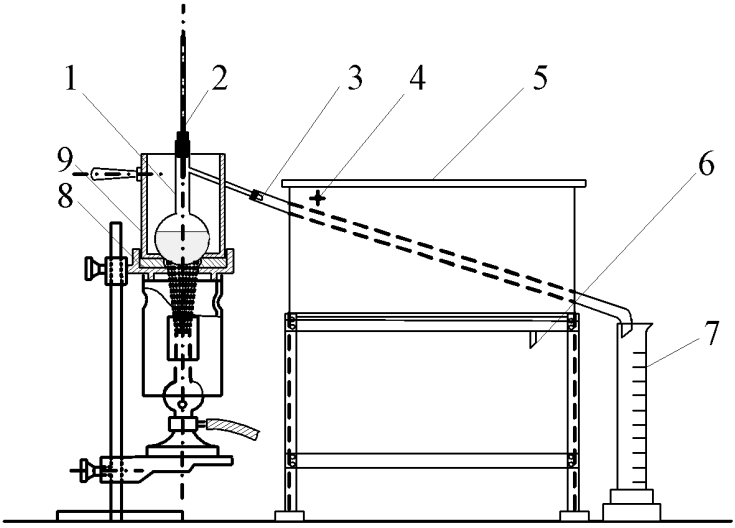


Рис. 4.3. Апарат для визначення фракційного складу: *1* – колба; 2 – термометр; *3* – трубка холодильника; *4*, *6* – патрубки для введення та виведення води; *5* – ванна холодильника; *7* – циліндр; *8* – азбестова прокладка; *9* – кожух

У зв'язку з тим, що нафти іноді містять воду, то перед визначенням фракційного складу її необхідно видалити відстоюванням. Якщо у такий спосіб зневоднити нафту не вдається, то її змішують з деемульгатором у герметично закупореній посудині та нагрівають до 40–60 °С. Витримують при цій температурі 1,5–2,0 години та охолоджують до 20 °С, не відкупорюючи посудини, щоб не втратити легкі вуглеводневі фракції. До визначення фракційного складу допускається нафта зі вмістом води не більше, ніж 0,1–0,2 %.

У чисту суху колбу *1* за допомогою мірного циліндра *7* наливають 100 см^3 випробовуваної нафти або нафтопродукту, що має температуру 20±3 °С. Для парафінистих нафт температура при наливанні у колбу повинна бути 33±3 °С. Потім у шийку колби вставляють на добре підігнану пробку термометр (ТН-7) 2 із шкалою від 0 до 250 °С (для бензинової фракції) та 0 до 360 °С (для нафти або дизельної фракції) (ГОСТ 400). При цьому вісь термометра повинна збігатися з віссю шийки колби, а верх ртутної кульки – перебувати на рівні нижнього краю відвідної трубки в місці її паяння. Протирають трубку холодильника *3* і з'єднують з нею відвідну трубку колби за допомогою пробки. Відвідна трубка колби повинна входити в трубку холодильника на 25–40 мм і не торкатися її стінок.

При визначенні фракційного складу нафти ванну холодильника заповнюють льодом і заливають водою, підтримуючи температуру від 0 до 1 °С (для бензинової фракції) та від 0 до 5 °С (для нафти або дизельної фракції). При перегонці парафінистих нафт або дизельної фракції при досягненні температури 250 °С, температуру води у холодильнику доводять до 50 °С, додаючи у нього гарячу воду.

У зібраному приладі встановлюють колбу на азбестову прокладку *8* з внутрішнім фасонним отвором 40–50 мм і закривають її верхньою частиною кожуха *9*. Мірний циліндр, не висушуючи, ставлять під нижній кінець трубки холодильника так, щоб трубка холодильника входила в циліндр не менш ніж на 25 мм, але не нижче мітки 100 см^3. Мірний циліндр поміщають у скляну посудину з водою і, щоб він не спливав, на його ніжку кладуть вантаж. Отвір циліндра закривають ватою. Записують барометричний тиск.

Для нагрівання колби використовується газовий пальник або електричний нагрівач із реостатом, що дозволяє регулювати нагрівання. Після складання приладу починають рівномірно нагрівати колбу.

Нафта або нафтопродукт випаровується, конденсується в холодильнику й надходить у мірний циліндр. Для дотримання стандартних умов розгону необхідно регулювати обігрів таким чином, щоб від початку обігріву до падіння першої краплі дистиляту в приймач пройшло не менше 5 і не більше 10 хв, а надалі інтенсивність нагрівання повинна забезпечувати рівномірну швидкість перегонки з відбором 2–5 $см^3$ дистиляту за 1 хв, що приблизно відповідає 20–25 краплям за 10 с. Після відгону 95 % нагрівання регулюють так, щоб до кінця перегонки, тобто до вимикання нагрівання, пройшло від 3 до 5 хв.

Якщо ж нормується температура кінця кипіння, то нагрівання ведуть доти, поки ртутний стовпчик термометра не зупиниться на деякій висоті, а після цього не почне опускатися. Температуру, при якій у мірний циліндр падає перша крапля, відзначають як температуру початку кипіння.

Для визначення фракційного складу нафти температуру доводять до 300 °С. При цьому відмічають температуру початку кипіння та температури, при яких рівень рідини в прийомному циліндрі відповідає певним відсоткам відгону (через кожні 10 %), або навпаки, відзначають відсотки відгону при певних нормованих температурах (наприклад, 100, 120, 150, 160 °С і далі через кожні 20 °С до 300 °С). Якщо буде потреба, відзначають також температуру кінця кипіння.

Для бензинової фракції відмічають початок кипіння, температури виходу фракції через кожні 10 % та кінець кипіння.

Запис останнього обсягу дистиляту в мірному циліндрі роблять після закінчення 5 хв від припинення нагрівання, щоб дистилят стік з холодильника. Для встановлення відсотка залишку прилад розбирають і гарячий залишок виливають у циліндр місткістю 10 $см^3$. Після охолодження до 20±3 °С відзначають об’єм залишку. Всі вимірювання при перегонці ведуть із точністю до 0,5 $см^3$ і до 1 °С. Різницю між 100 $см^3$ і сумою об’ємів дистиляту й залишку записують як втрати при перегонці.

Якщо перегонка ведеться при барометричному тиску вище 770 або нижче 750 мм рт. ст., то в показання термометра вводять поправку за формулою

$$C = 0{,}00012(760 - p)(273 + t), \quad (4.14)$$

де p – барометричний тиск під час перегонки, мм рт. ст.;

t – температура, показана термометром, °С.

Поправка C додається до показань термометра при барометричному тиску нижче 750 мм рт. ст. і віднімається при барометричному тиску вище 770 мм рт. ст. Вводиться також поправка на неточність термометра відповідно до прикладеного до нього посвідчення.

Для двох паралельних розгонів допускаються такі розбіжності: для температури початку перегонки це 4 °С; для кінцевих і проміжних точок фракційного складу 2 °С и для залишку 0,2 $см^3$.

При розгоні нафт з температурою застигання вище –5 °С швидкість подачі води в холодильник регулюють так, щоб температура води, що відходить із холодильника, при розгоні до 250 °С була в межах 30–40 °С, а після 250 °С – у межах 60–75 °С. Якщо ця умова порушується, то високоплавкі парафіни, що входять до складу нафти, яка перегоняється, можуть відкластися в трубці холодильника. В інших випадках розгін і визначення фракційного складу ведуться так, як описано вище.

4.4. Визначення масової частки води у нафті та нафтопродуктах

При великому вмісті води в нафті, що надходить на НПУ, порушується технологічний режим роботи, підвищується тиск в апаратах, виникають мікровибухи, знижується продуктивність ректифікаційної колони і теплообмінних апаратів, витрачається додаткова кількість тепла на підігрів нафти.

Негативний вплив вмісту води в нафті також тісно пов’язаний з вмістом солей (особливо хлористих). При нагріванні нафти вода розчиняє хлористі солі і це при високій температурі призводить до утворення хлористого водню, який викликає корозію обладнання.

4.4.1. Загальні відомості про наявність води у нафті та нафтопродуктах

Вода в нафті може міститися в чистому вигляді й у складі емульсій. Чиста вода може бути відділена від нафти шляхом відстоювання. Водні емульсії нафти є надзвичайно стійкими утвореннями і руйнуються за допомогою спеціальних методів, наприклад, при обробці на електродигідраторах. Вміст води в нафті, що спрямовується на НПУ, має бути мінімальним. Виходячи з власного досвіду, вміст води не повинен перевищувати 0,1–0,5 % ваг.

Вода у нафтопродуктах, також як і у нафті, є досить не бажаною домішкою, яка суттєво погіршує їхні експлуатаційні властивості, викликає корозію апаратури та виступає енергетичним баластом при спалюванні нафтопродуктів. Вода може потрапляти у нафтопродукти при їхньому зберіганні та транспортуванні до споживачів. Допустиме значення вмісту води у нафтопродуктах, згідно з їхніми технічними умовами – «сліди» або повна відсутність.

4.4.2. Методика визначення вмісту води у нафті або нафтопродуктах

Кількісне визначення масової частки води в нафті або нафтопродуктах здійснюють за методом Діна і Старка [5] у приладі (рис. 4.4).

1

Рис. 4.4. Прилад Діна та Старка

Пробу нафти або нафтопродукту добре перемішують п’ять хвилин струшуванням у склянці, заповненій не більше ніж на 3/4 ємності. В’язкі і парафінисті нафти попередньо нагрівають до, 40–50 °С.

У добре просушену колбу (скляну або металеву) поміщають навіску, відібрану залежно від передбачуваного вмісту води: до 10 % – 100±1 г; 10–20 % – 50±0,5 г; більше 20 % – 25±0,25.

Потім циліндром відмірюють у колбу 100 $см^3$ розчинника (де ароматизована фракція 80–120 °С), ретельно перемішують вміст колби до повного розчинення випробуваної нафти й додають у колбу кілька шматочків неглазурованого фаянсу чи порцеляни, або кілька крапель силіконової рідини.

Малов’язкі нафти (нафтопродукти) допускається брати в колбу за об’ємом. У цьому випадку відмірюють циліндром 100 $см^3$ випробовуваної нафти, виливають її в колбу й, не промиваючи циліндр, відмірюють ним 100 $см^3$ розчинника, що також виливають у колбу.

Наважка нафти в грамах при цьому буде дорівнювати добутку її об'єму на густину, г/см^3.

Вузькогорлу колбу *1* (рис. 4.4) з'єднують безпосередньо за допомогою шліфа, а широкогорлу – за допомогою переходу й шліфів з відвідною трубкою чистого й сухого приймача-уловлювача *2*. До приймача-уловлю-вача приєднують за допомогою шліфа прочищений ватою холодильник *3*.

При відсутності апарата з шліфами з'єднання роблять за допомогою коркових пробок. У цьому випадку зрізаний кінець відвідної трубки приймача-уловлювача повинен опускатися в колбу на 1–20 мм, а нижній край косо зрізаного кінця трубки холодильника повинен перебувати проти середини відвідної трубки. Щоб уникнути пропуску пари, коркові пробки заливають коллодиумом.

При різкій різниці між температурою в кімнаті й температурою води, що надходить у холодильник, верхній кінець трубки холодильника варто закривати ватою, щоб уникнути конденсації атмосферної вологи усередині трубки холодильника.

Колбу апарата встановлюють у колбо-нагрівач або на електроплитку, нагрівають вміст колби до кипіння. Далі перегонку ведуть так, щоб з косо зрізаного кінця трубки холодильника в приймач-уловлювач падали 2–4 краплі в 1 с. Якщо під кінець перегонки в трубці холодильника затримуються краплі води, то їх змивають у приймач-уловлювач розчинником, що сконденсувався, збільшивши для цього на нетривалий час інтенсивність кип'ятіння.

Перегонку припиняють, як тільки об'єм води в приймачі-уловлю-вачі перестане збільшуватися й верхній шар розчинника стане зовсім прозорим. Час перегонки повинен бути не менше 30 і не більше 60 хв.

Після того як колба охолоне, а розчинник і вода у приймачі-улов-лювачі набудуть кімнатної температури, апарат розбирають і скляною паличкою або дротом знімають крапелі води зі стінок холодильника.

Якщо в приймачі-уловлювачі зібралася невелика кількість води (до 0,3 см^3) і розчинник мутний, то приймач-уловлювач поміщають на

20–30 хв у гарячу воду для посвітління й знову охолоджують до кімнатної температури.

Записують об'єм води, що зібралася в приймачі-уловлювачі, з точністю до одної верхньої риски шкали приймача-уловлювача, наповненого водою.

Вміст у випробовуваній нафті (нафтопродукті) води у масових відсотках (X) обчислюють за формулою

$$X = \frac{V \quad \rho_в}{m} \quad 100, \tag{4.15}$$

де V – об'єм води, що зібралася в приймачі-уловлювачі, см^3;

$\rho_в$ – густина води при кімнатній температурі, г/см^3 (для спрощення розрахунку густину води при кімнатній температурі приймають за 1 г/см^3, а числове значення об'єму води в см^3 – за числове значення маси води в г; при навішенні нафти 100±1 г за вміст води в ній приймається число см^3 води, що зібралася в приймачі-уловлювачі);

m – наважка нафти, узята для випробування, г;

Узявши випробовуваної нафти в колбу за об'ємом в кількості 100 см^3, за вміст води в ній в об'ємних відсотках приймається число см^3 води, що зібралася в приймачі-уловлювачі. Кількість води в приймачі-уловлювачі 0,03 см^3 і менше вважається слідами. Відсутність води у випробовуваній нафті визначається станом, при якому в нижній частині приймача-уловлювача не видно крапель води. У сумнівних випадках відсутність води перевіряється нагріванням випробовуваної нафти в пробірці, поміщеній у масляну баню, до температури 150 °С. При цьому вважається, що вода відсутня, коли не чути тріск.

Розбіжності між двома паралельними визначеннями вмісту води не повинні перевищувати одної верхньої риски шкали приймача-уловлювача, що зайнятий водою.

4.5. Визначення масової частки механічних домішок у нафті та нафтопродуктах

Присутність механічних домішок у нафті пояснюється умовами її залягання і способами видобутку. Механічні домішки складаються з часток піску, глини та інших твердих порід, які, осідаючи на поверхні води, сприяють утворенню нафтової емульсії.

4.5.1. Загальні відомості про наявність механічних домішок у нафті та нафтопродуктах

У відстійниках, резервуарах і трубах при підігріві нафти частина механічних домішок осідає на дні й стінках, утворюючи шар бруду та твердого осаду. При цьому зменшується продуктивність обладнання, а при відкладенні осаду на стінках труб зменшується їх теплопровідність. Масова частка механічних домішок до 0,005 % включно оцінюється як їх відсутність. У готових очищених нафтопродуктах механічними домішками можуть бути частинки адсорбенту (біла глина), каталізаторного пилу, залізної окалини, мінеральних солей та інших речовин. Світлі нафтопродукти майже не містять механічних домішок внаслідок їх швидкого осідання. Тверді механічні домішки (пісок тощо) у мастильних маслах дуже шкідливі, оскільки дряпають поверхні тертя і стирають їх.

4.5.2. Методика визначення вмісту механічних домішок у нафті або нафтопродуктах

При визначенні масової частки механічних домішок пробу нафти (нафтопродукту) добре перемішують струшуванням протягом 5 хв у пляшці, заповненій не більше ніж на 3/4 її ємності. Парафінисті і в’язкі нафти попередньо нагрівають до 40–80 °С [6].

При аналізі нафт, що містять воду, яка ускладнює фільтрування, пробу нафти зневоднюють перегонкою, або фільтрують розчин навіски. Якщо для визначення вмісту механічних домішок береться наважка менше 50 г, зневоднену пробу перемішують струшуванням і беруть від неї необхідну наважку.

