

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

А.И. Левашова, Е.Н. Ивашкина, С.Г. Маслов

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2012

УДК 622.75(075.8)

ББК 35.514я73

ЛЗ4

Левашова А.И.

ЛЗ4 Введение в химмотологию: учебное пособие / А.И. Левашова, Е.Н. Ивашкина, С.Г. Маслов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 120 с.

В пособии изложены теоретические разделы, касающиеся структуры химмотологической системы; даны основные понятия химмотологии, классификация двигателей внутреннего сгорания, состав, физико-химические и эксплуатационные свойства горюче-смазочных материалов. Выделены теоретические основы подготовки, хранения, эксплуатации топлив, смазочных материалов (ТСМ); отмечена зависимость между составом, качеством ТСМ и показателями надежности и эффективности работы техники.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология».

УДК 622.75(075.8)

ББК 35.514я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией углеводов и высокомолекулярных
соединений нефти ИХН СО РАН

А.К. Головки

Кандидат технических наук
главный специалист отдела концептуального проектирования
и технико-экономического анализа проектов
ОАО «ТомскНИПИнефть»

Д.С. Полубоярцев

Кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической
технологии ТПУ

Ю.Б. Швалев

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Левашова А.И, Ивашкина Е.Н., Маслов С.Г., 2012

© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХИММОТОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПРИМЕНЕНИЯ ТОПЛИВ	6
1.1. Основные понятия химмотологии	6
1.2. Химмотологическая система.....	7
1.2.1. Элементы системы.....	8
1.3. Качество	9
2. МОДЕЛЬ ХИММОТОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	15
3. КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	18
3.1. Двигатели с принудительным воспламенением (бензиновые)	19
3.2. Двигатели с самовоспламенением (дизели)	20
3.3. Двигатели с непрерывным сгоранием топлива.....	20
3.4. Газотурбинные двигатели (ГТД)	21
3.5. Основные понятия рабочих процессов в четырехтактных поршневых ДВС.....	21
4. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ	26
4.1. Классификация товарных нефтепродуктов	26
4.2. Автомобильные и авиационные бензины	27
4.3. Состав нефтяных и альтернативных топлив	28
5. КАЧЕСТВО ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	30
5.1. Изменения состава и качества топлив и смазочных материалов в условиях производства и применения	30
5.2. Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при производстве товарных продуктов	31
5.3. Регулирование состава и качества топлив и смазочных материалов при хранении и применении	33
6. ОБЪЕМНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ	39
6.1. Основные физические превращения в топливах и смазочных материалах	39
6.2. Состав и реологические свойства топлив и смазочных материалов	41
6.3. Изменение состава и свойств под воздействием температуры	44
6.3.1. Высокотемпературные превращения.....	44
6.3.2. Низкотемпературные превращения	46
6.4. Окисление нефтяных топлив и масел	49

7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ТОПЛИВ И МАСЕЛ	63
7.1. Структура и свойства поверхностей раздела фаз	63
7.2. Физические и химические процессы на границе раздела фаз	66
7.3. Трение, изнашивание и смазка твердых тел.....	67
8. ТЕМЫ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ	70
9. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПОДГОТОВКЕ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ	71
9.1. Улучшение качества топлив и смазочных материалов с помощью присадок	71
9.1.1. Основные принципы выбора присадок	71
9.1.2. Основные виды присадок.....	71
9.2. Экологические свойства топлив и смазочных материалов.....	74
9.2.1. Нефтяные и альтернативные топлива.....	74
9.2.2. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив	75
9.2.3. Пути развития альтернативных топлив	82
9.2.4. Смазочные материалы	84
9.2.5. Утилизация и регенерация смазочных материалов.....	87
9.3. Методы оценки качества топлив и смазочных материалов (метрология, стандартизация и сертификация).....	89
9.3.1. Метрология, стандартизация и сертификация топлив и смазочных материалов	89
9.3.2. Испытания топлив и смазочных материалов	91
9.4. Взаимозаменяемость отечественных и зарубежных топлив и смазочных материалов.....	96
9.4.1. Взаимозаменяемость топлив.....	96
9.5 Задачи	111
9.5.1. Расчет октанового числа бензинов.....	111
9.5.2. Расчет цетанового индекса дизельных топлив	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	118

ВВЕДЕНИЕ

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

В настоящее время развивается отдельная отрасль знаний об эксплуатационных свойствах топлив и смазочных материалов – *химмотология*. В ней тесно связаны вопросы, относящиеся к органической, физической и коллоидной химии и технологии, физике, теплотехнике, машиноведению, экономике и экологии. Значение этой области знаний для современного специалиста исключительно велико, т. к. правильное применение топлив и масел обеспечивает длительную и надежную работу машин и механизмов.

Разработка новых видов и сортов ТСМ сложна, поскольку к каждому из них предъявляется комплекс специфических требований, обусловленных особенностями рабочего процесса двигателей, условиями хранения, перекачки и т. п. Производство топлив и масел должно использовать разнообразную сырьевую базу, быть экономичным, облегчать унификацию существующего ассортимента продуктов, не вызывать усложнения конструкции машин и механизмов и при этом отвечать экологическим требованиям.

Для решения перечисленных проблем необходимо систематически и глубоко исследовать физико-химические и эксплуатационные свойства жидких топлив и масел. Особое внимание следует уделять процессам воспламенения и горения, возникновения гетерогенных систем в топливах и маслах.

Современный специалист должен уметь:

Экономически и научно-технически обосновать требования к качеству топлив и смазочных материалов.

Оптимально оценить уровень каждого из эксплуатационных свойств, т. к. использование ТСМ с необоснованным запасом качества приводит к нерациональным расходам в нефтеперерабатывающей промышленности, а потребление топлив и смазочных материалов, не отвечающих требованиям эксплуатации, – к снижению надежности двигателей, машин и механизмов.

1. ХИММОТОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПРИМЕНЕНИЯ ТОПЛИВ

1.1. Основные понятия химмотологии

Химмотология – техническая прикладная наука о свойствах, качестве и рациональном применении топлив, смазочных материалах и специальных жидкостей (ГСМ) в технике. Термин химмотология предложил К.К. Попок (1905–1977). Состоит этот термин из трех слов: «химия», «мотор» (двигатель) и «логос» – наука. С одной стороны химмотология рассматривает вопросы, связанные с эксплуатационными свойствами, качеством и рациональном использовании горюче-смазочных материалов (ГСМ). С другой стороны химмотология знакомит с общими сведениями о конструкциях и особенностях работы различных объектов применения горюче-смазочных материалов.

Теоретические и технологические основы химмотологии были заложены исследованиями, проводимыми в разных организациях под руководством И.Ф. Благовидова, Д.С. Великовского, В.Г. Виноградова, С.Э. Крейна, Б.В. Лосикова, В.К. Попок, К.С. Рамайя, Г.И. Фукса, Н.И. Черножукова и других ученых. Н.И. Черножуков, кроме того, инициировал развитие химмотологии одновременно как научного направления и учебной дисциплины.

Химмотология изучает:

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

Теоретические основы химмотологии: химия, физика, теплотехника, машиноведение, экономика, экология и другие фундаментальные науки.

Специфическими для химмотологии являются методы оценки эксплуатационных свойств ГСМ с помощью лабораторных установок, моделирующих поведение ГСМ в энергетических установках, узлах и агрегатах машин и механизмов.

Основные задачи химмотологии:

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

- разработка новых высокоэффективных образцов ГСМ, обеспечивающих улучшение технических характеристик машин и механизмов;
- обоснование организационно-технических мероприятий по сохранению качества и снижению потерь ГСМ при хранении, перекачивании и транспортировании;
- унификация, взаимозаменяемость, оптимизация ассортимента ГСМ и обоснование норм их расхода при эксплуатации, ремонте, консервации техники;
- разработка методов оценки эксплуатационных свойств и контроля качества ГСМ;
- утилизация отработанных и некондиционных ГСМ.

1.2. Химмотологическая система

Система представляет собой *комплекс* взаимосвязанных элементов, свойств, отношений, характеризующихся определенным функциональным назначением, структурой, организацией и связями с другими системами. Структура и организация системы зависят от цели функционирования. *Элемент* системы указывает на качественную определенность и относительную самостоятельность реальных объектов. *Структура* – упорядоченность элементов в системе, которая характеризует внутреннее ее устройство, состав, отношение пропорций, закон связи элементов, их взаимодействие. *Организация* отражает порядок расположения элементов в системе и процесс функционирования.

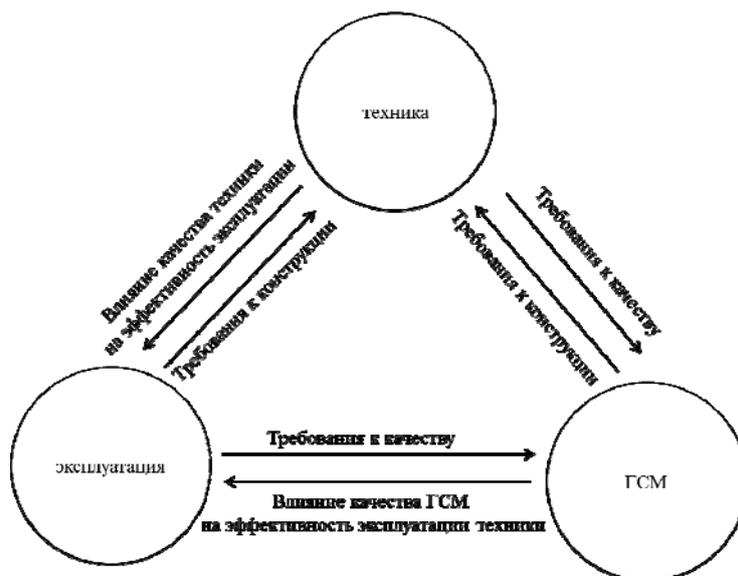


Рис. 1.1. Универсальная модель трехзвенной химмотологической системы

Система рассматривает способы и организацию работы при решении определенной проблемы или задачи. В основе системы лежит конкретный исследуемый процесс, а структура системы задает общие рамки решаемой задачи и основные ее условия.

Химмотологическая система представляет собой комплекс взаимосвязанных элементов «техника–эксплуатация–ГСМ», между которыми протекают процессы, определяющие эффективность функционирования системы.

Модель универсальной системы показана на рис. 1.1.

1.2.1. Элементы системы

Техника – это двигатели, оборудование, механизмы, технические средства хранения и транспортирования, заправки, испытаний, контроля качества и др.;

ГСМ – топлива, смазочные материалы и специальные жидкости, применяемые в процессе эксплуатации, изготовления и испытаний;

Эксплуатация – процесс систематического использования ГСМ и техники в соответствии их функционального предназначения и достижения максимальной эффективности.

Внутренние связи между элементами:

Требования техники к качеству ГСМ: соответствие уровня эксплуатационных свойств ГСМ конструкции техники, принципам ее работы и предназначению.

Требования ГСМ к конструкции техники: соответствие параметров конструкции техники уровню эксплуатационных свойств ГСМ, согласно их функциональному предназначению.

Требования эксплуатации к конструкции техники: соответствие параметров техники условиям ее эксплуатации, согласно установленным нормам и ограничениям.

Требования эксплуатации к качеству ГСМ: соответствие уровню эксплуатационных свойств ГСМ нормам и ограничениям, установленным для техники по условиям ее эксплуатации.

Влияние качества ГСМ на эффективность эксплуатации техники проявляются через параметры ее надежности и экологической безопасности техники, в соответствии с установленными эксплуатационными нормами и ограничениями.

Влияние качества техники на эффективность эксплуатации проявляются через параметры надежности и экологической безопасности техники, в соответствии с установленными эксплуатационными нормами и ограничениями.

Глобальная цель функционирования химмотологической системы состоит в обеспечении рационального применения топлива, масел, смазок и специальных жидкостей в технике. Химмотологическая система, используя методы системного анализа, позволяет решать проблемы качества ГСМ и обеспечения химмотологической надежности техники. Для этого универсальная модель системы должна быть адаптирована для решения конкретной проблемы или задачи.

1.3. Качество

Философская категория выражает объективную всеобщую характеристику предмета в совокупности всех его свойств, обуславливает его различие или общность с другими предметами.

Техническая категория охватывает только те свойства, которые связаны с возможностью удовлетворения определенных технических требований.

Технико-экономическая категория включает свойства, которые связаны с возможностью удовлетворения продукцией определенных общественных или личных потребностей в соответствии с ее назначением.

Качество ГСМ – совокупность свойств, обеспечивающих возможность выполнения техникой заданных функций в течение установленного ресурса с сохранением эксплуатационных показателей в требуемых пределах.

Термин употребляют когда:

- отождествляют качество с главным свойством;
- выражают соответствие или несоответствие качества продукции установленным требованиям;
- определяют качество через «комплекс» отдельных полезных свойств.

Свойство – объективная особенность продукции, которая может проявляться при ее создании, эксплуатации или потреблении. Свойство выражает отличительный признак качества продукции, ее особенность. Всякое свойство относительно. Оно не существует вне отношений с другими свойствами. Свойство выражает такую сторону предмета, которая обуславливает его различие или общность с другими предметами и обнаруживается в его отношении к ним. Свойства горюче-смазочных материалов и специальных жидкостей проявляются в процессах создания, производства, испытания, хранения, транспортирования и применения в технике.

Выделяют эксплуатационные и физико-химические свойства.

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

Физико-химические свойства – составная часть эксплуатационных свойств, характеризующая совокупность однородных явлений и определяемая в лабораторных условиях. Физико-химические свойства оцениваются показателями физических, химических, спектральных и других свойств, которые измеряются в стандартных условиях (плотность, вязкость, давление насыщенных паров, электродный потенциал, молекулярная масса, поверхностное натяжение, фракционный и групповой химический состав и др.). Физико-химические свойства являются простыми по отношению к эксплуатационным свойствам. Эти методы позволяют косвенно судить об эксплуатационных свойствах. Например, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, плотность топлива может использоваться для характеристики удельной энергоемкости топлива, качества прокачивания по трубопроводам, качества распыления в камере сгорания и др.

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

Внутренние факторы:

- конструкционные: принцип работы, устройство, параметры конструкции и рабочих процессов техники;

- эксплуатационные: параметры техники и условий эксплуатации;

Внешние факторы:

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

Взаимосвязь факторов, определяющих химмотологические процессы и эксплуатационные свойства ГСМ, показана рис. 1.2

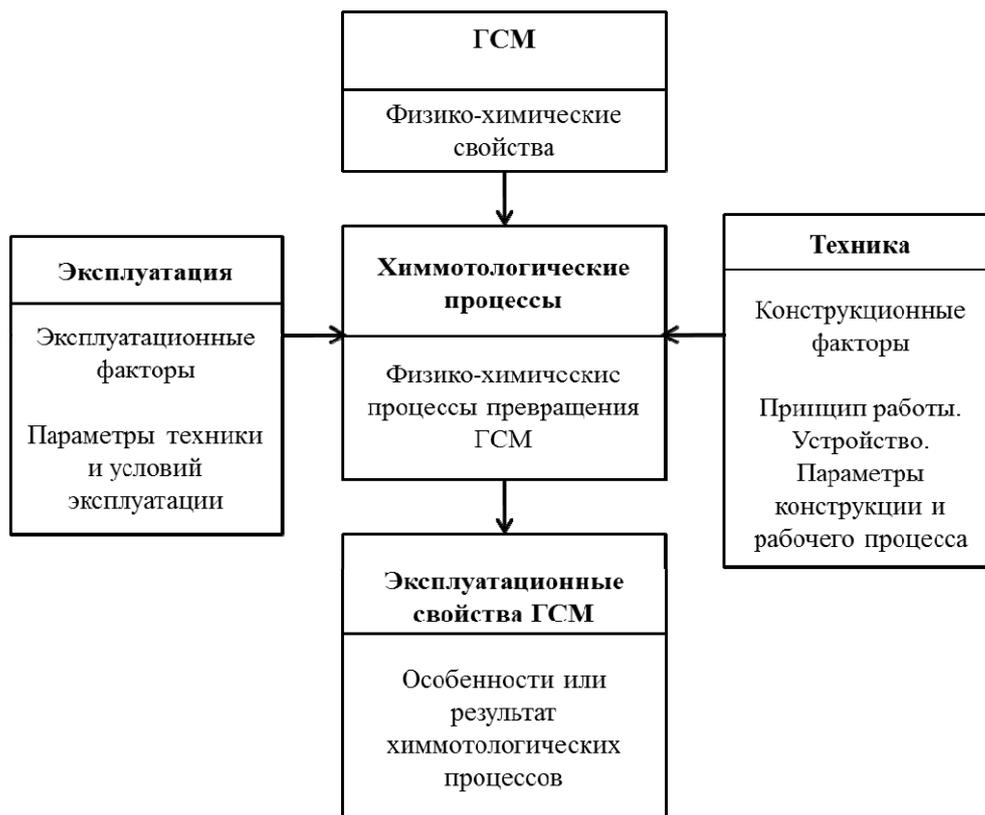


Рис. 1.2. Взаимосвязь элементов химмотологической системы в формировании эксплуатационных свойств ГСМ

Процесс (от латинского «продвижение») – последовательная смена явлений в развитии чего-нибудь, либо совокупность последовательных действий в достижении каких-либо результатов.