Беззольний паперовий фільтр марки «червона стрічка» у стаканчику для зважування з відкритою кришкою сушать не менше ніж дві години у сушильній шафі при 105–110 °С, після чого стаканчик

закривають кришкою, охолоджують в ексикаторі протягом 30 хв і зважують із точністю до 0,0002 г.

Операцію висушування й зважування повторюють до одержання розбіжності між двома послідовними зважуваннями не більше 0,0004 г. Повторне висушування фільтра проводять протягом 30 хв.

Від перемішаної проби випробовуваної нафти (нафтопродукту) беруть із точністю до 0,5 г наважку масою 100 г, розбавляють її у тій же склянці підігрітим бензином або бензолом у двох- чи чотириразовій кількості. Підігрів бензину і бензолу для розчинення наважки випробуваних нафт здійснюють на водяній бані. Кипіння розчинника при підігріві не допускається.

Гарячий розчин наважки фільтрують через доведений до постійної маси беззольний фільтр, що знаходиться у закріпленій в штативі скляній воронці. Розчин наливають на фільтр по скляній паличці, воронку з фільтром наповнюють розчином не більше за 3/4 висоти фільтра.

Залишок нафти (нафтопродукту) на склянці змивають на фільтр чистим бензином (бензолом). Залишки твердих домішок, що пристали до стінок склянки, знімають скляною паличкою й змивають на фільтр гарячим бензином (бензолом).

Якщо випробувана нафта містить воду, що ускладнює фільтрування, наважці нафти дають відстоятися 10–20 хв, після чого спочатку фільтрують бензиновий (бензольний) розчин, зливаючи його з відстою; потім відстій розбавляють п’яти-десятикратною кількістю спирто-ефірної суміші й також фільтрують. Залишок у колбі змивають на фільтр спирто-ефірною сумішшю й гарячим бензином (бензолом).

При визначенні вмісту механічних домішок у нафті (нафтопродукті), що повільно фільтрується, допускається фільтрація розчину наважки, й промивання фільтра потрібно здійснювати під вакуумом і застосовувати воронку для гарячого фільтрування.

Для фільтрації під вакуумом воронку для фільтрування за допомогою гумової пробки приєднують до колби для фільтрування під вакуумом, з’єднаної з насосом, що створює розрідження.

Беззольний паперовий фільтр змочують розчинником і поміщають у воронку так, щоб фільтр щільно прилягав до стінок воронки. При фільтрації у воронці Бюхнера загнуті краї фільтрувального паперу повинні щільно прилягати до вертикальних стінок воронки.

Воронку заповнюють розчином не більше ніж на 3/4 висоти фільтра, кожну нову порцію додають після того, як попередня відфільтрувалася. При фільтрації із застосуванням воронки для гарячого фільтрування не допускається скипання розчину, що фільтрується. При закінченні фільтрації фільтр із осадом промивають гарячим бензином за допомогою промивалки з гумовою грушею поки на фільтрі не залишиться слідів нафти й розчинник не буде стікати прозорим і безбарвним.

Після закінчення промивання фільтр із осадом переносять у стаканчик для зважування, в якому сушився чистий фільтр, сушать із відкритою кришкою не менше, ніж дві години у сушильній шафі при 105–110 °С, після чого стаканчик закривають кришкою, охолоджують в ексикаторі протягом 30 хв і зважують із точністю 0,0002 г.

Операцію висушування й зважування повторюють до одержання розбіжності між двома послідовними зважуваннями не більше 0,0004 г. Повторні висушування фільтра здійснюють протягом 30 хв.

Вміст механічних домішок X (%) обчислюють за формулою

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100, \qquad (4.16)$$

де m_1– маса стаканчика для зважування з фільтром та механічними домішками, г;

m_2– маса стаканчика для зважування із чистим фільтром, г;

m_3– наважка нафти (нафтопродукту), г.

Вміст механічних домішок обчислюють як середнє арифметичне з результатів двох паралельних визначень.

Розбіжності між паралельними визначеннями не повинні перевищувати величин, які наведені у табл. 4.4.

Вміст механічних домішок до 0,005 % включно оцінюється як їхня відсутність.

Таблиця 4.4 – Розбіжності між паралельними визначеннями

Вміст механічних домішок, %	Розбіжність, що допускається, %
До 0,01	0,005
Від 0,01 до 0,1	0,01
Від 0,1 до 1,0	0,02
Більше 1,0	0,20

4.6. Визначення зольності нафт та нафтопродуктів

Зольність нафт різних регіонів сильно коливається. Важкі та сірчисті нафти, як правило, є більш зольними, ніж легкі і малосірчисті. Тому при відборі проб нафти для спектрального аналізу це необхідно враховувати.

4.6.1. Загальні відомості про зольність нафт та нафтопродуктів

При глибокому знесолюванні зольність нафти зазвичай виражається сотими (рідше десятими) частками відсотка. Ванадій є досить агресивним компонентом важких палив (у котельнях, газотурбінах), і присутність його в золі нафти небажана. Високе значення зольності, супроводжуване підвищеним вмістом у золі кальцію і натрію, свідчить про незадовільне знесолювання нафти. В результаті виникає ерозія апаратури, виходять зольні некондиційні котельні палива та кокс. Склад золи встановлюють рідко, тільки при спеціальних глибоких дослідженнях нафти та її залишків з використанням методів спектрального аналізу.

Зольність нафтопродуктів в цілому, обумовлена процесами їхнього виробництва. Так зольність дизельного палива складається з часточок каталізаторного пилу, який потрапляє у паливо при його гідроочищенні. Зольність мазуту – це різні мінеральні механічні

домішки, що потрапляють у його склад при зберіганні та транспортуванні. Зольність змащувальних олив зумовлена наявністю у їхньому складі присадок різного функціонального призначення.

4.6.2. Методика визначення зольності у нафті або нафтопродуктах

Сутність методу полягає в спалюванні наважки нафти (нафтопродукту) з наступним прожарюванням при 650 °С отриманого сухого вуглистого залишку до повного озоління [7].

У склянку поміщають тиглі (чаші) і заливають їх розведеною соляною кислотою, кип'ятять протягом декількох хвилин, потім тиглі ополіскують дистильованою водою й прожарюють у муфелі або тигельній печі при 600±50 °С (червоне розжарення) протягом 10 хв, потім охолоджують протягом 5 хв на повітрі й переносять в ексикатор.

Після охолодження в ексикаторі протягом 30 хв тигель зважують із погрішністю не більше 0,0002 г. Прожарювання, охолодження й зважування повторюють до одержання розбіжності між двома послідовними зважуваннями (доведення до постійної маси) не більше 0,0004 г.

Випробувану нафту (нафтопродукт) добре перемішують протягом 5 хв у посудині, заповненій не більше ніж на 3/4 ємності. Нафти, в'язкість яких при температурі 50 °С більша 60 мм^2/с, попередньо нагрівають до 50–60 °С.

У попередньо підготовлений тигель (або чашу) поміщають беззольний фільтр так, щоб він щільно прилягав до дна і стінок тигля. Тигель із фільтром зважують із погрішністю не більше 0,01 г і беруть у нього наважку випробуваної нафти у кількості 25±2 г.

Другий беззольний фільтр складають учетверо й згортають у вигляді конуса. Верхню частину конуса на відстані 5–10 мм від верху відрізають ножицями й опускають у тигель із нафтою так, щоб він стояв стійко, закриваючи більшу частину поверхні нафти (нафтопродукту).

При випробовуванні нафти, що містить воду, тигель із нафтою з фільтром установлюють на електроплитку (рис. 4.5) і нагрівають протягом 10–30 хв при температурі не вище 120 °С до припинення

появи піни на поверхні нафти й просочування фільтра нафтою так, щоб його можна було підпалити.

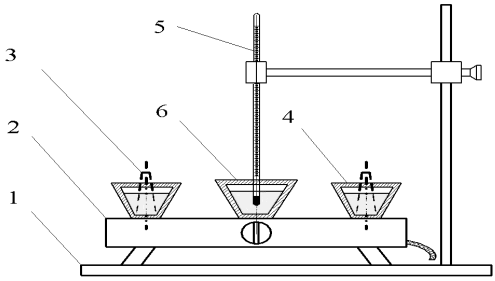


Рис. 6. Загальний вид установки для зневоднювання нафти
1-штатив лабораторний; 2-плитка електрична; 3-фільтр паперовий, припасований до стінок тигля; 4-тигель порцеляновий; 5-термометр ртутний; 6-олива.

Рис. 4.5. Загальний вигляд установки для зневоднення нафти:
1 – штатив лабораторний; *2* – плитка електрична; *3* – фільтр паперовий; *4* – тигель порцеляновий; *5* – термометр ртутний; *6* – олива

Температуру під час зневоднювання вимірюють за допомогою термометра, опущеного в тигель із зневодненою оливою (рис. 4.5), яка має температуру спалаху вище 250 °С.

Після того, як верхній фільтр просякне випробовуваною нафтою, його підпалюють. Високов'язкі й парафінисті нафти одночасно зі спалюванням підігрівають на електроплитці.

Тигель із нафтою, у якому передбачене випарювання, ставлять на електроплитку й нагрівають.

Випарювання або спалювання нафти (нафтопродукту) проводять до одержання сухого вуглистого залишку. Під час випарювання й на початку спалювання підігрів регулюють так, щоб нафта не вихлюпувалася з тигля. При горінні полум'я повинне бути рівним і спокійним.

Тигель із вуглистим залишком після спалювання або випарювання нафти переносять у тигельну піч, нагріту до 600 ± 50 °С і витримують при цій температурі протягом 1,5–2 годин до повного озолення залишку.

Якщо тигель ставлять у холодний муфель, температуру муфеля доводять протягом 1,5–2 години і витримують у ньому при цій температурі ще 1,5–2 години до повного озолення залишку.

Якщо вуглистий залишок озолюється повільно або після озолення спостерігається наявність вуглистих часток, залишок у тиглі охолоджують і обробляють декількома краплями розчину азотнокислого амонію, потім обережно випарюють і продовжують прожарювання.

Після озоління тигель виймають із муфеля (або тигельної печі), переносять на азбест або трикутну пластинку із хромонікелевого дроту або з порцелянових трубок на сталевому каркасі й охолоджують протягом 5 хв на повітрі, а потім – в ексикаторі протягом 30 хв, зважують і знову переносять у муфель або тигельну піч на 15 хв. Прожарювання, охолодження й зважування повторюють до постійної маси.

Зольність випробовуваної нафти (нафтопродукту) X у відсотках обчислюють за формулою

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \qquad (4.17)$$

де m – маса випробуваного продукту, г;

m_1– маса золи, г;

m_2– маса золи двох паперових фільтрів (маса золи фільтра зазначена на упаковці фільтра), г.

Розбіжності, що припускаються між результатами двох паралельних визначень зольності, не повинні перевищувати величин, наведених у табл. 4.5

Вміст золи до 0,002 % включно оцінюється як її відсутність.

Таблиця 4.5 – Розбіжність між паралельними результатами

Зольність, %	Розбіжність, що допускається, %

До 0,005	0,002
Від 0,005 до 0,01	0,003
Від 0,01 до 0,1	0,005
Від 0,1 до 1,0	0,01
Від 1,0 до 5,0	0,05
Більше 5,0	4 % щодо меншого результату

4.7. Визначення водорозчинних кислот та лугів нафт та нафтопродуктів

Водорозчинні кислоти і луги є випадковими домішками у нафті (нафтопродуктах). Частіше за інших у паливах може бути присутнім луг у чистому вигляді або у вигляді мил нафтенових кислот.

Водорозчинні кислоти і луги характеризують вміст вільних неорганічних кислот і лугів, розчинних у воді.

4.7.1. Загальні відомості про водорозчинні кислоти та луги нафт та нафтопродуктів

Деякі види палив для видалення сірчистих і кисневих сполук піддають обробці 8–12 %-м розчином лугу, після чого паливо промивають водою. При недостатньому відмиванні в паливі залишаються сліди лугу або мила нафтенових кислот. Присутність слідів сульфатної кислоти або її кислих ефірів у паливах після сульфатнокислотного очищення практично виключена, оскільки це очищення сьогодні не застосовується.

Серед водорозчинних кислот можуть виявитися сульфокислоти як продукти глибокого окислення деяких сіркоорганічних сполук. Інші водорозчинні кислоти і луги можуть потрапити в палива, наприклад, при використанні недостатньо чистої тари або забруднених трубопроводів. Водорозчинні кислоти викликають сильну корозію будь-яких металів, а луги кородують алюміній, тому присутність тих чи інших у паливах неприпустима.

4.7.2. Методика визначення водорозчинних кислот та лугів у нафті або нафтопродуктах

У тих випадках, коли нафта не проходить підготовку на промислі, а одразу зі свердловини надходить до випробувальної лабораторії, необхідно визначити наявність у ній водорозчинних кислот та лугів.

Сутність методу полягає в промиванні нафти (нафтопродукту) гарячою дистильованою водою з наступним їх визначенням у водній витяжці за допомогою відповідних індикаторів [8].

Проби випробуваної нафти (нафтопродукту) перемішують струшуванням протягом 5 хв у склянці, заповненій не більше ніж на 3/4 її місткості. В'язкі і парафінисті нафти попередньо нагрівають до 50–60 °С.

При випробуванні малов'язкої нафти у ділильну воронку поміщають 50 $см^3$ нафти й 50 $см^3$ дистильованої води, нагрітих до 50–60 °С.

Якщо в'язкість нафти (нафтопродукту) більше 75 $мм^2/с$ при 50 °С, то її попередньо змішують при кімнатній температурі з 50 $см^3$ бензину. Потім додають 50 $см^3$ дистильованої води, підігрітої до 50–60 °С.

Дистильовану воду, бензин та спирт необхідно перевіряти на нейтральність по метиловому помаранчевому й фенолфталеїну або за допомогою вимірювання pH.

Ділильну воронку злегка збовтують протягом 5 хв, не допускаючи утворення емульсії. Після охолодження до кімнатної температури нижній водний шар, що відділився, зливають скрізь воронку з паперовим фільтром у конічну колбу. Затверділі продукти (парафіни, церезин та ін.) попередньо проколюють скляною паличкою.

Якщо при змішуванні нафти з водою утвориться емульсія, то водорозчинні кислоти й луги екстрагують, обробляючи нафту спиртовим розчином (1:1), нагрітим до 50–60 °С (замість дистильованої води).

У отриманих водневих витяжках визначають наявність водорозчинних кислот і лугів за величиною pH або за допомогою індикаторів.

Для визначення наявності водорозчинних кислот і лугів за величиною pH у стаканчик поміщають 35–50 $см^3$ витяжки, занурюють

електроди на глибину 10–12 мм і заміряють величину pH відповідно до вимог з експлуатації прилада вимірювання pH.

Відсутність і наявність водорозчинних кислот і лугів у водній або водно-спиртовій витяжці нафтопродуктів установлюють за табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Характеристика водяної витяжки нафти

Характеристика водної витяжки нафти	Величина pH
Кисла	нижче 4,5
Слабо кисла	від 4,5 до 5
Відсутність водорозчинних кислот і лугів	від 5 до 9
Слабо лужна	від 9 до 10
Лужна	більше 10

Для визначення наявності водорозчинних кислот і лугів за допомогою індикаторів у дві пробірки поміщають по 1–2 $см^3$ витяжки.

В одну із пробірок поміщають дві краплі розчину метилового помаранчевого й порівнюють колір витяжки з кольором такого ж об'єму дистильованої води, у яку додані дві краплі розчину метилового помаранчевого. Забарвлення витяжки в рожевий колір указує на наявність у випробовуваному нафтопродукті водорозчинних кислот.