Разновидностью процесса является эксплуатация техники.

Фактор (от латинского «делающий», «производящий») означает причину или движущую силу процесса, определяющую его характеристики. Эксплуатационный фактор относят к процессу эксплуатации. Химмотологические процессы являются сложными и состоят из взаимосвязанных и упорядоченных по времени физических, химических и физико-химических процессов. Например, горение топлива в ДВС включает в себя процессы испарения, окисления, термического разложения углеводородов, тепло- и массопереноса. Одни и те же физико-химические превращения ГСМ могут входить в разные химмотологические процессы. Например, окисление углеводородов лежит в основе процессов воспламенения, горения, образования отложений, коррозии, изменения качества. Каждое свойство измеряют качественно абсолютными и относительными показателями качества.

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

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

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

Оценка взаимного влияния отдельных свойств на общий уровень качества – одна из наиболее сложных областей химмотологии. Часто улучшение одного свойства ухудшает другое. Например, низкокипящие компоненты в топливе улучшают пусковые свойства двигателя, но увеличивают склонность топлива к образованию паровых пробок в топливной системе; гидроочистка дизельных топлив снижает их коррозионную агрессивность, но при этом ухудшаются противоизносные и защитные свойства. В таких случаях устанавливают оптимальные соотношения между различными свойствами. При оптимизации свойств и оценке качества ГСМ используют следующие характеристики.

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

Регламентированное значение – показатель, установленный нормативной документацией.

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

Предельное значение – наибольший или наименьший регламентированный показатель.

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

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

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

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

Уровень свойств ГСМ формируют с учетом:

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

Экономический эффект от повышения качества ГСМ определяет эффективные направления дальнейшего технического прогресса как в нефтеперерабатывающей промышленности, так и в машиностроении. Использование ГСМ с необоснованным запасом качества приводит к нерациональным расходам, а с качеством, не отвечающим требованиям эксплуатации, – к снижению надежности и долговечности техники.

Химмотологическая надежность техники – способность техники сохранять работоспособное состояние и эксплуатационные показатели в установленных пределах в течение требуемого промежутка времени или наработки при эксплуатации на горюче-смазочных материалах с предельно допустимым уровнем качества. Такое определение следует из

понятия надежности техники – как способность выполнять заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели в заданных пределах в течение требуемого промежутка времени или наоборот. Химмотологическую надежность техники оценивают только в зависимости от уровня качества ГСМ и их эксплуатационных свойств. Некоторые сопоставимые понятия для техники и ГСМ приведены ниже:

Техника	ГСМ
Эксплуатация	Применение
Эффективность эксплуатации	Эффективность применения
Долговечность	Гарантийные сроки хранения
Безотказность	Гарантированное применение
Сохраняемость	Требуемый уровень эксплуатационных свойств
Контроль надежности	Контроль качества

Вопросы к разделу 1

1. Что понимают под термином химмотология?
2. Что изучает наука химмотология?
3. Основные задачи химмотологии.
4. Что понимают под химмотологической системой?
5. Какие виды материалов относятся к ГСМ?
6. Как взаимосвязано влияние качества ГСМ на эффективность эксплуатации техники и наоборот – качество техники на эффективность эксплуатации ГСМ?
7. Что понимают под термином качество ГСМ?
8. Что понимают под физико-химическими и эксплуатационными свойствами?
9. Какое понятие вложено в химмотологический процесс?
10. Перечислите, что входит в структуру химмотологической системы?
11. Что понимают под взаимосвязью элементов химмотологической системы?
12. Что означает термин показатель качества химмотологического процесса?
13. По каким критериям оценивают химмотологическую надежность техники?

2. МОДЕЛЬ ХИММОТОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Вариант модели химмотологической системы дизельной энергетической установки, используемой при обосновании требований к качеству ГСМ, показан на рис. 2.1. Химмотологическая надежность судовой (дизельной) энергетической установки (СЭУ) отображает взаимосвязь между качеством применяемых горюче-смазочных материалов и специальных жидкостей и эффективностью функционирования энергетической установки.

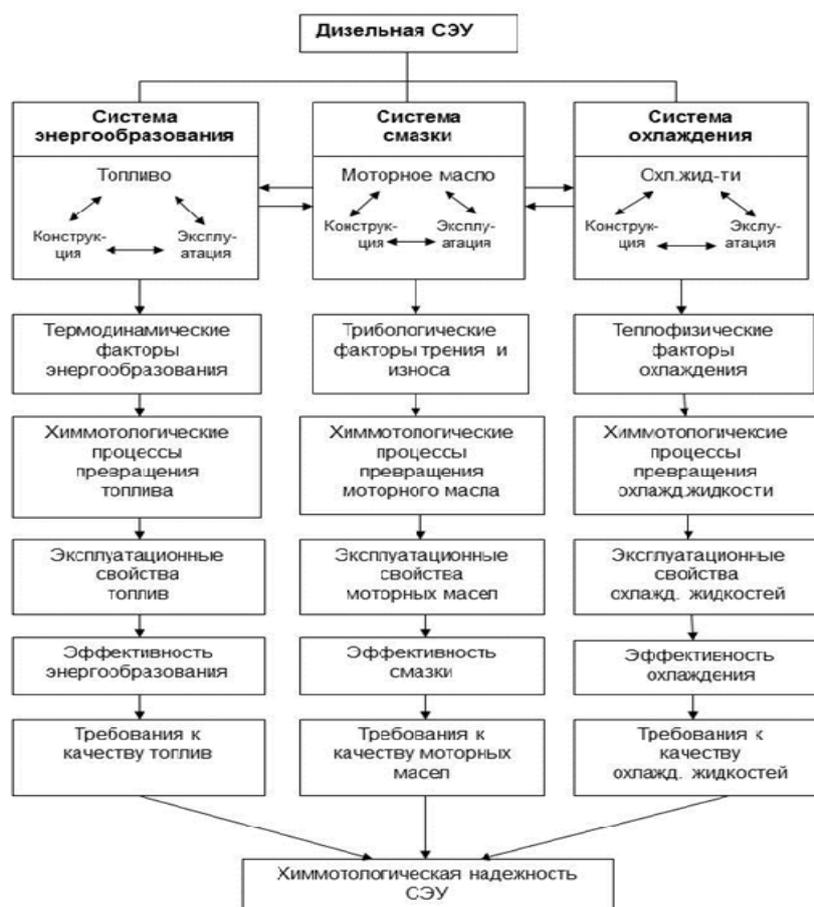


Рис. 2.1. Структурная модель химмотологической системы судовой (дизельной) энергетической установки

Модель включает топливо, моторное масло и охлаждающую жидкость как основные подсистемы, каждая из которых может быть исследована самостоятельно с позиции химмотологической надежности дизеля.

Система энергообразования характеризуется термодинамическими и рабочими процессами тепловыделения и теплопотерь, в основе которых находятся химмотологические процессы превращения топлива, опреде-

ляющие его эксплуатационные свойства. Анализ этих процессов и факторов (движущих сил) позволяет установить требование к качеству топлив.

Система смазки характеризуется трибологическими процессами трения и износа, в основе которых находятся химмотологические процессы превращения моторного масла, определяющие его эксплуатационные свойства. Требования к качеству моторного масла устанавливаются на основе изучения факторов, влияющих на эффективность смазки и химмотологическую надежность двигателя.

Система охлаждения характеризуется теплофизическими процессами, эффективность которых зависит от конструкции двигателя, свойств охлаждающей жидкости и условий эксплуатации. Требования к качеству охлаждающих жидкостей устанавливаются на основе факторов, влияющих на эффективность охлаждения двигателя.

При обосновании требований к ГСМ, определяющих химмотологическую надежность двигателя, используют принцип иерархии – расположения процессов, свойств, характеристики по степени их сложности и сопоставление показателей качества ГСМ с соответствующими показателями эффективности двигателя (СЭУ).

Уровень эксплуатационных свойств топлива для судовых энергетических установок устанавливаются на основании протекающих рабочих термодинамических и химмотологических процессов с учетом процессов топливоподготовки.

Такого рода структурные модели химмотологической системы необходимо составлять для других видов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и выявлять потребность и качество в топливах и смазочных маслах (ТСМ), особенно в современных условиях вовлечения альтернативных видов топлив. Для преодоления несоответствия между потребностями в ТСМ и возможности нефтепереработки необходимы совместные усилия, прежде всего производителей как ТСМ, так и ДВС, а также их потребителей.

Направления сбалансированного развития ТСМ и ДВС и их потребления:

- 1) увеличение ресурсов ТСМ путем:
 - углубления переработки нефти;
 - оптимизации качества ТСМ с целью расширения ресурсов и снижения их расхода при эксплуатации ДВС.
- 2) снижение расхода ТСМ в ДВС путем:
 - дизелизации автомобильного парка;
 - конструктивного усовершенствования ДВС и транспортной техники;

- экономичной эксплуатации ДВС, техники и рационального применения ТСМ.

3) применение альтернативных топлив:

- газообразных углеводородных топлив и водорода;
- топлив из углей, сланцев и других горючих ископаемых;
- кислородсодержащих топлив и их компонентов (спиртов, эфиров и др.);
- топлив растительного происхождения.

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

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

Вопросы к разделу 2

1. Какой принцип заложен в структурную модель химмотологической системы?

2. Что отображает химмотологическая надежность судовой (дизельной) энергетической установки (СЭУ), заложенная в структурную модель?

3. Какие основные направления сбалансированного развития топливно-смазочных материалов и двигателей внутреннего сгорания и их потребления осуществляются в настоящее время?

4. Чему способствует производство высококачественных топлив?

3. КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Тепловые двигатели (ТД) предназначены для преобразования тепловой энергии, выделяющейся при сгорании топлива, в механическую энергию. ТД подразделяются на двигатели с внешним сгоранием (паровые машины и турбины) и двигатели внутреннего сгорания (ДВС). Наибольшее распространение среди тепловых двигателей получили ДВС. Такие двигатели используют во всех видах транспорта: автомобильном, железнодорожном, водном, авиационном, а также в сельскохозяйственном производстве, строительстве и т. д.

ДВС подразделяются:

- 1) на двигатели с периодическим сгоранием топлива (поршневые);
- 2) двигатели с непрерывным сгоранием топлива.

Первая группа ДВС, в свою очередь, делится:

- а) на двигатели с принудительным воспламенением (бензиновые);
- б) двигатели с самовоспламенением – быстроходные и тихоходные дизели.

Поршневые ДВС состоят (рис. 3.1) из камеры сгорания 1, газораспределительных клапанов (впускных и выпускных) 5, 6 и кривошипно-шатунного механизма: цилиндра 2, поршня 3, шатуна 7, коленчатого вала 8, картера 9, маховика и т. д. Для обеспечения рабочего цикла ДВС имеют системы питания, зажигания, смазки и охлаждения.

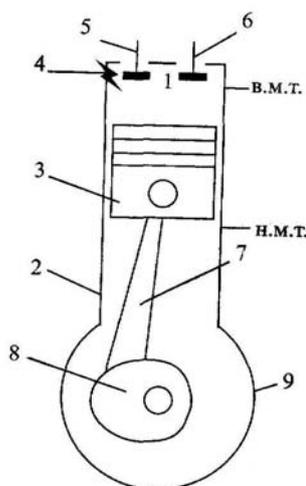


Рис. 3.1. Схема цилиндровой поршневой группы ДВС: 1-камера сгорания; 2 – цилиндр; 3 – поршень; 4 – свеча зажигания (форсунка в дизельном двигателе); 5 – впускной клапан; 6 – выпускной клапан; 7 – шатун; 8 – коленчатый вал; 9 – картер

Вторая группа ДВС подразделяется:

- а) на реактивные двигатели (ракетные и воздушно-реактивные);
- б) газовые турбины (транспортные и стационарные).

3.. Двигатели с принудительным воспламенением (бензиновые)

Воспламенение смеси топлива и воздуха в них происходит от внешнего источника – электрической свечи (свечи), а процесс смесеобразования происходит вне цилиндра в специальном устройстве – карбюраторе (либо во впускном трубопроводе или камере сгорания, куда бензин впрыскивается с помощью форсунки). Непосредственный впрыск применяется в авиационных поршневых двигателях и в некоторых зарубежных моделях ДВС. Карбюратор служит для дозирования и распыливания, частичного испарения и смешения бензина с воздухом. Полученная в карбюраторе горючая смесь (ГС) поступает в цилиндр в такте впуска. Затем ГС подвергается сжатию (до $\varepsilon = 7-9$), при этом топливо полностью испаряется, перемешивается и нагревается. В конце сжатия в камеру сгорания подается от свечи электрическая искра, от которой смесь воспламеняется и сгорает. В результате резко повышается температура и давление над поршнем. Под действием давления поршень перемещается в цилиндре (рабочий ход) и совершает полезную работу. Затем поршень выталкивает продукты сгорания в атмосферу (выпуск). Рабочие такты двигателя регулируются с помощью впускных и выпускных клапанов.

В четырехтактном двигателе рабочий такт совершается за счет энергии сгорания топлива. Остальные такты рабочего цикла совершаются за счет энергии маховика, укрепленного на коленчатом валу.

Для обеспечения равномерной работы ДВС в одном блоке располагают несколько цилиндров, поршни которых через шатуны приводят во вращение коленчатый вал. Сгорание и рабочие циклы в цилиндрах происходят поочередно, что обеспечивает стабильную и равномерную работу двигателя.

В последние годы за рубежом и в России начали выпускать новые модели легковых автомобилей, оснащенных бескарбюраторными двигателями с электронным впуском топлива (16-клапанные – их достоинство – экономичность за счет равномерного распределения впуска топлива и меньшая вероятность детонации благодаря меньшему контакту топлива с воздухом).

3.2. Двигатели с самовоспламенением (дизели)

Особенностью рабочего цикла дизельных двигателей является самовоспламенение горючей смеси без внешнего источника воспламенения. Процесс образования горючей смеси в дизелях происходит внутри цилиндра (карбюратор и свечи отсутствуют). В отличие от карбюраторного двигателя в такте впуска в цилиндр поступает не горючая смесь, а только воздух, который затем подвергается сильному сжатию ($\varepsilon = 16\text{--}20$) и нагревается до $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. В конце такта сжатия в цилиндр под большим давлением впрыскивается топливо через форсунку. При этом топливо мелко распыляется, нагревается и перемешивается с воздухом, образуя горючую смесь, которая при высокой температуре самовоспламеняется. Все остальные стадии рабочего цикла происходят также как в карбюраторном двигателе. Более высокая степень сжатия обеспечивает более высокий коэффициент полезного действия двигателя. Но высокое давление требует применения более прочных толстостенных деталей, что повышает материалоемкость (массу) дизеля.

3.3. Двигатели с непрерывным сгоранием топлива

Основной элемент их – камера сгорания постоянного объема. В нее непрерывно подается горючее и окислитель. Газовый поток продуктов сгорания за счет высокой температуры приобретает большую кинетическую энергию, которая преобразуется в так называемую реактивную силу тяги двигателя или энергию вращения ротора газовой турбины.

Реактивная сила тяги, возникающая при истечении газов из сопла, не зависит от скорости движения реактивной установки и от плотности окружающей среды, как у винтовых транспортных средств, и может обеспечивать движение летательных аппаратов в безвоздушном межпланетном пространстве. Эта особенность реактивного движения легла в основу создания ракет.

подавляющее большинство современных самолетов оборудовано воздушно-реактивными двигателями (ВРД). Обычно в ВРД между камерой сгорания и реактивным соплом устанавливают газовую турбину. Часть кинетической энергии газового потока преобразуется во вращательное движение турбины.