У другу пробірку додають три краплі розчину фенолфталеїну. Забарвлення розчину в рожевий або червоний колір указує на наявність водорозчинних лугів.

Вважається, що нафта не містить водорозчинних лугів або кислот при відсутності рожевого або червоного забарвлення витяжки при додаванні фенолфталеїнового або метилового помаранчевого індикатора.

За результат випробовування приймають середнє арифметичне значення pH із двох паралельних визначень, розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,05.

4.8. Визначення вмісту сірки у нафтах та світлих Нафтопродуктах

Сірка є компонентом, який у значній кількості міститься у 2/3 усіх нафт, що видобуваються. Про сумарну кількість сірчистих сполук у нафті судять за результатами аналізу визначення масової долі сірки. Цей показник є важливою технологічною характеристикою сирої нафти. Це визначення не дає точного уявлення про вміст сірчаних сполук, якщо не відома їхня середня молекулярна маса. Можна прийняти, що кількість сірчаних сполук в нафті в 10–12 разів більша ніж кількість сірки, яка визначена при аналізі. Для низькомолекулярних фракцій цей коефіцієнт нижчий, а для високомолекулярних залишків може доходити до 15.

4.8.1. Загальні відомості про вміст сірки у нафтах та світлих нафтопродуктах

Багато сірчаних сполук нафти є термічно не стійкими. Тому при перегонці й тим більше при крекінгу в низькокиплячих нафтових дистилятах накопичуються продукти їхньої руйнації – сірководень і меркаптани.

Меркаптани у нафті містяться у невеликій кількості. У башкирських та татарських нафтах їх вміст коливаються у межах 0,1–15,1 % від загального вмісту сірчаних сполук. При дослідженні сіркоорганічних сполук, які входять до складу нафти і її окремих фракцій, застосовують різні варіанти групового аналізу сірчистих сполук, що передбачають комплексне використання хімічних і фізико-хімічних методів.

Результати визначення сірки у різних дистилятних фракціях не дають точного уявлення про її розподіл за фракціями нафти. При отриманні бензинової фракції в ній з нафти переходять такі сірчані сполуки як меркаптани (тіоли). Це пов’язано з тим, що температура кипіння меркаптанів C_2–C_6 знаходяться у межах 35–140 °С. Меркаптани мають дуже неприємний запах. У деяких представників меркаптанів цей запах настільки інтенсивний, що виявляється у малих концентраціях (для C_2H_5SH) $0{,}6\cdot10^{-4}$–$2\cdot10^{-6}$ %.

Чим вище молекулярна маса меркаптанів, тим легше їхні меркаптиди гідролізуються водою, що значно ускладнює їхнє видалення з бензинової фракції при лужній очистці. Слабкі окислювачі і навіть

повітря окислюють меркаптани до дисульфідів, а сильні – до сульфокислот.

Меркаптани є дуже шкідливою домішкою до товарної бензинової фракції, тому що викликають корозію, особливо кольорових металів, сприяють смолоутворенню у крекінг-бензинових фракціях та надають останнім неприємний запах.

У бензиновій фракції також можуть знаходитися сульфіди (тіоалкани), що мають будову R–S–R´. Це рідкі сполуки з неприємним запахом. Сульфіди C_2–C_7 мають не високі температури кипіння та при перегонці нафти потрапляють до бензинової фракції.

За кількісним вмістом сульфіди займають перше місце серед усіх сіркоорганічних сполук, що потрапляють у бензинову фракцію (до 60 %). У невеликій кількості у бензиновій фракції можуть знаходитися і дисульфіди R–S–S–R´.

Сірка є небажаним компонентом і в сировині для виробництва сажі. У процесі одержання сажі сіркоорганічні сполуки утворюють сірчистий газ, сірководень, сірковуглець. Ці гази, потрапляючи в навколишній простір, засмічують повітряний басейн, особливо в тому випадку, коли застосовується сировина зі вмістом близько 3 % сірки. Крім того, сірка переходить у сажу у вільному і зв'язаному стані. Для визначення вмісту сірки у нафті, розчинниках, бензині та керосині використовують ламповий метод.

4.8.2. Методика визначення вмісту сірки у нафті та світлих нафтопродуктах ламповим методом

Сутність методу полягає в спалюванні навіски нафти (нафтопродукту) в скляній лампі із ґнотом і поглинанні при цьому сірчистого газу, що утворився розчином соди [9]:

$$SO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SO_3 + CO_2$$

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 .$$

Для кількісного визначення сірки надлишок соди титрують соляною кислотою.

Перед визначенням лампочку *4* і гніт *5* (рис. 4.6) промивають петролейним ефіром і сушать. Усі інші деталі ретельно миють і обполіскують дистильованою водою.

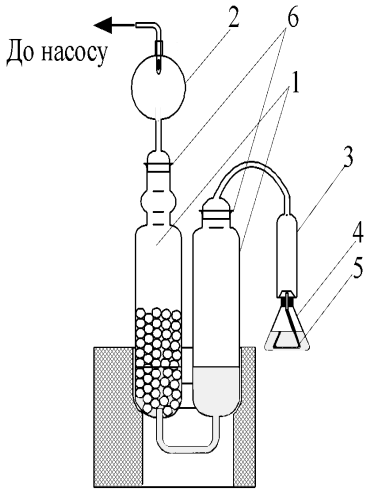


Рис. 4.6. Прилад для визначення сірки ламповим методом:
1 – абсорбер; *2* –уловлювач; *3* – лампове скло; *4* – лампочка; *5* – фільтр;
6 – шліф

У великий резервуар абсорбера насипають до 2/3 його висоти чисто вимиті скляні намистинки або відрізки скляних паличок як насадку, що поліпшує абсорбцію сірчистого газу в поглинальному розчині.

В абсорбер заливають із бюретки точно 10 см^3 розчину соди й 10 см^3 дистильованої води. При аналізі масел заливають 25 см^3 розчину соди. Змазують шліфи *6* і збирають прилад.

До бризкоуловлювача підключають систему вакууму, що має проміжну буферну ємність. На гумові трубки між насосом і буферною ємністю й між цією ємністю й бризкоуловлювачем надягають гвинтові затискачі для регулювання просмоктування повітря. Таким чином підготовляють одночасно три прилади для двох паралельних і одного

контрольного визначення. Тому приєднання бризкоуловлювача до буферної ємності проводиться за допомогою скляного павука.

Далі у чисті сухі лампочки відбирають проби (наважки) для аналізу. При цьому керуються тим, що при аналізі нафти, що не коптить і має з малим вмістом сірки, наливають у лампочку 4–5 $см^3$ нафти (нафтопродукту), при нафти з великим вмістом сірки наливають у лампочку 1,5–3 $см^3$ нафти. Далі в обох цих випадках лампочку закривають пробкою із ґнітовою трубкою. Нижній кінець ґніта при цьому повинен розташуватися по окружності дна лампочки. Після того як ґніт просочиться продуктом, його зовнішній кінець зрізують урівень із кінцем ґнітової трубки. Лампочку запалюють, установлюють висоту полум'я 5–6 мм і гасять його. Закривають лампочку ковпачком і зважують на аналітичних вагах.

Друге зважування для встановлення маси згорілого продукту проводиться вже після спалювання наприкінці визначення.

При аналізі нафти, що коптить, утримуючі ароматичні або ненасичені вуглеводні в значних кількостях у попередньо зважену разом із ґнітом і ковпачком на аналітичних вагах чисту суху лампочку наливають 1–2 $см^3$ випробуваної нафти. Вставляють ґніт, закривають ковпачком і знову зважують для встановлення маси продукту, призначеного для спалювання. Після цього наважку розбавляють бензином, що не містить сірки, доводячи загальний обсяг до 4–5 $см^3$.

Зазначеним способом відбирають дві паралельні проби. У третю лампочку, призначену для контрольного досліду, наливають без зважування етиловий спирт або бензин, що не містить сірки. Контрольний дослід ставиться для того, щоб виключити можливі помилки в аналізі за рахунок кислих забруднень у повітрі.

Після того як прилади зібрані й проби набрані, включають насос і встановлюють рівномірне неінтенсивне просмоктування повітря через усі три абсорбери. Лампочки ставлять під лампові скла й запалюють їх від спиртівки. Сірниками підпалювати лампочки не можна. Краї ґнітових трубочок при цьому повинні бути розташовані не більше ніж на 8 мм вище нижнього краю лампового скла, а висота полум'я повинна

бути рівною 6–8 мм. Полум'я повинне не коптити, швидкість просмоктування повітря й продуктів горіння мають бути рівномірними і бризки з абсорбера не повинні потрапляти в бризкоуловлювач. Цей режим регулюється гвинтовими затискачами на вакуумній лінії й висотою ґніта, яку можна змінювати за допомогою голки. Будь-яке регулювання ґніта повинне проводитися при погашеному полум'ї.

Після повного згоряння наважки нафти, у тому випадку якщо проводилося попереднє її розведення, у лампочку знову наливається 1–2 $см^3$ бензину, що не містить сірку, і його знову повністю спалюють. Це необхідно для зменшення помилок, пов'язаних з утворенням на ґніті нагару, при аналізі нафт, що коптять, або висококиплячих нафт. Лампочку в контрольному досліді гасять одночасно із закінченням спалювання в цільових пробах.

Через 5 хв після спалювання насос зупиняють, прилади розбирають і бризкоуловлювачі, лампові стекла й верхні частини абсорберів добре промивають дистильованою водою, витрачаючи на це 50–70 $см^3$ води. Всі зливи збирають в абсорбери. Вміст абсорбера переводять кількісно в конічну колбу.

Іноді, при аналізі нафти, що містить багато сірки, розчин після додавання до нього промивних вод і метилового помаранчевого, зафарбовується в помаранчевий колір. Це означає, що взятої кількості розчину соди виявилося недостатньо для повного поглинання сірчистого газу. У цьому випадку спалювання треба повторити з меншою наважкою випробовуваного продукту.

Надлишок соди в розчині титрують 0,05 н розчином соляної кислоти до жовтогарячого кольору. Спочатку титрують розчин контрольного досліду, а потім – розчини від цільових дослідів, застосовуючи при цьому розчин контрольного досліду, пофарбований у жовтогарячий колір, у якості «свідка».

Вміст сірки x, % в аналізованому продукті розраховують за формулою

$$x = \frac{(V - V_1) \cdot 0.0008 \cdot 100}{G}, \quad (4.18)$$

де V – кількість точно 0,05 н. розчину соляної кислоти, що витратили на титрування контрольного розчину, см^3,

V_1 – те ж, для випробуваної проби;

0,0008 – кількість сірки, еквівалентна 1 см^3 0,05 н розчину соляної кислоти, г;

G– навіска випробовуваного продукту, г.

Розбіжності між двома паралельними визначеннями не повинні перевищувати 5 % від величини меншого результату.

4.9. Визначення вмісту сірки у темних нафтопродуктах

До темних нафтопродуктів відносять важкі дизельні фракції, мазути та інші. При отриманні дизельної фракції в неї з нафти переходить більша кількість сірчаних сполук, у порівнянні з бензиною фракцією. Одним із сірчаних компонентів дизельної фракції є елементарна сірка, яка міститься в ній у розчиненому стані. Елементарна сірка – дуже агресивний агент по відношенню до кольорових металів, особливо до міді та її сплавів.

4.9.1. Загальні відомості про вміст сірки у темних нафтопродуктах

У дизельній фракції у незначній кількості може знаходитись і сірководень, який утворився при термічному руйнуванні інших сірчаних сполук.

Меркаптанів у дизельних фракціях міститься значно менше, ніж у бензинових, отриманих з тієї ж самої нафти. Що стосується сульфідів і дисульфідів, то їхній вміст у дизельній фракції складає 50–80 % від суми усіх сірчаних сполук.

Більшість сірчаних сполук, що знаходяться у дизельній фракції, мають в основному поліциклічну будову. Застосування дизельних

фракцій як компонентів дизельних палив з високим вмістом сірки веде до додаткового корозійного зносу деталей двигунів.

При згорянні сірчистих дизельних палив утворюються оксиди сірки: SO і SO_2, які в зоні знижених температур разом з парами води, що конденсуються, утворюють сірчисту і сірчану кислоти й чинять значну корозійну дію на метал двигуна.

Проблема очищення дизельних фракцій від сірки технічно розв'язана. Розроблено декілька технологічних процесів, що забезпечують у тому або іншому ступені видалення сірки з фракцій. Це такі процеси: очищення фракцій сірчаною кислотою, селективними розчинниками, адсорбентами; гідроочищення та ін.

Найефективніші результати знесірчування виходять при легкому гідруванні сірчаних сполук, тобто при гідроочищенні. Гідроочищення – це процес приєднання водню до органічних речовин без зміни їх вуглецевого скелета.

Цей процес дозволяє досягти кінцевого вмісту сірки у дизельному паливі на рівні 0,1–0,2 %.

Сірчані сполуки мазуту показані високомолекулярними з'єднаннями, які мають поліциклічну будову. Деякі дослідники вважають, що у складі багатьох високомолекулярних сірчаних сполук є тіофанове або тіофенове кільце, сконденсоване з вуглеводневими циклами або зв'язане з ними вуглецевим мостиком. Таким чином, найбільш імовірними типами високомолекулярних сірчаних сполук, що містяться у мазуті, є бензтофен, бензтіофан, тіонафтен, дибензтофен, нафтотіофен та інші.

4.9.2. Методика визначення вмісту сірки у темних нафтопродуктах прискореним методом

Апарат для визначення масової частки сірки прискореним способом наведено на рис. 4.7.

Система для очищення повітря складається з трьох послідовно з'єднаних гумовою трубкою склянок [10]. Склянка *1* заповнюється на половину об'єму 0,1 моль/дм^3 розчином марганцевокислого калію, склянка *2* –концентрованим розчином гідроокису натрію та склянка *3* – сухою ватою.

У приймач *8* наливають 150 см^3 дистильованої води, 5 см^3 пергідролю та 7 см^3 0,01 моль/дм^3 (0,02 н) розчину сірчаної кислоти. Приймач закривають гумовою пробкою, яка містить кварцове коліно та відвідну трубку. Коліно приєднується за допомогою шліфа до кварцевої трубки, яку встановлюють горизонтально у піч.

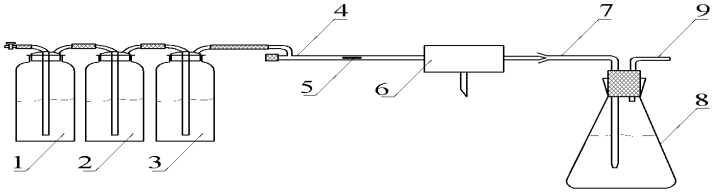


Рис. 7. Прибор для визначення массової частки сірки прискореним способом: 1-склянка з маргонцовокислим калієм; 2- склянка з 40% розчином гидроокисі калія; 3-склянка з ватою; 4- кварцева трубка; 5- лодочка; 6-электропічка; 7- кварцеве коліно; 8- приймач; 9-відвідна трубка

Рис. 4.7. Прибор для визначення масової частки сірки прискореним способом: *1* – склянка з марганцевокислим калієм; *2* – склянка з 40 % розчином гідроокисі калія; *3* – склянка з ватою; *4* – кварцова трубка; *5* – лодочка; *6* – електропічка; *7* – скляне коліно; *8* – приймач; *9* – відвідна трубка

Другий кінець трубки закривають гумовою прокладкою і через боковий відросток з'єднують з очищувальною системою, перед якою встановлюють пристрій для вимірювання швидкості потоку повітря.