На одном валу с турбиной обычно устанавливают компрессор, который сжимает воздух и подает его в камеру, а также генератор, масляный и топливный насосы и т. д. После турбины продукты сгорания поступают в реактивное сопло, где основная часть кинетической энергии газов преобразуется в реактивную силу тяги.

Подобные двигатели называют турбокомпрессорными воздушно-реактивными двигателями (ТКВРД). Они широко распространены в современной авиации. ТКВРД относятся к двигателям с непрерывно-протекающим рабочим процессом. Топливо подается в камеру сгорания непрерывно, и процесс горения протекает постоянно. Внешнее зажигание необходимо только в начальный момент пуска двигателя.

Поскольку при сгорании топлива в камере развивается высокая температура (1500–1800 °С), а материалы камеры, лопаток газовой турбины и реактивного сопла не выдерживают столь высоких температур, горючие газы разбавляют вторичным воздухом непосредственно после зоны горения топлива. При смешении газового потока с вторичным воздухом температура смеси снижается до 850–900 °С. В зоне горения необходимо создавать условия для обеспечения стабильности процесса горения без срывов пламени. Скорость распространения фронта пламени составляет около 40 м/с. Для снижения скорости газозвукового потока до величины менее скорости распространения фронта пламени в камерах сгорания устанавливают различного рода завихрители, стабилизаторы, обтекатели, экраны и т. д. Эти устройства, кроме того, повышают турбулентность движения горючей смеси и тем самым увеличивает скорость ее сгорания.

3.4. Газотурбинные двигатели (ГТД)

ГТД по принципу работы почти аналогичны ТКВРД, в них отсутствует только реактивное сопло. В газотурбинных двигателях вся кинетическая энергия продуктов сгорания топлива преобразуется полностью во вращательное движение вала газовой турбины, а затем – либо в механическую, либо в электрическую энергию.

3.5. Основные понятия рабочих процессов в четырехтактных поршневых ДВС

Рабочий цикл ДВС – ряд периодически повторяющихся процессов в цилиндре двигателя, при которых химическая энергия топлива преобразуется в механическую (или в электрическую в водородном двигателе).

Такт двигателя – тепловой процесс, происходящий в цилиндре за один ход поршня.

Ход поршня (L) – расстояние между верхней мертвой точкой (ВМТ) цилиндра и нижней его мертвой точкой (НМТ).

Объем камеры сгорания (V_c) – объем пространства между днищем поршня, находящегося в ВМТ, и головкой блока цилиндров.

Рабочий объем цилиндра (V_p) – объем, занимаемый газами при перемещении цилиндра от ВМТ до НМТ.

Полный объем цилиндра ($V_{\text{п}}$) – объем цилиндра под поршнем, когда он находится в НМТ: $V_{\text{п}} = V_{\text{р}} + V_{\text{с}}$.

Литраж двигателя ($V_{\text{л}}$) – сумма рабочих объемов всех цилиндров, выраженных в литрах:

$$V_{\text{л}} = \frac{\rho D^2}{4} \cdot \frac{Ln}{10^3},$$

где D – диаметр цилиндра, см;

n – число цилиндров.

Степень сжатия двигателя (ϵ) – отношение полного объема цилиндра к объему камеры сгорания: $\epsilon = V_{\text{п}} / V_{\text{с}}$.

Частота (скорость) вращения коленчатого вала выражается числом его оборотов ($n_{\text{об}}$) в минуту.

Угол поворота коленвала (ϕ) за один полный оборот составляет $\phi = 360^\circ$.

Полный рабочий процесс в 4-тактном ДВС совершается за 2 оборота коленвала.

Коэффициент наполнения цилиндра и наддув. После такта выпуска в цилиндре остается некоторое количество отработавших газов. Поэтому количество свежей горючей смеси (или воздуха в дизелях), засасываемой в цилиндр, будет меньше $V_{\text{п}}$. Это выражается коэффициентом наполнения цилиндра, который составляет 75–90 % в зависимости от внешнего давления (в условиях высокогорья или полета самолетов). Для повышения мощности ДВС рабочая смесь (или воздух) может подаваться под давлением (двигатели с наддувом).

Соотношение воздух: топливо – важный саморегулируемый параметр в зависимости от числа оборотов коленвала, выражаемый так называемым коэффициентом избытка воздуха (β). Коэффициент β – это соотношение между фактически и теоретически необходимым для полного сгорания топлива количеством воздуха. При избытке воздуха, когда $\beta > 1$, горючая смесь называется бедной, а при его недостатке, когда $\beta < 1$, говорят о богатой смеси.

Для анализа рабочих процессов поршневых двигателей пользуются индикаторными диаграммами двух типов: свернутой диаграммой зависимости давления (P , МПа) или температуры (T) отхода поршня; развернутой диаграммой от угла поворота коленвала. Рабочий цикл четырехтактного ДВС состоит из тактов пуска, сжатия, расширения и выпуска.

Такт впуска. В ДВС с искровым зажиганием образование тепло-воздушной смеси происходит вне цилиндра двигателя: в карбюраторе или во впускной трубе в системах с впрыском топлива. При движении поршня от ВМТ к НМТ в цилиндре над поршнем создается разрежение (0,7:0,95 кг/см) и горючая смесь при открытом впускном клапане поступает в цилиндр. Когда поршень доходит до НМТ, впускной клапан закрывается. При этом температура горючей смеси вследствие передачи тепла от стенок блока цилиндров повышается до 80–130 °С.

Такт сжатия осуществляется при закрытых клапанах в движении поршня от НМТ к ВМТ. Сжатие рабочей смеси представляет собой политропический процесс, при котором пропорционально степени сжатия повышаются температура и давление в цилиндре по уравнению:

$$P_k = P_{нач} \cdot e^k; T_k = T_{нач} \cdot e^{k-1},$$

где k – показатель адиабаты ($k \sim 1,35$);

$P_{нач}$, $T_{нач}$, P_k и T_k – начальные и конечные значения давлений и температуры в цилиндре.

В таблице 3.1 приведены результаты расчета параметров сжатия при различных степенях сжатия ϵ (при $k = 1,35$; $T = 300$ К и $P = 0,09$ МПа).

Таблица 3.1

Температура и давление в конце такта сжатия в цилиндре

Степень сжатия, (ϵ)	$T_{кон}$, К	$P_{кон}$, МПа
6	562	1,01
9	647	1,75
11	694	2,29
15	774	3,48
20	856	5,14

Опережение зажигания. Двигатели с искровым зажиганием рабочей смеси развивают максимальную мощность в том случае, если поджечь смесь несколько раньше ВМТ. Угол опережения зажигания (Θ) зависит от числа оборотов коленвала ($n_{об}$), продолжительности горения рабочей смеси и свойств топлива. С повышением $n_{об}$ оптимальное значение Θ увеличивается. Это обусловлено тем, что скорость сгорания рабочей смеси медленнее по сравнению с числом оборотов $n_{об}$.

Процесс горения. На рис. 3.2 приведена развернутая индикаторная диаграмма процесса нормального (*a*) и детонационного горения (*б*) рабочей смеси. Сплошная линия (1) характеризует изменение давления в цилиндре работающего двигателя, а линия сжатия (2) описывает изменение давления при отсутствии процесса горения.

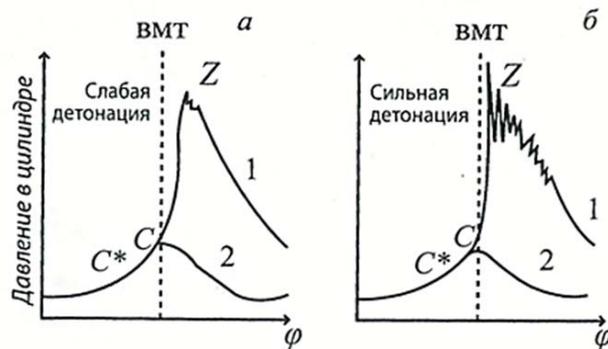


Рис. 3.2. Типичные индикаторные диаграммы двигателя с искровым зажиганием при работе с детонацией: 1 – линия сгорания; 2 – линия расширения без сгорания

После воспламенения образуется поверхность (фронт) пламени, который распространяется с некоторой скоростью от источника воспламенения по камере сгорания. При этом давление в цилиндре поднимается, достигая максимума в точке Z . Скорость распространения пламени зависит от целого ряда причин: коэффициента избытка воздуха α , от давления и температуры в точке Z , от числа оборотов коленчатого вала, от качества (теплоты сгорания) топлива, и др. При нормальном сгорании топлива скорость распространения фронта пламени не превышает 40–45 м/с. При некоторых условиях нормальное сгорание может нарушиться и перейти в детонационное, когда скорость распространения фронта пламени скачкообразно нарастает, достигая 1500–2500 м/с (см. рис. 3.2 б), при этом давление также нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну, распространяющуюся со сверхзвуковой скоростью. При детонационном режиме сгорания топлива двигатель перегревается, увеличивается дымность отработавших газов, появляются повышенные износы цилиндра-поршневой группы. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях.