Перед проведенням аналізу зібраний апарат випробовують на герметичність. Для цього відвідну трубку приймача з'єднують з водоструминним насосом, через усю систему просмоктують повітря та закривають кран на відвідній трубці системи очищення повітря. При цьому у приймачі та системі очищення повітря не повинно з'являтися бульбашок повітря. У випадку не герметичності системи усі міста з'єднань обробляють мильною водою, знаходять місце пропускання і ліквідують його.

Включають піч і поступово нагрівають її до 900–950 °С. Для регулювання та зміни температури нагріву пічки включають

автотрансформатор і вставляють у піч термопару так, щоб її спай знаходився у центрі пічки, кінці термопари приєднуються до вимірювального приладу.

Аналізовану пробу звішують з похибкою не більш ніж 0,0002 г в порцеляновій лодочці, на дно якої насипають шамотний пісок. Наважку рівномірно розподіляють по всій лодочці. Маса наважки для визначення вмісту сірки у дизельній фракції дорівнює 0,2–0,1 г. Маса навіски для визначення вмісту сірки у малосірчаному мазуті дорівнює 0,2–0,1 г а в високосірчаному мазуті (з вмістом сірки більше 5 %) 0,03 г з похибкою не більше 0,00003 г.

Наважку дизельної фракції в лодочці засипають просіяним та прожареним шамотним піском і поміщають до кварцової трубки перед входом у піч. Трубку швидко закривають пробкою і пропускають крізь систему повітря зі швидкістю близько 0,5 дм^3/хв, вимірюючи швидкість подачі повітря реометром.

Спалювання наважки здійснюють при температурі 900–950 °С протягом 30–40 хв, поступово двигаючи трубку з лодочкою вздовж пічки, не даючи наважці загорятися. Після цього трубку з лодочкою поміщають до центральної, більше розігрітої частини пічки, де її прожарюють близько 15 хв.

Після згоряння трубку з човником поступово протягом 10–15 хв відкочують у зворотному напрямку, від'єднують приймач від трубки і промивають кварцове коліно 25 дм^3 дистильованої води, зливаючи її у приймач. Вміст приймача титрують 0,02 моль/дм^3 (0,2 н) розчином гідроокисі натрію у присутності 8 крапель змішаного індикатора до переходу фіолетового забарвлення розчину у яскраво-зелений.

До аналізу проводять контрольний дослід у тих самих умовах, що описані вище, але без навіски.

Масову долю сірки у відсотках визначають за формулою

$$S = \frac{0{,}032(V_1 - V_0)K}{m_н}, \qquad (4.19)$$

де V_1 – об'єм розчину гідроокису натрію, що пішов на титрування після згоряння наважки дизельної фракції, см^3;

V_0 – об'єм розчину гідроокису натрію, що пішов на титрування контрольного досліду, см^3;

K – коефіцієнт поправки на концентрацію 0,02 моль/дм^3 (0,2 н) розчина гідроокису натрію;

$m_н$ – маса навіски, що взята на аналіз, г.

Результати визначення масової долі сірки є достовірними, якщо розходження між двома паралельними дослідами не перевищує 0,05 % від більшого результату.

4.10. Визначення температури застигання нафт та нафтопродуктів

Температура, при якій нафта (нафтопродукт) у стандартних умовах втрачає рухливість, називається температурою застигання. Завдяки багатокомпонентному складу, нафта не має настільки чіткої температури застигання в порівнянні з температурою кристалізації індивідуальних речовин.

4.10.1. Загальні відомості про температуру застигання нафт та нафтопродуктів

Температура застигання нафт змінюється у досить широких межах: від –62 до +35 °С. Від температури застигання нафт залежать умови їхнього транспортування, зберігання та переробки.

На температуру застигання нафти істотний вплив чинить вміст парафінів, здатних при відповідних температурах до структурування та утворення асоціатів (надмолекулярних структур). Зі збільшенням молекулярної маси вуглеводнів (особливо *н*-алканів) їхня здатність до асоціації зростає, і відповідно нафтові фракції стають важчими (бензинова-дизельна-масляна-залишкова), підвищується їхня температура застигання. З позиції фізико-хімічної механіки нафтових дисперсних систем температура застигання нафти визначається як перехід із вільнодисперсного в зв'язнодисперсний (твердий) стан. На формування і стійкість надмолекулярних структур у нафті при низьких

температурах можуть впливати речовини, які називаються депресаторами. До природних депресаторів відносяться смолисто-асфальтенові речовини.

Температура застигання дизельної фракції змінюється у межах від –13 до +0 °С. Від температури застигання дизельної фракції залежать умови її транспортування та зберігання.

Температура застигання дизельної фракції значною мірою залежить від вмісту вуглеводнів з високою температурою застигання (парафінів). З ростом молекулярної маси та температури кипіння рідких вуглеводнів підвищується їхня температура застигання. Значний вплив на температуру застигання здійснює будова вуглеводнів. Вуглеводні однакової молекулярної маси, але різної будови можуть мати різні температури застигання. Найбільш високу температуру застигання мають парафіни з довгим нерозгорнутим ланцюгом вуглеводневих атомів. Ароматичні і нафтенові вуглеводні, що містяться у дизельній фракції, застигають при низьких температурах, однак ці вуглеводні, з довгим нерозгорнутим ланцюгом вуглеводневих атомів, застигають при більш високих температурах. З розгортанням ланцюга парафінового вуглеводню, або парафінового ланцюга, що з'єднується з ароматичними і нафтеновими кільцями, температура застигання зменшується.

Температура застигання мазуту, приготовленого з різних компонентів (фракції вище 350 ºС первинної перегонки нафти, екстракту фенольного очищення олій, дизельного палива тощо), істотно залежить від температури компаундування, терміну і умов зберігання, та коливається від 5 до 36 °С залежно від марок.

Температура застигання мазутів також підвищується зі зростанням у них концентрації асфальтенів.

Температура застигання мазутів, як правило, підвищується зі збільшенням в'язкості. Так як можливо застигання в трубопроводах мазуту з високою температурою застигання, то необхідно передбачати такі схеми підігріву і транспортування мазуту, які забезпечували б надійність і безаварійну експлуатацію котельної установки.

Температура застигання мазутів прямої перегонки, отриманих з парафінистих нафт, зазвичай значно вища, ніж у мазутів, отриманих з

нафт нафтено-ароматичної будови. Збільшення глибини переробки сировини й в'язкості мазутів помітно підвищує температуру їх застигання.

Температурою застигання мазуту називається температура, при якій він загустіває настільки, що нахиливши пробірку під кутом 45 градусів, рівень його залишається нерухомим протягом 1 хв. Лабораторний метод визначення температури застигання застосовується для умовної оцінки рухливості мазуту три певних температурних умовах.

4.10.2. Методика визначення температури застигання нафти та нафтопродуктів

Сутність методу визначення температури застигання нафти (нафтопродуктів) полягає в попередній термообробці проби з наступним охолодженням до температури, при якій нафта втрачає рухливість [11].

Зневоднену пробу нафти або світлий нафтопродукт наливають у суху чисту скляну пробірку висотою 160±10 мм і внутрішнім діаметром 20±1 мм до кільцевої мітки (на відстані 30 мм від дна пробірки) так, щоб вона не розтеклася по стінках пробірки (рис. 4.8).

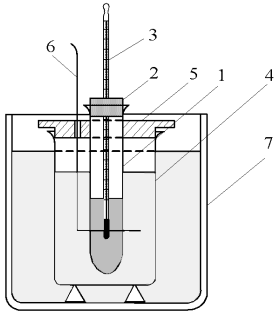


Рис. 5. Прилад для визначення температури застигання:1 - скляна пробірка висотою 160 ±10 мм і внутрішнім діаметром 20 ±1 мм; 2 - коркова пробка; 3 - термометр; 4 - скляна пробірка висотою 130 ±10 мм і внутрішнім діаметром 40 ±2 мм; 5 - пробка для пробірки з охолоджувальною сумішшю ; 6 - штатив; 7 - водяна лазня.

Рис. 4.8. Прилад для визначення температури застигання:

1 – скляна пробірка; *2* – пробка; *3* – термометр; *4* – скляна пробірка; *5* – пробка; *6* – штатив; *7* – водяна баня

В пробірку за допомогою підігнаної коркової пробки вставляють відповідний термометр (за передбачуваною температурою застигання).

При цьому термометр повинен проходити по осі (середині) пробірки, а його резервуар – перебувати на відстані 8–10 мм від дна пробірки. Нерухомість термометру надає друга коркова пробка, надягнута приблизно на середину нижньої частини термометра.

Пробірку з аналізованою нафтою (нафтопродуктом) і термометром поміщають у водяну баню і термостатують при 50±10 °С, поки проба не прийме цю температуру.

Потім пробірку виймають із бані, витирають насухо і вставляють за допомогою коркової пробки в пробірку-муфту, висотою 130±10 мм і внутрішнім діаметром 40±2 мм. Якщо температура застигання аналізованої нафти нижче 0 °С, то в пробірку-муфту попередньо наливають 0,5–1,0 $см^3$ сульфатної кислоти, олеуму або іншого осушувача для поглинання вологи з повітря і попередження появи на стінках роси при охолодженні.

Зібраний прилад закріплюють в штативі у вертикальному положенні. Коли аналізована нафта (нафтопродукт) остудиться до 35±5 °С, прилад опускають в охолоджувальну суміш. Як охолоджувальну суміш застосовують етанол з твердим діоксидом вуглецю. Температура охолоджувальної суміші повинна бути на 5 °С нижче передбачуваної температури застигання нафти. Точність температури охолодження суміші повинна бути ±1 °С.

Коли аналізована нафта приймає передбачувану температуру застигання, прилад нахиляють під кутом 45 градусів і витримують у такому положенні, не виймаючи з охолоджувальної суміші, протягом 1 хв.

Потім із прилад виймають із охолоджувальної суміші, швидко витирають і спостерігають за зсувом меніска аналізованої нафти. Якщо меніск нафти зміститься, то пробірку з нафтою від'єднують від пробірки-муфти й знову нагрівають на водяній бані до 50 ±1 °С. Нове визначення проводять при температурі на 4 °С нижче попередньої.

Дослідження продовжують доти, поки при певній температури, меніск нафти не перестане зміщатися.

Потім пробірку з нафтою від'єднують від пробірки-муфти й знову нагрівають на водяній бані до 50 ±1 °С. Нове визначення проводять при температурі на 4 °С вище попередньої. Аналіз продовжують до температури, при якій меніск нафти не перестане зміщатися.

Встановивши границю температури застигання аналізованої нафти з точністю до 4 °С, визначення повторюють, знижуючи або підвищуючи температуру випробування на 2 °С. Дослідження продовжують доти, поки меніск нафти не перестане зміщатися. Зафіксована при цьому температура і є температурою застигання аналізованої нафти або світлого нафтопродукту. При повторному випробовуванні при температурі на 2 °С вище встановленої температури застигання меніск нафти повинен зміщатися.

Для визначення температури застигання проводять два паралельних випробовування. Друге випробовування проводять при температурі на 2 °С вище встановленій у першому. Середнє арифметичне результатів двох паралельних випробовувань приймають за температуру застигання аналізованої нафти. Розбіжності між результатами не повинні перевищувати 2 °С.

Визначення температури застигання мазуту слід проводити з урахуванням того, що товарний мазут марок М-100 та М-40 має досить високу температуру застигання (більше ніж 25 ºС) і при визначенні мазут температури застигання його нагрівають без перемішування до 45 °С в бані з температурою 48 °С , потім охолоджують до 36 °С на повітрі або у водяній бані з температурою 25 °С до температури, що приблизно на 9 °С перевищує передбачувану температуру застигання.

Починаючи з цієї температури, через кожні 3 °С, обережно виймають посудину з муфти і перевіряють рухливість мазуту при нахилі. Повний цикл, при якому пробірку витягають з муфти і поміщають на місце, не повинен перевищувати 3 с. Якщо при досягненні температури 9 °С спостерігається подвійність мазуту, пробірку поміщають в іншу муфту в другу баню з температурою від 15 до 18 °С.

Випробовування продовжують до досягнення того моменту, при якому мазут не тече, якщо посудина знаходиться в горизонтальному положенні протягом 5 с. Записують показання термометра.

4.11. Визначення коксового числа нафт та нафтопродуктів

Коксівність (коксове число) – здатність нафти або нафтопродукту утворювати в умовах нагрівання без доступу повітря висококарбонізований залишок (кокс).

4.11.1. Загальні відомості про коксове число нафт та нафтопродуктів

Слід зазначити, смолисто-асфальтенові речовини, що містяться у нафті (нафтопродукті), істотним чином впливають на їхнє коксове число. За величиною коксового числа нафти можна судити про схильність її до утворення високотемпературних відкладень при нагріванні у трубчастих печах.

Для дизельних палив коксове число залежить від їх фракційного складу та вмісту смолистих і нестабільних сполук. Велика кількість смолистих речовин у паливі може викликати його неповне згоряння та утворення нагару, що відкладається на клапанах, у камері згоряння, на поршнях і соплах форсунок.

Чим швидкохідніше і термічно напруженіше двигун, тим меншою повинна бути коксівність застосовуваного палива. Коксівність визначають або для палива в цілому, або для його 10%-го залишку після перегонки (коксівність 10%-го залишку повинна бути не більше 0,5 %).

4.11.2. Методика визначення коксового числа нафти та нафтопродуктів за методом Конрадсона

Сутність визначення коксівності нафти (нафтопродуктів) за Конрадсоном [12] полягає в нагріванні проби до високої температури

без доступу повітря, тобто в проведенні своєрідної сухої перегонки. Нафта при цьому випаровується, розкладається, і, зрештою, у тиглі приладу залишається тільки коксовий залишок – продукт високотемпературної конденсації.

Апарат і методика визначення були запропоновані Конрадсоном. Нагрівання наважки за цим методом проводиться в порцеляновому тиглі, вставленому у два сталевих тиглі, що закриваються кришками. Вся система тиглів нагрівається в спеціальній муфельній печі із залізним ковпаком на газовому пальнику (рис. 4.9).

Порцеляновий тигель низької форми прожарюють у муфельній печі до постійної маси. У підготовлений тигель відважують 10 г випробовуваної нафти з точністю до 0,01 г. Потім тигель із наважкою ставлять у внутрішній металевий тигель, поміщений у свою чергу в зовнішній металевий тигель. У зовнішній тигель насипають 20 см^3 піску.

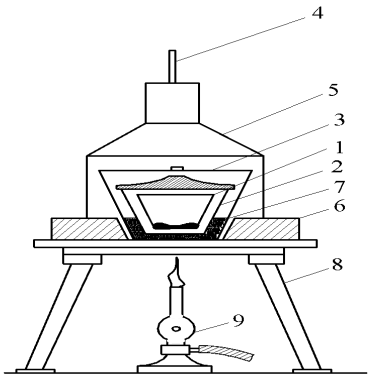


Рис. 6. Прибор для визначення коксівності : 1 - порцеляновий тигель; 2 - внутрішній металевий тигель; 3 - зовнішній металевий тигель; 4- вказівник висоти полум'я; 5 – ковпак; 6 – муфель; 7 – пісок; 8- триніжок; 9 – пальник

Рис. 4.9. Прилад для визначення коксового числа:

1 – порцеляновий тигель; *2* – внутрішній металевий тигель; *3* – зовнішній металевий тигель; *4* – показчик висоти полум'я; *5* – ковпак; *6* – муфель; *7* – пісок; *8* – триніжник; *9* – пальник

Обидва металевих тиглі накривають кришками, і всю систему тиглів установлюють у металевий муфель, закріплений на тринозі. Тиглі закривають залізним ковпаком. Весь прилад установлюють у витяжній шафі й починають нагрівання зовнішнього тигля за допомогою газового пальника. Пари й гази у процесі коксування виходять із верхньої труби ковпака. Їх підпалюють і продовжують вести нагрівання до зникнення полум'я і диму.

Нагрівання ведуть із таким розрахунком, щоб полум'я над ковпаком не піднімалося вище 5 см. Покажчик висоти полум'я розміщений на трубці ковпака. Загальна тривалість нагрівання не повинна перевищувати 30 хв.

Наприкінці визначення зовнішній тигель прожарюють при червоному розжарюванні ще 7 хв.

Після охолодження тиглів прилад розбирають і порцеляновий тигель переносять в ексикатор, а потім зважують. Кокс, що утворився у тиглі, повинен бути блискучим. Часто він буває лускатим. Якщо зовнішній вигляд коксу не такий, то визначення треба повторити. Якщо й при повторному аналізі зовнішній вигляд коксу не зміниться, то визначення вважається правильним.

Коксівність випробовуваної нафти X, % обчислюють за формулою

$$X = \frac{G_1}{G} \cdot 100, \qquad (4.20)$$

де G_1 – маса коксу, г;

G – навіска випробовуваної нафти (нафтопродукту), г.

Обчислення проводять із точністю до 0,1 %. Розбіжність між двома паралельними визначеннями не повинна перевищувати 10 % від величини меншого результату.

4.12. Визначення температури спалаху нафт та нафтопродуктів

Найменша температура, при якій пари над поверхнею світлого нафтопродукту (розчинника, керосину, дизельного палива) здатні спалахнути при контакті з відкритим джерелом вогню; стійке горіння при цьому не виникає.

4.12.1. Загальні відомості про температуру спалаху нафт та нафтопродуктів

Спалах – швидке згоряння газопароповітряної суміші над поверхнею дизельної фракції, що супроводжується короткочасним видимим світінням. За температури спалаху із груп рідин виділяють легкозаймисті. Легкозаймистими називаються горючі рідини з температурою спалаху не більше 61 °С у закритому тиглі.

З підвищенням температури проби світлого нафтопродукту збільшується тиск його насичених парів, таким чином, кількість горючої речовини на одиницю об’єму повітря над рідиною також зростає з підвищенням температури. При досягненні температури спалаху вміст горючої речовини в повітрі стає достатнім для підтримки горіння. Досягнення рівноваги між парою і рідиною вимагає, однак, деякого часу, обумовленого швидкістю утворення парів. При температурі спалаху швидкість утворення пари нижче, ніж швидкість її горіння, тому стійке горіння можливо лише при досягненні температури займання.

Показник температури спалаху застосовується для визначення припустимої температури нагрівання проби при різних умовах зберігання і транспортування, а також, як показник легкості запуску двигуна. Температуру спалаху нафти, легких нафтових фракцій і моторних палив визначають у закритому і відкритому тиглях. Визначення у відкритому тиглі застосовують для олив і темних нафтопродуктів.

4.12.2. Методика визначення температури спалаху світлих нафтопродуктів у закритому тиглі

Температура спалаху світлих паливних фракцій визначається у приладі закритого типу із мішалкою (рис. 4.10) [13]. Пробу дизельної

фракції перемішують протягомі 5 хв у склянці, яка заповнена не більше ніж 2/3 її ємності.

Тигель *1* і кришку приладу *2* промивають розчинником, висушують і охолоджують не менш ніж на 17 °С нижче температури спалаху, що очікується. Пробу наливають у прилад до відмітки. Потім тигель зачиняють, установлюють термометр *6* та починають нагрівати ванну зі швидкістю 5–6 °С/хв, постійно перемішуючи ручною мішалкою *5*.

Вимірювання температури здійснюють з інтервалом кожні 2 °С, починаючи з температури, що на 17 °С нижче температури спалаху, що очікується.

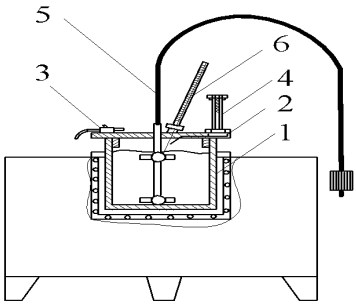


Рис. 6. Прилад для визначення температури спалаху у зачиненому тиглі :
1- тигель; 2- кришка; 3-пальник;
4- важіль; 5- мішалка; 6- термометр

Рис. 4.10. Прилад для визначення температури спалаху у зачиненому тиглі: *1* – тигель; *2* – кришка; *3* – пальник; *4* – важіль; *5* – мішалка; *6* - термометр

У момент визначення спалаху перемішування закінчують, приводять у дію механізм *4*, що розташований на кришці приладу та опускають пальник *3* у тигель *1*. За температуру спалаху кожної проби

приймають показання термометру у мить, коли на поверхні проби з'являється полум'я синього кольору. Не слід вважати за температуру спалаху зафарблений ореол, що іноді оточує полум'я перед тим, як воно викликає фактичний спалах.

При появі спалаху він повинен підтвердитися наступним спалахом при підвищенні температури на 1 або 2 °С. Якщо при цьому спалаху немає, то визначення проводять далі.

Якщо визначення температури спалаху проводиться при барометричному тиску вище 770 або нижче 750 мм рт. ст., то в показання термометра вводять поправку за формулою

$$\Delta t = 0{,}0362(760 - P), \tag{3.21}$$

де P – фактичний барометричний тиск під час визначення, мм рт. ст.

За результат визначення температури спалаху приймають середнє арифметичне значення двох послідовних визначень.

4.12.3. Методика визначення температури спалаху темних нафтопродуктів у відкритому тиглі

Температура спалаху темних фракцій визначається у приладі відкритого типу (рис. 4.11) [14].



Рис. 4.11. Прилад ТВО для визначення температури спалаху у відкритому тиглі

Пробу ретельно і обережно перемішують. Проби твердих нафтопродуктів попередньо розплавляють. Температура проби після нагрівання повинна бути нижче передбачуваної температури спалаху не менше ніж на 56 °С.

Випробовуваний нафтопродукт, що містить воду, сушать струшуванням з одним з осушувальних реагентів при кімнатній температурі. Нафтопродукти з температурою спалаху до 100 °С сушать при температурі не вище 20 °С. В'язкі нафтопродукти (в'язкість при 100 °С понад 16,5 мм^2/с) сушать при температурі не більше 80 °С. Потім проби фільтрують і декантують.

Апарат встановлюють на горизонтальному столі в такому місці, де немає помітного руху повітря і спалах добре видно. Для захисту від руху повітря апарат з трьох боків оточують екраном або щитом. Перед проведенням кожного випробування апарат охолоджують.

При роботі з токсичними продуктами або продуктами, що містять ароматичні вуглеводні (продукти піролізу), пари яких є токсичними, апарат поміщають разом з екраном або зі щитом у витяжну шафу. При температурі на 56 °С нижче передбачуваної температури спалаху рух повітря у витяжній шафі слід підтримувати без створення сильних потоків над тиглем, для чого необхідно працювати, закривши верхню заслінку вентиляційного пристрою витяжної шафи.

Перед кожним випробуванням тигель промивають розчинником. Вуглецеві відкладення видаляють металевою щіткою. Потім тигель промивають холодною дистильованою водою і висушують на відкритому полум'ї або гарячій електроплитці. Тигель охолоджують до температури не менше, ніж на 56 °С нижче передбачуваної температури спалаху і поміщають його в апарат.

У тигель поміщають термометр у строго вертикальному положенні так, щоб нижній кінець термометра знаходився на відстані 6 мм від дна тигля і на рівній відстані від центру і від стінок тигля.

Тигель заповнюють нафтопродуктом так, щоб верхній меніск точно збігався з міткою. При наповненні тигля вище мітки надлишок нафтопродукту видаляють піпеткою або іншим відповідним

пристосуванням. Видаляють пухирці повітря з поверхні проби. Не допускається змочування стінок тигля вище рівня рідини.

Тигель з пробою нагрівають полум'ям газового пальника або за допомогою електрообігріву зі швидкістю 14–17 °С в хвилину . Коли температура проби буде приблизно на 56 °С нижче передбачуваної температури спалаху , швидкість підігріву регулюють так , щоб останні 28 °С перед температурою спалаху нафтопродукт нагрівався зі швидкістю 5–6 °С на хвилину.

Запалюють запальний пристрій і регулюють полум'я таким чином, щоб розмір діаметра полум'я був приблизно 4 мм. Його порівнюють з лекалом (кулькою-шаблоном), вмонтованим в апарат (рис. 4.11).

Починаючи з температури не менше ніж на 28 °С нижче температури спалаху, щоразу застосовують запальний пристрій при підвищенні температури проби на 2 °С. Полум'я запального пристрою переміщують у горизонтальному напрямку, не зупиняючись над краєм тигля, і проводять ним над центром тигля в одному напрямку протягом 1 с.

При подальшому підвищенні температури переміщують полум'я запалювального пристрою в зворотному напрямку.

За температуру спалаху приймають температуру, що показує термометр при появі першого синього полум'я над частиною або над усією поверхнею випробовуваного нафтопродукту.

У разі появи непевного спалаху, він повинний бути підтверджений наступним спалахом через 2 °С.

Блакитне коло (ореол), яке іноді утворюється навколо полум'я запалювального пристрою, до уваги не беруть.

Якщо барометричний тиск під час випробування нижче ніж 95,3 кПа (715 мм рт. ст.), то необхідно до отриманих значень температури спалаху і температури займання ввести відповідні поправки за табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Поправка на барометричний тиск

Барометричний тиск , кПа (мм рт. ст.)	Поправка, ° С

Від 95,3 до 88,7 (від 715 до 665)	+2
Від 88,6 до 81,3 (від 664 до 610)	+4
Від 81,2 до 73,3 (від 609 до 550)	+6

За результат випробовування приймають середнє арифметичне значення результатів двох визначень, округлене до цілого числа і виражене в градусах Цельсія.

Два результати випробовувань, отримані одним дослідником, визнаються достовірними (з 95%-ю довірчою ймовірністю), якщо розбіжність між ними не перевищує значень, наведених у табл. 4.8.

Два результати випробовувань, отримані в двох різних лабораторіях, визнаються достовірними (з 95%-ю довірчою ймовірністю), якщо розбіжність між ними не перевищує значень, наведених у табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Розбіжність між результатами

Найменування показника	Відповідність, °С	Відтворюваність, °С
Температура спалаху	5	16

4.13. Визначення тиску насичених парів нафти та нафтопродуктів

Тиск насичених парів – це максимальний тиск парів нафти (нафтопродуктів) у повітрі, який установлюється за динамічній рівновазі при певних співвідношень рідкої і газоподібної фаз і температури. Цей показник доповнює інформацію фракційного складу про випаровуваність нафтопродукту. За величиною тиску насичених парів можна судити про пускові властивості палива (наприклад, бензину), про схильність до утворення в паливній системі двигуна парових пробок, про можливі втрати від випаровування.

4.13.1. Загальні відомості про тиск насичених парів нафти та нафтопродуктів

Тиск насичених парів нафтопродуктів, які зберігаються в ємностях, складається з тисків, створюваних парами окремих вуглеводнів, що входять до складу цих нафтопродуктів.

Між тиском насичених парів нафтопродуктів *P*, та їх втратами від випаровування існує певна залежність: зі збільшенням частки легких фракцій підвищується *P*, і втрати зростають. Втрата легких фракцій погіршує товарну якість нафтопродукту.

Для індивідуальних рідин тиск насиченої пари, кПА, тобто пари, яка знаходиться у рівновазі з рідиною є фізичною константою, що залежить від молекулярних властивостей рідини та від температури (табл. 4.9).

Для рідин, що мають неоднорідний склад, таких як нафта, тиск насичених парів при заданій температурі є складною функцією складу нафти та залежить від об'єму простору, у якому знаходиться парова фаза. Це можна пояснити тим, що при різних об'ємах буде випаровуватися різна кількість компонентів з найбільшим тиском пари.

Таким чином, для кожного співвідношення рідкої та парової фаз рівновага пари буде встановлюватися з рідиною різного складу, а це і вплине на величину тиску насичених парів. Тому для отримання порівняльних результатів практичних визначень це необхідно враховувати та підтримувати співвідношення рідинної і парової фаз постійним.

Таблиця 4.9 – Тиск насичених парів нормальних алканів

Температура, °С	Етан	Пропан	Ізобутан	Бутан	Ізопентан	Пентан
–50	553	70	–	–	–	–
–45	855	88	–	–	–	–
–40	771	109	–	–	–	–
–35	902	134	–	–	–	–
–30	1050	164	–	–	–	–
–25	1215	197	–	–	–	–
–20	1400	236	–	–	–	–

–15	1604	285	88	58	–	–
–10	1831	338	107	68	–	–
–5	2081	399	128	84	–	–
0	2355	465	153	102	34	24
5	2555	543	182	123	42	30
10	2982	629	215	146	52	37
15	3336	725	252	174	63	46
20	3721	833	294	205	76	58
25	4137	951	341	240	91	67
30	4585	1080	394	280	108	81
35	4889	1226	452	324	127	96
40	–	1382	518	374	149	114
45	–	1554	590	429	174	134
50	–	1740	669	490	202	157
55	–	1943	759	557	234	183
60	–	2162	853	631	268	212
65	–	2398	957	712	307	244
70	–	2653	1070	800	350	280
75	–	2925	1193	896	397	319
80	–	3218	1326	1000	448	363
85	–	3530	1469	1113	504	411
90	–	3862	1624	1234	565	463
95	–	4216	1789	1365	631	521
100	–	–	1988	1504	703	583

Тиск насичених парів алканів нормальної структури вузьких нафтових фракцій визначають за формулою Ашворта

$$\lg\left(P_{\mathrm{T}} - 3158\right) = 7{,}6715 - 2{,}68\left(\frac{A}{B}\right), \tag{4.22}$$

де

$$A = 1250\left|\left(\sqrt{T^2 + 108000} - 307{,}6\right) - 1\right|, \tag{4.23}$$

$$B = 1250\left[\left(\sqrt{T_0^2 + 108000} - 307{,}6\right) - 1\right], \qquad (4.24)$$

де T – температура кипіння при тиску P_T, K;

T_0 – нормальна температура кипіння, К.

4.13.2. Методика визначення тиску насичених парів нафти та нафтопродукті

Прилад для визначення тиску насичених парів нафти (рис. 4.12) складається з металевої бомби, водяної бані та скляного манометра [15].

Металева бомба складається з двох частин: рідинна камера *1* та повітряна камера *2*, які з'єднаються на різьбі. Відношення об'єму повітряної камери до об'єму рідинної камери коливається в межах 3,95−4,05. У верхньому дні повітряної камери знаходиться ніпель *3* з газовим краном *4* та наконечником для одягання гумової трубки.

Герметичність апарата у зібраному вигляді випробовують заповненням його повітрям під тиском 700 кПа та зануренням його у водяну баню. Використовують тільки той апарат, у якому при випробовуванні не спостерігається протікання.

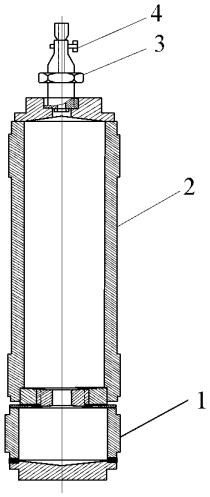


Рис. 4.12. Металевий прилад для визначення тиску насичених парів:
1 – паливна камера; *2* – повітряна камера; *3* – ніпель; *4* – газовий кран

Для визначення тиску насичених парів використовують манометр типу Бурдона з діаметром 100–150 мм, у якому передбачено зовнішнє різьбове з'єднання діаметром 6 мм та канал діаметром 5 мм від трубки Бурдона у атмосферу. Діапазон шкали 0–765 кПа з проміжним градуюванням не більше ніж 2,5 кПа.