Вопросы к разделу 3

1. По какому принципу классифицируются двигатели внутреннего сгорания (ДВС)?
2. Чем отличаются двигатели с периодическим сгоранием от двигателей с непрерывным сгоранием топлива?
3. Какие двигатели внутреннего сгорания относятся к двигателям с принудительным воспламенением?
4. Какие типы ДВС относятся к двигателям с самовоспламенением?

5. По каким показателям топливо для воздушно-реактивных двигателей (ВРД) отличается от автомобильного топлива?
6. Как называется вид двигателя, работающего с непрерывным сгоранием топлива?
7. Какую аналогию можно провести между турбокомпрессорными воздушно-реактивными двигателями (ТКВРД) и газотурбинными двигателями (ГТД) и в чем их отличия?
8. Что такое рабочий цикл ДВС?
9. Как рассчитать литраж двигателя?
10. Что понимают под коэффициентом наполнения цилиндра и наддувом?
11. Какую роль играет коэффициент избытка воздуха при сгорании топлива?
12. Что означает термин опережения зажигания?
13. Чем отличается процесс детонационного горения топлива от нормального?
14. От каких факторов зависит скорость распространения пламени?
15. Чем опасен детонационный режим сгорания топлива?
16. Почему режим детонационного сгорания топлива в авиационных двигателях опаснее, чем в автомобильных двигателях?

4. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

4.1. Классификация товарных нефтепродуктов

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

В соответствии с этим различают следующие нефтепродукты:

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

- **Энергетические топлива** (газотурбинные, котельные).

- **Нефтяные масла** бывают смазочные (СМ) и несмазочные. Различают следующие подгруппы СМ: моторные для поршневых и реактивных двигателей; трансмиссионные и осевые для смазки автомобилей и тракторных зубчатых передач различного типа и т. п.; промышленные масла для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования (по значению вязкости их подразделяют на легкие, средние и тяжелые); энергетические масла (турбинные, компрессионные и цилиндрические) – для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара, воздуха. Несмазочные (специальные масла) предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, пароструйных насосах и гидравлических устройствах, трансформаторах, конденсаторах и т. п.

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

- **Нефтехимическое сырье.** К этой группе можно отнести: ароматические углеводороды (БТК, нафталин и др.); сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).

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

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

4.2. Автомобильные и авиационные бензины

Детонационная стойкость (ДС) является основным показателем качества авиационных бензинов и АБ; она характеризует способность бензина сгорать в ДВС с воспламенением от искры без детонации. Для бездетонационного горения наиболее благоприятны такие значения параметров, которые обеспечивают минимальное время сгорания, низкие температуры и наилучшие условия гомогенизации рабочей смеси в камере сгорания. Из этого принципа следует, что при конструировании бензиновых двигателей необходимо стремиться к уменьшению диаметра цилиндров, увеличение их числа и числа оборотов коленчатого вала, обеспечению интенсивного теплообмена. С повышением степени сжатия уменьшается время сгорания рабочей смеси, но с другой стороны, в результате повышения температуры в камере сгорания возрастает вероятность возникновения детонации (возможно неконтролируемое самовоспламенение топлива). Вероятность возникновения детонации при работе на определенном двигателе существенно зависит от химического состава применяемого автомобильного бензина (АБ). Наиболее стойки к детонации ароматические и изопарафиновые углеводороды и склонны к ней нормальные парафиновые углеводороды бензина. Оценка ДС бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия (УИТ-65). В качестве эталонных углеводородов приняты изооктан (2,2,4-триметилпентан) и *n*-гептан, а за меру ДС – октановое число (ОЧ). ОЧ изооктана – 100, а гептана – нуль. Определение ОЧ на установке УИТ-65 ведут при двух режимах: частота вращения коленчатого вала 900 об/мин (моторный метод) и при 600 об/мин (исследовательский метод). ОЧ бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют чувствительностью. Чувствительность зависит от химического состава бензина, например, наибольшая у алкенов (пропилен: ОЧММ – 84.9, ОЧИМ – 101.4, чувствительность – 16.5), несколько меньше у аренов (толуол: 102.1, 115, 12.9 соответственно), затем идут нафтены и самая низкая чувствительность у алканов (этан: 104, 107.1, 3.1 соответственно), газовый бензин (33–103 °С – 86, 89, 3 соответственно).

Оценку ДС *авиационных* бензинов проводят на бедной и богатой смесях в условиях наддува. Детонационную стойкость обозначают дробью: числитель ОЧИМ на бедной смеси, а знаменатель – сортность на

богатой смеси в условиях наддува. *Сортностью авиабензина* называют возможное увеличение мощности двигателя (выраженное в процентах) при работе на испытуемом топливе за счет увеличения наддува по сравнению с мощностью, получаемой на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100 единиц.

4.3. Состав нефтяных и альтернативных топлив

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

Фракционный и компонентный состав топлив. Все товарные топлива получают компаундированием фракций первичных и вторичных процессов (таблице 4.1).

Таблица 4.1

Фракционный и компонентный состав основных видов топлив

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

Групповой химический состав топлив. В состав топлив входят углеводороды и неуглеводородные (гетероатомные) соединения различных классов, в основном определяющие физические, физико-химические и эксплуатационные свойства товарных продуктов (см. табл. 4.2).

Таблица 4.2

Групповой химический состав основных видов топлив

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

Вопросы к разделу 4

1. В чем сущность классификации товарных нефтепродуктов по их назначению?
2. Что понимают под детонационной стойкостью бензинов?
3. Какие условия считаются благоприятными для сгорания бензинов в двигателе без детонации?
4. Как зависит степень детонации от группового углеводородного состава бензинов?
5. Какие углеводороды наиболее устойчивы к детонации?
6. Какими методами определяют октановое число бензинов?
7. По каким показателям оценивают качество авиационных бензинов?
8. Что понимают под сортностью авиабензина?
9. Что понимают под фракционным и компонентным составом топлив?
10. Что такое групповой химический состав топлив?
11. В чем заключается сущность процесса компаундирования и его цели?
12. Чем отличаются нефтяные и альтернативные топлива?

5. КАЧЕСТВО ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

5.1. Изменения состава и качества топлив и смазочных материалов в условиях производства и применения

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

1) физические: испарение легких фракций, загрязнение механическими примесями, поглощение влаги, кристаллизация (в т. ч. алканов топлива и твердых углеводородов масла), смешение с другими нефтепродуктами и др.;

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

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

Испарение легких фракций. Общие потери топлив от испарения – около 10 %. Испарение бензинов приводит к уменьшению октанового числа, ухудшению пусковых свойств и приемистости двигателя. Кроме того, увеличивается нагарообразующая способность топлива, увеличивается износ деталей цилиндро-поршневой группы двигателя (смыв масляной пленки с внутренней поверхности цилиндра и поршня). Скорость испарения дизельных топлив в цилиндрах двигателя составляет 0,001–0,004 с (в 10–15 раз быстрее, чем в бензиновом двигателе).

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

Обводнение топлив и масел (поглощение влаги из атмосферы, конденсация воды из отработанных газов двигателя) ухудшает объемные и поверхностные свойства, в частности, низкотемпературные свойства

топлив и масел, усиливает электрохимическую коррозию и износ деталей топливно-масляных систем.

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

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

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

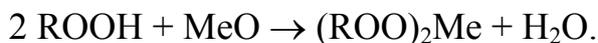
Карбоновые кислоты Низкомолекулярные кислоты координируют металлы по химическому механизму

- электрохимическая коррозия с образованием оксида:



Или взаимодействие металла, например, двухвалентного гидропероксидами: $\text{ROOH} + \text{Me} \rightarrow \text{MeO} + \text{ROH}$;

- взаимодействие оксида металла с карбоновыми кислотами:



Вода (в свободном или эмульсионном состоянии) ухудшает прокачиваемость, фильтруемость при низких температурах и т. п.; ухудшает антикоррозионные свойства масел, вызывает разжижение смазок, гидролиз присадок.

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

Одной из наиболее важных задач химмотологии является обоснование оптимальных технических требований к качеству Т и СМ и повышение эффективности их применения на основе анализа опыта эксплуатации техники. Такие требования включают нормы на физико-химические, эксплуатационные свойств Т и СМ с учетом их себестоимости, экологичности и технологичности получения. Поэтому химмотология начинается на предприятии по производству Т и СМ, где формируются их свойства, а далее – она имеет дело с изменениями этих свойств в условиях транспортирования, хранения и применения товарных продуктов. В табл. 5.1 даны технологические процессы регулирования (оптимизации) состава и свойств технологическими методами.

Таблица 5.1

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

Продукт	Процесс	Изменение состава	Изменение свойств
Бензин	Каталитический риформинг	Превращение циклоалканов в арены	Повышение детонационной стойкости (ОЧ), улучшение экологических свойств, повышение химической стабильности при хранении и применении бензинов
	Изомеризация	Получение изоалканов из n-алканов C ₄ C ₆	
	Алкилирование	Получение изоалканового компонента алкилированием изобутана олефинами	
	Компаундирование, добавление присадок	Введение высокооктановых добавок (аренов, МТБЭ и др.), присадок	
Реактивные топлива	Гидроочистка	Удаление меркаптанов, смолистых гетеросоединений	Повышение термической стабильности, снижение коррозионной агрессивности
	Гидрирование	Снижение содержания аренов, удаление меркаптанов, смолистых, гетероатомных соединений	Повышение теплоты сгорания, термической стабильности, снижение коррозионной агрессивности
	Добавление присадок	Введение антиокислительных, противоизносных, противоводокристаллизующих присадок	Повышение химической стабильности, электропроводимости, улучшение противоизносных свойств, предотвращение образования кристаллов льда
Дизельное топливо	Гидроочистка	Удаление меркаптанов, смолистых, гетероатомных соединений	Повышение термической стабильности, снижение коррозионной агрессивности, улучшение экологических свойств
	Каталитическая депарафинизация	Удаление n-алканов	Улучшение низкотемпературных свойств
	Добавление присадок	Введение депрессорных присадок	Улучшение низкотемпературных, противоизносных свойств

Окончание таблицы 5.1.

Смазочные масла	Деасфальтизация гудрона	Удаление САВ из гудрона	Повышение термической стабильности
	Селективная очистка дистиллятных и остаточных масляных фракций	Удаление полициклических аренов с короткими боковыми цепями, САВ	Улучшение вязкостно-температурных свойств (повышение ИВ)
	Депарафинизация	Удаление твердых углеводородов	Улучшение низкотемпературных свойств (снижение температуры застывания)
	Гидроочистка	Удаление продуктов окисления, гетероатомных соединений	Повышение термической стабильности масел
	Гирокрекинг	Удаление гетероатомных соединений, расщепление и гидрирование осколков молекул и аренов, снижение молекулярной массы, плотности, вязкости	Получение масел с высокими термической стабильностью, низкозастывающими свойствами, высоким ИВ
	Гидродепарафинизация	Изомеризация, крекинг n-алканов	Получение масел с улучшенными низкотемпературными свойствами
	Гидроизомеризация	Изомеризация n-алканов, радикалов линейного строения в молекулах аренов	Улучшение низкотемпературных свойств
	Добавление присадок	Введение депрессорных, антиокислительных, противоизносных, антикоррозионных и других присадок	Улучшение низкотемпературных свойств, химической стабильности, смазочных, защитных и др. свойств
Товарные топлива, базовые масла	Компаундирование	Оптимизация группового химического состава	Оптимизация физико-химических, эксплуатационных свойств

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где r – средний радиус частиц;

η – динамическая вязкость жидкой фазы;

$(\rho_1 - \rho_0)$ – разница плотностей частицы и жидкой фазы;

g – ускорение свободного падения.

Формула применима для частиц размером 0,1–100 мкм, т. е. в наиболее типичном для топлив и масел диапазоне (наличие ПАВ, пузырьков воздуха, форма частиц влияют на скорость осаждения). Из мазутов и масел можно удалить лишь частицы размером не менее 50–100 мкм.

Увеличение скорости отстаивания возможно путем повышения температуры и применения коагулирующих присадок. Оптимальная температура отстаивания топлив 40–70 °С, мазутов и масел – в диапазоне 70–90 °С. В качестве ПАВ (0,005 %) используются неорганические электролиты (кальцинированная сода, Na_2SiO_2 , Na_3PO_4 и др.), органические электролиты (ионогенные ПАВ) или неэлектролиты (неионогенные ПАВ типа 2-бензтиазола, октадециламида γ -оксимасляной кислоты, для масел – алкил и алкиларилсульфонаты типа алкилбензол- и алкилтолуолсульфоната), гидрофильные высокомолекулярные соединения и поверхностно-активные коллоиды. По коагулирующей способности поверхностно-активные вещества могут быть расположены в следующий ряд: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SiO}_2$.

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

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

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

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

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

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

$$\Delta P = CR,$$

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

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

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

где $R_{\text{ф}}$ – сопротивление фильтрующей перегородки;

x – объемная концентрация осадка в фильтрате: $x = V_{\text{ос}} / V$.

Для отделения (сепарации) воды из топлив и масел используют коагулирующую и лиофобную (водоотталкивающую) перегородки. Сепарация происходит в результате контакта капли воды с поверхностью перегородки, вытеснения топлива или масла, адгезии воды на поверхно-

сти перегородки, коалесценции капель, отделении нескоагулированных капель воды в отстойник.

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

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

$$\nu_c = [v_1 G_1 + v_2 G_2 - K(v_1 - v_2)] / 100, v_1 > v_2,$$

где ν_c – вязкость смеси; v_1, G_1 – вязкость и содержание в смеси (%) компонента А; v_2, G_2 – вязкость и содержание в смеси (%) компонента Б.

Коэффициент K находят по графику (рис. 5.1) или из табл. 5.2.

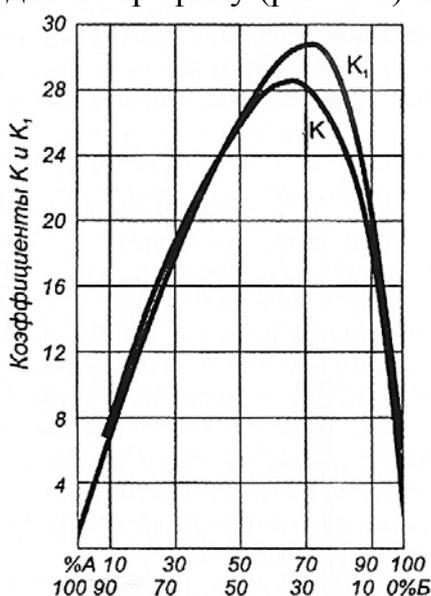


Рис. 5.1. Влияние состава смеси нефтепродуктов А и Б на величину коэффициентов K и K_1

Таблица 5.2

Выбор коэффициентов K

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

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

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

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

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

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

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

$$\Pi = a_0 + a_1 \tau + a_2 \tau^2 + \dots + a_n \tau^n,$$

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

Величина показателя качества Π легко рассчитывается, если известны коэффициенты регрессии, графическим, точечным способом, линейным программированием и др. Наиболее распространен метод наименьших квадратов. Например, скорость накопления смол ($\Pi_{см}$) во времени при хранении реактивных топлив типа ТС-1, РТ, Jet A-1 характеризуются общей формулой:

$$\Pi = a_0 - a_1 \tau - a_2 \tau^2 - \dots - a_n \tau^n,$$

где τ – время хранения, годы.

Например, для топлива ТС-1 при хранении в средней климатической зоне России $a_0 = 1, a_1 = 0,045, a_2 = 0,009, a_3 = 0,0004$.

Метод моделирования предусматривает проведение экспериментальной работы с интенсификацией процесса хранения или применения

повышенной температуры, концентрации кислорода, катализа и других факторов.