Під час дослідження манометр приєднується до повітряної камери за допомогою гумової трубки довжиною 1000−1200 мм. Для визначення тиску можна використовувати ртутний манометр, який на вигляд є U-образною трубкою діаметром 5−8 мм, довжиною 1000 мм. Цей манометр заповнюється ртуттю та має пластинку, на якій нанесена шкала з діапазоном вимірювання від 0 до 700–800 мм та ціною ділення 1 мм.

Водяна баня повинна бути таких розмірів, щоб апарат був занурений у неї на глибину не менш, ніж 25 мм вище верхньої частини повітряної камери. Баня повинна підтримувати постійну температуру

37,8±0,1 ºС. Для контролю температури у баню опускають термометр до мітки 37 ºС.

Для визначення температури повітряної камери використовують термометр ТІН-12 за ГОСТ 400 та ТЛ-4 № 2.

Перед випробуванням пробу нафти та прилад для переливання проби у контейнери ставлять до крижаної бані або в холодильник.

Контейнер з пробою при температурі 0–1 ºС виймають із крижаної бані, відкривають та перевіряють вміст рідини, яка повинна складати 70−80 % вмісту контейнера. Правильно заповнений контейнер закривають, енергійно перемішують та знову ставлять до льодяної бані або холодильника. Відкриту рідинну камеру та з'єднувальний пристрій для переносу проби нафти повністю занурюють у охолоджувальну водяну баню або холодильник на час, достатній, щоб температура в камері та перихіднику становила 0–1 ºС.

Продувають та промивають повітряну камеру й манометр (повітряну камеру ретельно промивають, наповнюючи її гарячою водою, та залишають для просушки, а з манометра Бурдона виливають залишки рідини потім через трубку манометра пропускають слабкий струмінь повітря протягом 5 хв) і приєднують його до повітряної камери. Повітряну камеру безпосередньо перед її з'єднанням з рідинною камерою занурюють у водяну баню з температурою 37,8±0,1 ºС на глибину не менш, ніж 25 мм вище верхньої частини повітряної камери та утримують протягом 10 хв.

Охолоджений контейнер з пробою нафти виймають з крижаної бані або холодильника, відкривають та вставляють у нього охолоджений пристрій для переносу проби. Охолоджену рідинну камеру швидко звільняють від прби нафти і одягають на неї трубку пристрою для переносу проби нафти. Систему (контейнер, трубка та рідинна камера) швидко перевертають, щоб рідинна камера опинилася у вертикальному положенні на одній осі з трубкою пристрою для переносу проби, яка повинна знаходитися у рідинній камері на відстані 6 мм від її дна.

Рідинну камеру заповнюють пробою нафти до країв. По рідинній камері трішки постукують для видалення з проби бульбашок повітря. Якщо рівень проби зменшився, камеру знову заповнюють до країв.

У рідинну камеру доливають надлишок проби нафти до переливу. Виймають повітряну камеру із водяної бані з температурою 37,8±0,1 ºС. Повітряну та рідинну камери з'єднують протягом 20 с. При використанні ртутного манометра перевіряють клапан, щоб переконатися, що він зачинений та з'єднають шланг манометра з перехідником верхньої частини повітряної камери.

Зібраний апарат перегортають до гори дном для переливу нафти з рідинної до повітряної камери та енергійно перемішують у напрямку паралельному осі апарату. Апарат занурюють у баню з температурою 37,8±0,1 ºС, у нахиленому положенні так, щоб перехідник рідинної та повітряної камер був нижче рівня води у бані та можливо було виявити протікання.

Якщо протікання не спостерігається, апарат занурюють не менш, ніж на 25 мм віще верхньої частини повітряної камери.

Зібраний апарат витримують у зануреному положенні протягом 5 хв, потім відкривають кран та регіструють тиск за манометром. Закривають кран, виймають апарат із бані та перемішують у ньому нафту так швидко, щоб завадити охолодженню апарата. Після цього апарат знову ставлять у водяну баню. Цю операцію повторюють не менш ніж кожні 2 хв, спостерігаючи за тиском. На ці операції витрачається 20–30 хв. Кінцеві дані знімають з манометра тоді, коли два послідовних показання будуть повністю ідентичні.

Під час дослідження вимірюють і барометричний атмосферний тиск. У тиск насичених парів, що був відлічений за манометром, необхідно ввести поправку на зміну тиску повітря та парів води у повітряній камері. Ця поправка обумовлюється розбіжністю між початковою температурою повітря та температурою водяної бані.

Поправка розраховується за формулою

$$\Delta p = \frac{(p_a - p_t)(t - 37{,}8)}{273 + t} - (p_{37{,}8} - p_t) \qquad (4.25)$$

де p_a – атмосферний тиск, кПа;

p_t – тиск насичених парів при температура t, кПа;

t – початкова температура, вимірювана у повітряній камері, ºС;

$p_{37,8}$ – тиск насичених парів води при температурі 37,8 ºС , що дорівнює 49,5 кПа.

4.14. Визначення хлористих солей у нафті

Пластові води, що супроводжують нафту при її заляганні в породі та видобуванні, зазвичай сильно мінералізовані. Ступінь їх мінералізації коливається від кількох сотень грамів на 1 м^3 в прісній воді і до 80 кг/м^3 в концентрованих розсолах.

4.14.1. Загальні відомості про хлористі солі у нафті

За ступенем мінералізації пластові води поділяють на чотири типи:

- Розсоли (Q > 50 г/л) ;
- Солоні (10 < Q < 50 г/л) ;
- Солонуваті (1 < Q < 10 г/л) ;
- Прісні (Q ~ 1 г/л).

Мінералізація пластової води зростає з підвищенням глибини залягання пластів.

Мінеральні речовини, що містяться в пластових водах, показані солями натрію, кальцію, магнію, калію та інших металів. Найбільше у воді міститься хлористих солей – до 80–90 % від загального вмісту.

Густина пластової води залежно від кількості розчинених у ній солей коливається в межах 1010–1020 кг/м^3 і більше. За значенням густини поряд з іншими даними судять про походження води.

За типом розчинених у воді солей розрізняють хлоркальцієві (хлоркальцієві-магнієві) і гідрокарбонатні (гідрокарбонатно-натрієві, лужні) пластові води. Тип пластової води визначається співвідношенням іонів розчинених солей:

- аніонів: OH^-; Cl^-; SO_4^{2-}; CO_3^{2-}; HCO^{3-};
- катіонів: H^+; K^+; Na^+; NH_4^+; Mg^{2+}; Ca^{2+}; Fe^{3+};
- іонів мікроелементів: I^-; Br^-;
- колоїдних частинок SiO_2; Fe_2O_3; Al_2O_3;

• нафтенових кислот і їх солей.

Технологічна переробка нафт, що містять солі, стає неможливою через інтенсивну корозію апаратури, а також через відкладення солей у трубах печей і теплообмінниках. У результаті можуть прогоріти пічні труби і виникнути пожежа, може беззупинно підвищуватися тиск на сировинних пічних насосах внаслідок зменшення діаметра пічних труб і, нарешті, повністю припиниться подача сировини в піч.

Основним корозійно небезпечним фактором є присутність хлоридів у нафті. При підігріві нафти до 120 ºС і вище в присутності навіть слідів води відбувається інтенсивний гідроліз хлоридів з виділенням сильно кородуючого агента – хлористого водню HCl .

Гідроліз хлоридів іде відповідно до таких рівнянь [16]:

$$MgCl_2 + H_2O = MgOHCl + HCl$$

$$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl.$$

З підвищенням температури швидкість гідролізу хлоридів значно збільшується. З хлоридів, що містяться у нафті, найбільш легко гідролізується хлористий магній, за ним слідує хлористий кальцій і важче всіх гідролізується хлористий натрій.

При перегонці сірчистих нафт сірководень реагує з залізом і утворює нерозчинний у воді сульфід заліза, який у вигляді тонкої плівки покриває стінки апаратів і, таким чином, захищає апаратуру від подальшого впливу корозії. Але утворений хлористий водень, що виділився розкладає захисну плівку, при цьому виділяються нові порції сірководню й утворюється нерозчинне у воді хлористе залізо. У результаті оголюється поверхня металу і протікає інтенсивна корозія сполученими сірководнем і хлористим воднем.

Наявність значної кількості мінеральних солей у мазутах, які являють собою залишок при перегонці нафт і використовуються як котельне паливо, призводить до відкладення солей в топках на зовнішніх стінках нагрівальних труб. Це призводить до зниження тепловіддачі і, отже, до зниження коефіцієнта корисної дії печі.

Таким чином, переробка таких нафт може здійснюватися тільки після обов'язкового знесолення та зневоднення.

4.14.2. Методика визначення вмісту хлористих солей у нафті

Сутність методу полягає в видаленні хлористих солей з нафти водою з подальшим індикаторним або потенціалометричним їх титруванням у водяній витяжці [17]. Далі розглянемо визначення хлористих солей у нафті методом індикаторного титрування.

Відібрану пробу випробуваної нафти ретельно перемішують протягом 10 хв струшуванням (механічно або вручну) у склянці, заповненій не більш ніж 2/3 її ємності. Одразу після струшування піпеткою беруть пробу нафти для аналізу у кількості, яка вказана у табл. 4.10.

Таблиця 4.10. – Вибір наважки нафти

Масова концентрація хлористих солей, мг/дм^3	Об’єм нафти, см^3	Маса нафти, г
До 50	100	100±0,1
Від 50 до 100	50	50±0,05
Від 100 до 200	25	25±0,02
Більше 200	10	10±0,01

Пробу випробовуваної нафти переносять кількісно у ділильну воронку з мішалкою (рис. 4.13). Залишок нафти зі стінок піпетки ретельно промивають толуолом (ксилолом) в об’ємі, що вказано у табл. 4.11.

Таблиця 4.11 – Вибір об’єму толуолу (ксилолу) для промивання

Об’єм нафти, см^3	Об’єм розчинника, см^3
Від 10 до 25	20
Від 25 до 50	40
Від 50 до 100	Від 50 до 100

Нафту у воронці перемішують мішалкою протягом 1–2 хв. До проби нафти додають 100 см^3 гарячої дистильованої води та

екстрагують хлористі солі, перемішуючи нафту у воронці протягом 10 хв. Якщо при екстрагуванні хлористих солей утворюється емульсія нафти з водою, то для її руйнування додають 5–7 крапель 2 %-го розчину деемульгатора.

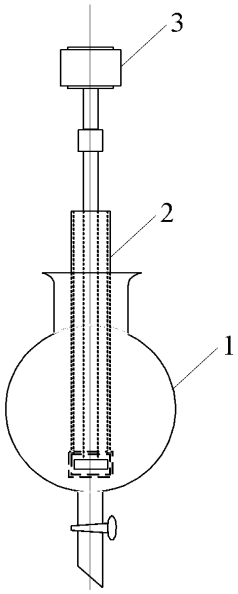


Рис. 4.13. Воронка з мішалкою:
1 – воронка; *2* – мішалка; *3* – електродвигун

Після екстракції фільтрують водну витяжку через скляну конічну воронку з паперовим фільтром у конічну колбу ємністю 250 см^3.

Нафту, яка знаходиться у ділильній воронці промивають 35–40 см^3 гарячої дистильованої води, яку зливають через скляну воронку з паперовим фільтром у ту ж саму конусну колбу. Фільтр промивають 10–15 см^3 гарячої дистильованої води. Усього на промивання витрачають 50 см^3 води.

Для перевірки повноти видалення хлористих солей з нафти готують пару водних витяжок, при цьому кожну з них екстрагують не менш 5 хв. Отриману другу та всі інші водні витяжки готують і титрують, як вказано вище.

Екстрагування хлористих солей вважають закінченим, якщо на титрування водної витяжки витрачається стільки розчину азотнокислої ртуті, скільки йде на контрольний дослід, який проводять одночасно.

Водну витяжку охолоджують до кімнатної температури і проводять підготовку до індикаторного титрування, використовуючи табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Вибір об'єму для промивки

Масова концентрація хлористих солей, мг/дм^3	Підготовка водної витяжки до титрування
До 500	На титрування беруть усю витяжку.
Від 500 до 2000	Водну витяжку переносять до мірної колби ємністю 500 см^3, і дистильованою водою об'єм розчину доводять до мітки, після цього перемішують витяжку у колбі. Потім з мірної колби відбирають піпеткою 100 см^3 розчину в конічну колбу ємність 250 см^3.
Від 2000 до 5000	Водну витяжку переносять до мірної колби ємністю 500 см^3 і дистильованою водою об'єм розчину доводять до мітки, після цього перемішують витяжку у колбі. Потім з мірної колби відбирають піпеткою 50 см^3 розчину в конічну колбу ємність 250 см^3 і додають 50 см^3 дистильованої води.
Більше ніж 5000	Водну витяжку переносять до мірної колби ємністю 1000 см^3 і дистильованою водою об'єм розчину доводять до мітки, після цього перемішують витяжку у колбі. Потім з мірної колби відбирають піпеткою

	10 см^3 розчину в конічну колбу ємність 250 см^3 і додають 90 см^3 дистильованої води.

При індикаторному титруванні в конічну колбу з підготовленою до титрування витяжкою доливають 0,2 моль/дм^3 розчину азотної кислоти до pH = 4 і 10 крапель дифінилкарбазиду та титрують 0,005 моль/дм^3 розчином азотнокислої ртуті до появи слабкого рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв. Колір випробовуваного розчину порівнюють з дистильованою водою.

При проведенні контрольного випробовування до конічної колби доливають 150 см^3 дистильованої води, 2 см^3 0,2 моль/дм^3 розчину азотної кислоти, 10 крапель дифінилкарбазиду та титрують 0,005 моль/дм^3 розчином азотнокислої ртуті до появи слабкого рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1хв.

Масову концентрацію хлористих солей X_1 в мг хлористого натрію на 1 дм^3 нафти, визначають за формулою

$$X_1 = \frac{(V_1 \quad V_2)T \quad 1000 \quad A}{V_3}, \tag{4.26}$$

де V_1 – об'єм 0,005 моль/дм^3 розчину азотнокислої ртуті, витрачений на титрування водяної витяжки, см^3;

V_2 – об'єм 0,005 моль/дм^3 розчину азотнокислої ртуті, витрачений на титрування в контрольному досліді, см^3;

V_3 – об'єм нафти, взятий для аналізу, см^3;

T – титр 0,005 моль/дм^3 розчину азотнокислої ртуті в мг хлористого натрію на 1 см^3 розчину;

1000 – коефіцієнт для перерахунку масової концентрації хлористих солей в 1 дм^3 нафти;

A – коефіцієнт, що виражає відношення об'єму, до якого була розведена водна витяжка випробовуваної нафти, до об'єму розчину, який було взято для титрування (при титруванні всієї водневої витяжки A=1).

За результат випробування приймається середнє арифметичне результатів двох визначень.

Два результати визначення, отримані одним лаборантом, визнаються достовірними, якщо розходження між ними не перевищує значень, наведених у табл. 4.13.

Таблиця 4.13 – Припустиме розходження двох паралельних визначень

Масова концентрація хлористих солей, мг/дм^3	Розходження, %
До 10	1,5
Від 10 до 50	3,0
Від 50 до 200	6,0
Від 200 до 1000	25,0
Більше ніж 1000	4 % від середнього значення

Список літератури до 4-го розділу

1. Белянин Б.В. Технический анализ нефтепродуктов и газа / Б.В. Белянин, В.Н. Эрих : Учебное пособие для техникумов. – 4-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1979. – 224 с.

2. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности : ГОСТ 3900–85. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1985. – 36 с. – Введ. в действие 01.01.1987.

3. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости : ДСТУ ГОСТ 33-2003 (ИСО 3104-94). – К. : Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2003. – 19 с. – Введ. в действие 22.01.2003.

4. Нефть и нефтепродукты. Методы определения фракционного состава : ГОСТ 2177–99. – М. : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 23 с. – Введ. в действие 01.01.2000.

5. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды : ГОСТ 2477–65. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1966. – 6 с. – Введ. в действие 01.01.1966.

6. Нефть и нефтепродукты. Метод определения механических примесей : ГОСТ 6370–83. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1984. – 6 с. – Введ. в действие 01.01.1984.

7. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности : ГОСТ 1461–75. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1976. – 5 с. – Введ. в действие 01.07.1976.

8. Нефтепродукты. Метод определения водорастворимых кислот и щелочей : ГОСТ 6307–75. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1976. – 3 с. – Введ. в действие 01.01.1976.

9. Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в лампе : ГОСТ 19121–73. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1974. – 6 с. – Введ. в действие 01.07.1974.

10. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы : ГОСТ 1437–75. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1977. – 7 с. – Введ. в действие 01.01.1977.

11. Нефтепродукты. Метод определения температури текучести и застывания : ГОСТ 20287–91. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1992. – 7 с. – Введ. в действие 01.01.1992.

12. Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона : ГОСТ 19932–99. – М. : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 8 с. – Введ. в действие 01.01.2000.

13. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле : ГОСТ 6356–75. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1976. – 5 с. – Введ. в действие 01.01.1976.

14. Нефтепродукты. Метод определения температури вспышки и воспламенения в открытом тигле : ГОСТ 4333–87. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1988. – 5 с. – Введ. в действие 01.07.1988.

15. Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров : ГОСТ 1756–2000. — М. : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 16 с. – Введ. в действие 01.01.2000.

16. Байков Н.М. Лабораторный контроль при добыче нефти и газа / Н.М. Байков. – М. : Химия, 1983. – 128 с.

17. Нефть. Метод определения содержания хлористых солей : ГОСТ 21534–76. – М. : Государственный комитет по стандартам СССР, 1977. – 11 с. – Введ. в действие 01.07.1977.

РОЗДІЛ 5
ДОСЛІДЖЕННЯ НАФТИ З ВИКОРИСТАННЯМ АНАЛІЗАТОРІВ ЯКОСТІ

Для дослідження нафти, що надходить на переробку наряду зі стандартною апаратурою, матеріалами та реактивами, що описані у наведених вище методиках визначення якості, у деяких випадках застосовуються прибори нового покоління, які мають назву аналізатори якості. Застосування таких аналізаторів значною мірою дозволило скоротити час проведення аналізу, що є досить важливим в умовах безперервного виробництва.

В основі принципу дії одних аналізаторів якості закладені стандартні методи фізико-хімічного аналізу із застосуванням засобів автоматики, в інших – вимірювання електрофізичних параметрів нафти.

До показників якості нафти, які визначають за допомогою аналізаторів, відносяться: густина; температура застигання, фракційний склад, наявність механічних домішок, масова частка сірки, вміст води та хлористих солей.

5.1. Аналізатори якості нафти, засновані на стандартних методах фізико-хімічного аналізу

Необхідність появи аналізаторів була викликана тим, що при згорянні нафтопродуктів, надлишок сірки значно впливає на стан навколишнього середовища. У зв'язку з цим, у більшості країн світу стали діяти обмеження на концентрацію сірки в нафтопродуктах (ГДК, Euro IV, US EPA), що накладають відповідні вимоги на виробників.

Флуоресцентний аналізатор сірки та азоту в нафті [1].

Весь багаторічний досвід роботи компанії Horiba по розробці й виробництву елементних аналізаторів і атмосферних детекторів газів втілився в аналізаторах сірки й азоту серії SLFA, що знайшли застосування на багатьох нафтопереробних заводах і лабораторіях контролю, як в Україні, так і за кордоном. Якість приладів підтверджена сертифікатами ISO і Держстандарту України.

Ряд аналізаторів SLFA містить у собі ультрафіолетовий флуоресцентний аналізатор сірки SLFA UV-21A, УФ флуоресцентний аналізатор сірки й азоту SLFA UV-21ANS, а також рентгено-флуоресцентні аналізатори сірки SLFA 2100/2800 і SLFA 20.

Метод аналізу полягає у тому, що гази, які утворилися після спалювання проби, аналізуються UV-флуоресцентним методом для одержання значення концентрації сірки в зразку. Для визначення концентрації азоту використовується ефект хемілюмінесценції (у моделі SLFA UV-21ANS).

Характерна риса аналізаторів SLFA-UV21A/21ANS – горизонтальна піч із високою ефективністю згоряння (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Аналізатор марки SLFA UV 21ANS (сірка/азот)

Горизонтальна піч підтримує широку область згоряння, забезпечуючи більш рівномірний розподіл температури, ніж вертикальні печі, гарантуючи повне згоряння всього зразка. Для впевненості в повному випарюванні зразків з високою точкою кипіння, заливальний отвір пристрою, що впорскує, завжди підтримується при високій температурі.

При згорянні зразка в трубці згоряння, домішки сірки в зразку утворюють газ SO_2, концентрація якого визначається за інтенсивністю ультрафіолетової флуоресценції, порушуваної ксеноновою лампою. Випромінювання лампи проходить через відбиваючий фільтр, утворений вісьма спектральними дзеркалами, згрупованими так, щоб перетворювати світло порушення в монохроматичний паралельний пучок з довжиною хвилі 215 нм. Пропущення відбиваючого фільтра, на довжині хвилі порушення в 5 разів більше (75 %), ніж для стандартного поглинаючого фільтра, цим забезпечується збереження високої інтенсивності ультрафіолетового випромінювання після фільтрації й безпрецедентна чутливість приладу з визначення концентрації (межа виявлення 30 ppb). Флуоресцентний сигнал молекул SO_2 реєструється високочутливим ФЕУ з ефективністю, перевіреною при роботі як пристрій контролю SO_2 в атмосфері при 0,05 ppb.

Аналізатор азоту (тільки в моделі SLFA UV-21ANS) являє собою хемілюмінесцентний детектор, у якому концентрація азоту визначається за хемілюмінесценцією NO_2, вимірюваною за допомогою фотодіода.

Газ, що утворився після згоряння зразка, NO, надходить у камеру детектора, де вступає в хімічну реакцію з озоном, який також нагнітається у камеру. Результатом хімічної реакції є утворення молекул NO_2 у збудженому стані, деактивація яких приводить до світіння, що реєструється ФЕУ. Обрана Horiba конструкція детектора дозволяє досягати межі виявлення до 100 ppb.

Для спрощення роботи з приладом аналізатор поставляють з установками температури печі й оптимізованими швидкостями потоку газів. В особливих випадках перед початком аналізу швидкість інжекції й деяких інших параметрів можуть бути обрані відповідно до типу зразка й концентрації.

Механізм блокування захищає детектор аналізатора від низьких температур печі, збоїв подачі кисню й низьких швидкостей потоку через несправність устаткування.

Програмне забезпечення дозволяє контролювати витрату ресурсів аналізатора, забезпечує можливість подачі й збереження результатів діагностики, спостереження результатів вимірів у реальному часі, а також надає можливості для багатобічного аналізу даних. Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки SLFA-UV21A/ANS наведені у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Технічні специфікації SLFA UV 21ANS

Найменування показників	Числові значення
Принцип вимірювання	спалювання й флуоресцентний аналіз
Вимірювані зразки	нафта та нафтопродукти з в'язкістю не більше 20 мм^2/с
Вимірювані елементи	сірка/сірка, азот
Діапазон вимірів (m/m)	від 0 до 1 % (сірка) від 0,1 ppm до 0,1 % (азот)
Точність виміру, ppm	0,2 ppm (при 15 ppm) (сірка) 0,5 ppm (при 30 ppm) (сірка) 0,4 ppm (при 20 ppm) (азот)
Нижня межа детектування	30 ppb (сірка)/100 ppb (азот)
Обсяг проби	від 5 до 20 мкл
Тривалість вимірів	1–5 хв
Макс. кількість зразків	від 5 до 20 мкл
Температура навколишнього середовища	від 5°С до 40°С
Енергоспоживання	1,5 кВт
Розміри, мм	350(Ш) × 770(Д) × 800(В), 350(Ш) × 450(Д) × 800 (В) (для UVANS)
Маса	90 кг

Аналізатор тиску насичених парів. Прилад HVP-972 прийшов на зміну стандартному методу визначення тиску насичених парів за ГОСТ 1756 (ISO 3007) [2]. Прилад призначений для аналізу тиску насичених парів у нафті та летючих нафтопродуктах – бензинах, легких розчинниках і т. д. міні-методом (ASTM D5191), методом розширення (ASTM D6378), методом насичення повітрям (EN 13016). Результати аналізу добре корелюють із традиційними методами ASTM D323, ASTM D 4953, IP 69 та ГОСТ 1756 (ISO 3007).

Прилад (рис. 5.2) проводить повністю автоматичний цикл вимірів, включаючи відбір проби, промивання комірки, вимір, злив зразка з комірки й розрахунок.

Рис. 5.2. Аналізатор тиску насичених парів марки HERZOG HVP-972

Використання прибору марки HERZOG HVP-972 дозволяє значно економити час на проведення визначення. Економія часу обумовлюється таким чином: вбудованою базою результатів аналізу; потужним користувальницьким інтерфейсом; автономною роботою в мережі; повною функціональною діагностикою.

Прилад виконаний у компактному ударостійкому корпусі, дозволяє перенесення, додатково може комплектуватися адаптером з'єднання з автомобілем (U = 12 В). Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки HERZOG HVP-972 наведені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Технічні специфікації HERZOG HVP–972

Найменування показників	Числові значення
Робочий діапазон тисків, кПа	0–1000
Дозвіл/точність, кПа	0,1 / 0,2
Одиниці вимірювання	гПа, кПа, psi, мм рт. ст., бар, Мбар
Діапазон температур,°С	0–100
Пам'ять на результати вимірів	100
Пам'ять на програми аналізу	50
Відношення рідина/пара	від 4 до 0,5
Промивання	новим зразком або розчинником
Розміри, мм (Ш × Г × В)	33 × 35 × 47
Електроживлення	100…240 В, 50/60 Гц, 100 Вт

Аналізатор фракційного складу нафти. Автоматичний аналізатор фракційного складу нафти АФСА (рис. 5.3) дозволяє швидко, точно, без присутності дослідника провести складний багатофакторний процес фракційного розгону нафти відповідно до ГОСТ 2177 [3].

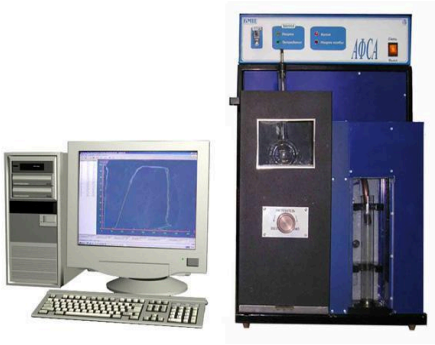


Рис. 5.3. Аналізатор фракційного складу нафти АФСА

Аналізатор оснащений мікропроцесорним керуванням, нагрівальним і охолоджувальним пристроєм, датчиками температури й спостереження за рівнем рідини. Комп'ютерна обробка результатів розгону надає можливість аналізу й зберігання протоколів випробувань. Процес повністю автоматизований. Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки АФСА наведені у табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Технічні специфікації АФСА

Найменування показників	Числові значення
Робочий діапазон, $см^3$	10–90
Похибка вимірювання, $см^3$	± 0,5
Швидкість розгону нафти, $см^3$/хв	4–5
Діапазон температур розгону нафти, °С	20–360
Межа абсолютної допустимої похибки виміру температури кипіння нафтопродукту, °С	±0,5
Обсяг колби для перегонки з термостійкого скла не менш, $см^3$	125
Габаритні розміри, не більше, мм	455 × 720 × 530
Маса аналізатора, не більше, кг	60

Аналізатор густини нафти. Вібраційний вимірювач густини нафти марки ВІП-2М (рис. 5.4) є зручний у використанні компактний аналізатор, який призначений для лабораторного визначення густини нафти, нафтопродуктів відповідно до ASTM D4052 і ASTM D5002 [4].

При всьому різноманітті методів контролю якості продукції, визначення густини є найбільш простим, швидким і точним.

Густина є ключовим параметром і для комерційного обліку нафти. Традиційно густина нафти визначається при температурі навколишнього середовища ареометром у циліндрі зі зразком (ГОСТ 3900, ASTM D1298).

Потім, за допомогою перерахункових таблиць, обмірювана густина приводиться до густини при потрібній температурі. Оскільки перерахункові таблиці складені на основі усереднених даних, їхнє використання для приведення густини реальної нафти може давати відчутну погрішність.



Рис. 5.4. Аналізатор густини нафти ВІП-2М

Для підвищення точності визначення густини використовуються системи термостатування зразка.

Найбільш ефективний спосіб визначення густини − за допомогою електронних густиномірів, робота яких заснована на вимірі періоду власних коливань полої U-подібної трубки, заповненої досліджуваною

рідиною. Компактність вимірювальної комірки дозволяє таким приладам мати вбудований термостат на термоелектричних елементах. Вимірювання густини за допомогою вібраційних густиномірів дозволяє одержувати точні результати при мінімальній трудомісткості й незначних тимчасових витратах.

Робота ВІП-2М заснована на вимірюванні періоду коливань порожньої трубки оригінальної конфігурації, заповненої досліджуваною нафтою, і наступному обчисленні значення її густини з використанням результатів попереднього калібрування за двома речовинами відомої густини, наприклад повітря й води. У вібраційному вимірнику густини рідин ВІП-2М здійснюється автоматичне перетворення отриманих результатів у концентрацію, питому вагу й інші, пов'язані із густиною показники.

Особливості вібраційного вимірника густини рідин ВІП−2М такі:

• всі деталі аналізатора, що змочуються, виготовлені з тефлону, нержавіючої сталі й боросилікатного скла;

• у прилад вбудований електронний термостат;

• керування роботою приладу організовано просто й інтуїтивно зрозуміло;

• прилад має яскравий графічний рідкокристалічний індикатор з підсвічуванням;

• конструкція вимірювального осередку мінімізує помилки введення проби й практично виключає можливість появи пухирців газу в уведеній пробі;

• калібрування проводиться за двома речовинами відомої густини, як правило, за сухим повітрям і дегазованою водою;

– компактний розмір дозволяє заощаджувати місце на робочому столі;

– можливість використання дешевих медичних одноразових шприців для введення проби;

• можливість вимірювання в потоці;

• прилад має оптоізольований інтерфейс RS−232 для зв'язку з комп'ютером.

Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки ВІП−2М наведені у табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Технічні специфікації ВІП-2М

Найменування показників	Числові значення
Робочий діапазон, г/см^3	0,0012−1,5000
Основна абсолютна похибка вимірювання, не більше, г/см^3	±0,0003
В’язкість зразка, не більше, мПа·с	300
Діапазон робочих температур, °С	10−60
Мінімальний обсяг зразка, см^3	1,5
Ціна одиниці молодшого розряду вимірюваної густини, г/см^3	0,0001
Час виміру, не більше, хв	8,0
Габаритні розміри, не більше, мм	205 × 200 х 80
Маса аналізатора, не більше, кг	3,0

Аналізатор температури застигання нафти. Апарат для визначення температури застигання нафти ЛАЗ–93 М (рис. 5.5) призначений для контролю якості нафти у лабораторіях нафтопереробних підприємств, нафтобаз, науково-дослідних інститутів, а також для експрес-аналізу нафтопродуктів за температурою застигання безпосередньо на технологічних установках за умови розміщення аналізатора у вибухобезпечних приміщеннях операторних [5].



Рис. 5.5. Аналізатор температури застигання нафти ЛАЗ−93 М

Температурні режими попереднього розігріву й охолодження проби підтримуються автоматично й відповідають вимогам ГОСТ 20287 за методом А (ISO 3016, ASTM D 97), або за методом Б.

Керування послідовністю операцій здійснюється автоматично. Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки ЛАЗ-93М наведені у табл. 5.5.

Аналізатор вмісту солей у нафті. Для визначення вмісту хлористих солей у пробах нафти, відібраних з товарних парків, з магістральних нафтопроводів, на збірних пунктах, на групових замірних установках, на об'єктах підготовки нафти, з резервуарів, може бути застосовано автоматичний лабораторний солемір САН–Л (рис. 5.6) [6].

Таблиця 5.5 – Технічні специфікації ЛАЗ–93М

Найменування показників	Числові значення
Робочий діапазон, °С	-40…+10
Збіжність, °С	2
Відтворюваність, °С	6
Вид подання інформації	цифрове табло
Температура навколишнього повітря, °С	+10…+35
Температурний датчик	платиновий термометр
Система охолодження	напівпровідникові охолоджувальні елементи, вода з температурою не більше +25 ºС і витратою 0,04 $м^3$/год

Параметри електроживлення	220 В, 50 Гц
Споживана потужність, Вт	110
Габаритні розміри, мм	410 × 380 × 270
Маса аналізатора, кг	16



Рис. 5.6. Аналізатор вмісту солей у нафті САН-Л

До переваг прибору можна віднести:

• точність вимірювання, що відповідає ГОСТ 21534;

• нормовані метрологічні характеристики і засоби перевірки;

• скорочений час визначення солевмісту в нафті в 1,5–2 рази;

• автоматична обробка результатиів вимірювань;

• виключення використання токсичних реактивів і спеціального лабораторного обладнання при роботі з приладом.

Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки САН-Л наведено у табл. 5.6.

Таблиця 5.6 – Технічні специфікації САН-Л

Найменування показників	Числові значення
Діапазон визначення солевмісту хлористих солей, мг/л	0−200000

Обсяг дистильованої води на один аналіз, л	0,5
Час одного виміру, хв, не більше	20
Електроживлення від мережі змінного струму, В /Гц	220/ 50
Споживана потужність, Вт, не більше:	
блок вимірювальний	15
блок підготовки водних витяжок	150
Габарити, мм, не більше:	
блок вимірювальний	225×140×80
блок підготовки водних витяжок	570×200×140

Аналізатор механічних домішок у нафті марки CL 20. Стаціонарний універсальний аналізатор (рис. 5.7), у якому використаний метод виявлення й аналізу складу механічних домішок завдяки центробіжній сили, тобто центрифугуванню [7].

Аналізатор застосовується для автоматичного визначення в нафті кількості й розмірів часток забруднень, а також – індексу класу чистоти за ДСТ 17216-2001 «Промислова чистота. Класи чистоти рідин». Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки CL 20 наведені у табл. 5.7.



Рис. 5.7. Аналізатор механічних домішок у нафті марки CL 20

Таблиця 5.7 – Технічні специфікації CL 20

Найменування показників	Числові значення
Ротори з автоматичним розпізнаванням	(4 × 280 мл пляшки)
Кількість пробірок:	
ємністю 50 $см^3$	32
ємністю 15 $см^3$	15
Максимальна ємність, $см^3$	4 × 1000
Максимальне завантаження горизонтального ротора:	
з контейнерами й адаптерами (пробірки 5 $см^3$), шт.	120
з адаптером (пробірки 10 $см^3$), шт.	100
Максимальна частота обертання об./хв	4900
Габарити, мм, не більше	370 × 480 × 520
Напруга та частота, В/Гц	220−230/50−60

5.2. Аналізатори якості нафти, засновані на вимірюванні електрофізичних параметрів нафти та нафтопродуктів

Особливий інтерес серед аналізаторів якості нафти являють ті, чий принцип дії заснований на вимірюванні електрофізичних параметрів середовища, зокрема діелектричної проникності.

Залежно від призначення прилади, в основі принципу дії яких лежить вимірювання діелектричної проникності нафти, бувають декількох типів: вологоміри та багатофункціональні аналізатори якості нафти (нафтопродуктів).

5.2.1. Вологомір нафти

Вологоміри, призначені для виміру і контролю об’ємної частки вологовмісту в нафті. Принцип дії їх заснований на вимірі відносної діелектричної проникності збезводненої нафти, процентний вміст води в якій менше, ніж 0,01 %, і зразка, що перевіряється (нафта + вода). Розрахунок масової частки води в аналізованих нафтах виробляється автоматично. Результат вимірювання відображається на цифровому індикаторі у відсотках і грамах на тонну.

Високоточний діелькометричний вологомір (зонд наливного типу) ВАД–40. Прилад (рис. 5.8) відрізняється малими габаритами й вагою, простий і зручний в експлуатації (вологовміст і температура об’єкта відображається на рідино-кристалічному дисплеї безпосередньо у відсотках і градусах Цельсія), допускає живлення від мережі змінного струму або від убудованих акумуляторів [8].

При цьому вимірювальний діапазон може бути налаштований під відповідний матеріал за допомогою простої процедури. Мікропроцесорний пристрій приладу дозволяє зберігати в пам’яті дані про вимірюваний об’єкт, автоматично коректувати результати вимірювання вмісту води залежно від температури й усереднювати їх. ВАД-40М допускає проведення вимірювань вологовмісту без висушування, зважування, вимірювання обсягу.



Рис. 5.8. Вологомір ВАД-40

Універсальність застосування забезпечується за допомогою датчиків різних типів (насипних, наливних, заглибних і проточних). Технічні характеристики аналізатора якості нафти марки ВАД-40М наведені у табл. 5.8.

До переваг аналізатора можна віднести:

• розвинуте програмне забезпечення;

• апаратуру для швидкої підготовки проб;

• апаратуру й експрес-методику приготування «сухих» матриць і атестованих сумішей для калібрування;

• легка реалізація «всесортної» методики вимірювань з автоматичним обліком внеску основи;

• автоматична температурна компенсація (паралельне вимірювання температури);

• полегшені серійні вимірювання.

Таблиця 5.8 – Технічні специфікації ВАД-40

Найменування показників	Числові значення
Діапазон вимірювання вологовмісту, %	0−99
Діапазон вимірювання температури , °С	0 до 100
Похибка вимірювань вологості, %:	
− 0,0001−0,1	10
− 0−1 %	0,05
− 0−3 %	0,1
− 0−15 %	0,5
− 0−99 %	2,5

Похибка вимірювань температури, не більше, ºС	0,5
Час вимірювань, с	15
Розміри вимірювального пристрою (без датчика), мм	100 × 190 × 70
Маса приладу без датчика, не більше, кг	0,5
Споживана потужність від мережі змінного струму, не більше, Вт	300
Споживана потужність від убудованого джерела (4 акумулятора) струму, не більше, Вт	100

5.2.2. Аналізатор якості нафти (нафтопродуктів)

Аналізатори якості нафтопродуктів є багатофункціональними пристроями, що дозволяють швидко визначати основні фізико-хімічні показники якості нафти, палив та олив. Принцип дії приладу заснований на вимірюванні діелектричної проникності середовища та перетворенні отриманого сигналу в цифрові значення вимірюваних показників.

Аналізатор якості нафтопродуктів SHATOX SX–300. Аналізатор якості нафтопродуктів виготовлений на базі високоточного мікропроцесора. Прилад може спільно використовуватися з персональним комп'ютером або ноутбуком за допомогою USB інтерфейсу. У аналізаторі використовується автоматичне комп'ютерне калібрування, збереження результатів вимірювання в пам'ять з датою і часом проведення аналізу з подальшою передачею їх у комп'ютер (у форматі Microsoft Excel або txt) (рис. 5.9) [9].



Рис. 5.9. Аналізатор якості нафтопродуктів SHATOX SX–300

Відмінною особливістю аналізатора SX–300 є додатковий датчик, який з високою точністю вимірює об'ємний опір нафтопродуктів. Тому аналіз палива може відбуватися за двома величинам, це дозволяє вимірювати октанове число бензину з залізовмісними (фероцен), нікелевими і марганцевими присадками, а також визначати вміст інших речовин.

Характеристики приладу:

• визначення октанових чисел автомобільних бензинів;

• визначення цетанових чисел дизельних палив;

• визначення температури застигання і типу дизельного палива;

• вміст антидетонаційних металовмісних присадок, що підвищують октанове число в бензинах;

• вміст гасу в літньому дизельному паливі;

• індукційний період бензину (стійкість до окислення);

• тангенс кута втрат трансформаторних, індустріальних і моторних олив;

• ступінь чистоти (очищення) олив: моторних, індустріальних, трансформаторних;

• марку моторної оливи;

• лужне число моторних олив;

• діелектрична проникність нафтопродуктів;

• питомий об'ємний опір нафтопродуктів;

• визначення вмісту механічних домішок у нафтопродуктах;

• процентний вміст води в нафті і нафтопродуктах;

• вміст механічних домішок у нафтопродуктах;

• вміст депресорних присадок в дизельному паливі;

• лужне число моторних олив;

• питомий об'ємний опір нафтопродуктів.

При визначенні індукційного періоду бензину на приладі вибирається марка палива. Залежно від цього прилад перемикається на відповідний режим роботи. Визначення стійкості до окислення відбувається відповідно до ГОСТ 4039-88 (ASTM D 525).

Ідентифікація марки моторної оливи відбувається за принципом визначення діелектричної проникності. Оригінальні моторні оливи мають певну величину цієї характеристики. Марки олив провідних виробників входять до бази даних приладу (база даних може поповнюватися або змінюватися).

Процентний вміст води в нафті і нафтопродуктах визначається згідно з ГОСТ 14203-69 (діелькометричний метод визначення вологості). Ця можливість дозволяє використовувати прилад як діелькометричний вологомір для нафтопродуктів.

В аналізаторі використовується мікросхема таймера, яка дозволяє зберігати результати вимірювання з датою і часом проведення аналізу. Також ці дані можуть передаватися на комп'ютер. Основні технічні характеристики прибору наведено у табл. 5.9 [10].

Таблиця 5.9 – Технічні характеристики аналізатора SHATOX SX–300

Найменування параметра	Одиниці вимірювання значення
1	2
Діапазон вимірюваних октанових чисел бензинів, ОЧ	40–135
Межа основної похибки вимірювання ОЧ, не більше	0,5
Діапазон визначення вмісту антидетонаційних присадок в бензинах, %	0,1–15
Межа основної похибки визначення вмісту антидетонаційних присадок в бензинах, %	0,1
Діапазон вимірювання індукційного періоду окислення бензину, хв	50–2400
Межа основної похибки індукційного періоду окислення бензину, %	5
Режим для визначення якості бензину за питомним об'ємним опором, Ом	10^6–10^{14}
Межа основної похибки з вимірювання питомого об'ємного опору, %	3
Діапазон вимірювання цетанових чисел, ЦЧ	20–100
Межа припустимої похибки вимірювання ЦЧ , не більше	±1,0
Межа припустимого значення розбіжності між паралельними вимірами ЦЧ, не більше	±0,5
Межа припустимої похибки при визначенні температури застигання дизельного палива, ºС	±2
Діапазон визначення вмісту гасу в дизельних паливах, %	0–95
Межа основної похибки при визначенні змісту гасу в дизельних паливах, %	3
Діапазон вимірювання ступеня чистоти (очищення) моторних масел, %	95–100

Межа припустимої похибки вимірювання ступеня очищення моторних масел, не більше, %	0,1
Межа припустимого значення розбіжності між паралельними вимірами ступеня очищення моторних масел , не більше, %	0,01

Продовження таблиці 5.9

1	2
Діапазон вимірювання діелектричної проникності ПММ, од.	1–5
Межа припустимої похибки вимірювання діелектричної проникності, не більше, од.	0,001
Межа припустимого значення розбіжності між паралельними вимірами діелектричної проникності ПММ, не більше, од.	0,001
Діапазон визначення лужного числа олив ЛЧ, од.	0–24
Межа основної похибки при визначенні ЛЧ оливи, од.	1
Діапазон вимірювання напруги пробою трансформаторних олив (діелектриків), кВ	5–100
Межа припустимої похибки вимірювання напруги пробою трансформаторних олив, не більше, кВ	1
Межа припустимого значення розбіжності між паралельними вимірами напруги пробою трансформаторних олив, не більше, кВ	0,2
Діапазон вимірювання тангенса кута втрат трансформаторних олив, %	0,01–5
Межа припустимої похибки вимірювання тангенса кута втрат трансформаторних олив, не більше, %	0,01
Межа припустимого значення розбіжності між паралельними вимірами тангенса кута втрат трансформаторних олив, не більше, од.	0,001
Діапазон визначення вмісту механічний домішок у нафтопродуктах, %	97–100
Межа основної похибки при визначенні змісту механічний домішок у нафтопродуктах, %	0,01

Діапазон визначення вмісту води в нафтопродуктах, %	0–30
Межа основної похибки при визначенні вмісту води в нафтопродуктах, %	1
Час вимірювання, с	1–5
Маса приладу з двома датчиками, г	850

Список літератури до 5-го розділу

1. Офіційний сайт компанії ООО «РВС»: [Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://rvs-ltd.ru.

2. Офіційний сайт корпорації «himexenterprises»: [Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://himexenterprises.com.

3. Офіційний сайт ООО Група компаній «ИнтерМашСнаб» : [Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://i-m-s.su.

4. Офіційний сайт науково-виробничого об'єднання «ТЕХНОКОМ» : [Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://www.tehno.com.

5. Офіційний сайт компанії «ЛАБТЕХ» : [Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://www.labteh.com.

6. Офіційний сайт група компаній «БАРС» : [Електронний ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://www.gc-bars.ru.

7. Офіційний сайт компанії «SANSCAY LCC» : [Електронный ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://www.sanskay.ru.

8. Офіційний сайт компанії «Евролаб» : [Електронный ресурс]. Режим доступу до ресурсу : http://www.eurolab.ru.

9. Шатохина Е.В. Экспресс-анализ качества и экологической безопасности моторных топлив / Е.В. Шатохина // Химия и технология топлив и масел. – 2007 – № 3. – С. 46–48.

10. Шатохина Е.В. Устройство для экспресс-контроля качества масел / Е.В. Шатохина // Химия и технология топлив и масел. – 2007 – № 5. – С. 46–48.

Навчальне видання

ГРИГОРОВ Андрій Борисович
СІНКЕВИЧ Ірина Валеріївна
ЛАВРОВА Інна Олегівна
МАРДУПЕНКО Олексій Олександрович

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

Навчальний посібник
з дисципліни «Основи технологій переробки нафти та газу»
для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

Роботу до видання рекомендувала доц. Любавіна О.О.

Редактор Ю.І.Гуренко

План 2021 р., п. 172
Підп. до друку Формат 60 84 $^{1}/_{16}$. Папір офсетний. Riso-друк.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 8,6. Наклад. 50 прим. Зам. № . Ціна договірна

Видавничий центр НТУ "ХПІ"
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3656 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Поліграфчний центр Будинку вчених,
61002, м. Харків, вул. Раднаркомівська, 10