Так, например, моделирование процесса окисления с форсированием температуры дает возможность прогнозировать изменение показателей качества, связанных окислительными превращениями углеводородов и неуглеводородных соединений топлив и масел. Скорость (W) накопления продуктов (смола, осадков, кислот) во времени (Φ) при температуре (T) выражается формулами:

$$W = Ae^{-E/RT}; dc/d\tau = kc_0 \text{ или } c = c_0 e^{k\Phi} \text{ откуда } k = (1/c) \ln(c_\tau/c_0),$$

где c_0 – начальная концентрация продуктов окисления.

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

Вопросы к разделу 5

1. Какие способы и приемы используются для регулирования качества топлив и смазочных материалов?
2. Какие изменения происходят в Т и СМ при их производстве и эксплуатации?
3. Какие основные процессы и методы используются для регулирования состава и качества ТСМ при производстве товарных продуктов?
4. Какие изменения происходят с составом и качеством топлив и смазочных материалов при хранении и применении?
5. В чем заключается физико-химическая сущность процесса отстаивания?
6. Каковы физико-химические особенности и механизм процесса фильтрации топлив и масел?
7. В чем заключается сущность процесса сепарации?
8. Как восстановить качество некондиционных топлив и масел?
9. Как прогнозировать направление и глубину изменения состава и свойств топлив и смазочных материалов?

6. ОБЪЕМНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

6.1. Основные физические превращения в топливах и смазочных материалах

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

Процессу горения предшествует испарение, образование топливно-воздушной смеси (ТВС) и воспламенение топлива. Процесс испарения происходит с поверхности капель распыленного горючего. В камере сгорания пары горючего на поверхности капли быстро достигают состояния насыщения и затем путем конвективной диффузии распространяется в окружающую среду. Конвективный массообмен описывается уравнением Фика с дополнительным членом:

$$i = D_v \text{grad} C + WC,$$

где i – удельный поток пара горючего; D_v – коэффициент диффузии пара; C – массовая концентрация пара; W – скорость движения среды.

Скорость испарения топлива (dm/dt) зависит от разности парциальных давлений паров топлива у поверхности испарения (P_s) и в окружающей среде (P_o), а также от площади поверхности испарения (S):

$$dm = \beta S (P_s - P_o) dt,$$

где m – масса пара; β – коэффициент диффузии; t – время.

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

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

где A , B – постоянные коэффициенты.

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

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

где K – постоянный коэффициент.

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

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

В настоящее время используются два способа получения бензиновоздушной смеси: карбюраторный (используется бензин с высокой испаряемостью) и непосредственный впрыск через форсунки (равномерное распределение бензина по цилиндрам, поэтому можно использовать бензины с к.к. до 215 °С, ГОСТ Р 51105-97). Пусковые свойства бензинов от содержания в них легких фракций и оцениваются по давлению насыщенных паров и температуре перегонки 10 % или объему легких фракций, выкипающих до 70 °С. Пусковые свойства бензинов ухудшаются с уменьшением $P_{\text{нас. пар}}$ и при $P = 34$ кПа концентрация паров бензина в рабочей зоне настолько мала, что запуск двигателя становится невозможным. Минимальное давление насыщенных паров изменяется от 35 (класс 1) до 80 (класс 5), а максимальное – от 70 (класс 1) до 100 кПа (класс 5).

Испаряемость реактивных топлив определяется температурой начала кипения, которая должна быть не выше 150 °С (ТС-1, Т-1), не ниже (°С): 135 (РТ), 165 (Т-8В) и 195 (Т-6). Испаряемость топлив ограничивают, поскольку они предназначены для заправки сверхзвуковых самолетов, до 100–120 °С в топливных баках и до 150–250 °С в топливных насосах и форсунках.

Необходимо помнить, что высокая испаряемость топлив приводит к его потерям. Нормы естественной убыли нефти и нефтепродуктов различны при хранении. Максимальная величина потерь у бензинов, потери реактивных топлив 2–5 раз, дизельных топлив – в 20–30 раз меньше и эти нормы зависят от климатических условий, от конструкции резервуаров при хранении.

Испаряемость смазочных масел. Испарению подвержены легкие фракции 200–350 °С. При этом ухудшаются эксплуатационные показатели: вязкостно-температурные свойства, повышается температура застывания, снижается химическая и термоокислительная стабильность. Установлены нормы на испаряемость (метод NOAK DIN 51581) – не более 13 % (Европа), не более 20 % (США). Российское базовое масло И-20А характеризуется испаряемостью 18–28 % или 0,2–0,6 % от расхода топлива. Для достижения требований Еуро III необходимо, чтобы двигатель имел расход масла на угар не более 0,05–0,1 % от расхода топлива.

6.2. Состав и реологические свойства топлив и смазочных материалов

Реологические свойства зависят от состава и характера коллоидно-химических свойств топлив и смазочных материалов как при производстве, так и применении (особенно в остаточных топливах, смазочных маслах).

Вязкость топлив (кинематическая, мм²/с; динамическая, МПа с; °ВУ – остаточные топлива). Кинематическая вязкость массовых видов товарных продуктов, кроме бензинов, нормируется стандартами в следующих пределах (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Кинематическая вязкость товарных продуктов

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

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

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

Кроме внешних факторов (температура, давление), вязкость зависит от объема, строения молекул масла и взаимодействия между собой и с другими компонентами. Этим масляные фракции отличаются от низших углеводородов (пентана, гептана и др.), вязкость которых возрастает с увеличением молекулярной массы по линейному закону. В маслах большую роль играют межмолекулярные взаимодействия, особенно при температурах ниже +50 °С. При высоких температурах (+200...+250 °С) зависимость вязкости от температуры у смазочных масел аналогична низшим углеводородам. Например, n-алканы в маслах взаимно ориентируются, их молекулы располагаются параллельно друг другу (жидкие кристаллы). Они могут быть зародышами трехмерных кристаллов. При

дальнейшем понижении температуры концентрация дисперсной фазы увеличивается, формируется дисперсная структура. При течении масла связи между частицами, как правило, нарушаются, и вязкость масла понижается. Подобные жидкости не подчиняются уравнению Ньютона (независимость вязкости от градиента скорости). Если вязкость зависит от скорости течения, то она называется аномальной. Это свойственно так называемым неньютоновским жидкостям.

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

Улучшение коллоидно-химических свойств масел достигается очисткой масляных фракций от твердых углеводородов, полициклических аренов с короткими боковыми радикалами и гетероатомных соединений.

Вязкостно-температурные свойства масел наряду с вязкостью имеют значение, т. к. определяют рабочий интервал температур применения масла. Чем больше пологость вязкостно-температурной кривой, тем больше ИВ и лучше качество масла (рис. 6.1, 6.2). Величина индекса вязкости ИВ определяется коллоидно-химическими свойствами масла и зависит от молекулярной массы, химического строения, соотношения и концентрации в масле углеводородов различных классов.



Рис. 6.1. Влияние молекулярной массы углеводородов масла на вязкостно-температурные свойства (величину ИВ): 1- изоалканы; 2 – алкилзамещенные моноциклические арены и циклоалканы

Максимальной величиной ИВ характеризуются n-алканы (ИВ более 200), меньшей величиной – изоалканы, причем величина ИВ уменьшается с увеличением степени разветвленности углеводородной цепи. ИВ циклоалканов и аренов возрастает с увеличением отношения числа атомов углерода в алкильных цепях к числу атомов углерода в циклической части молекулы (рис. 6.2). Величины ИВ и вязкости смесей углеводородов не подчиняются правилу аддитивности (используют эмпирические формулы или номограммы). Регулирование коллоидно-



Рис. 6.2. Влияние содержания углеводородных атомов в кольцах углеводородов масла на вязкостно-температурные свойства (величину ИВ) масла: 1 – алкилпроизводные аренов; 2 – алкилпроизводные циклогексанов

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

6.3. Изменение состава и свойств под воздействием температуры

6.3.1. Высокотемпературные превращения

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

Термоокислительная, или термическая, стабильность топлив – это способность топлив сохранять или изменять в допустимых пределах

эксплуатационные свойства (прокачиваемость и др.) при воздействии повышенных температур (110–350 °С) в течение длительного времени.

Термоокислительную стабильность *реактивных топлив* оценивают в *статических и динамических условиях*. В *статических условиях* критериями стабильности являются: масса осадка, содержание растворимых, нерастворимых и фактических смол, образующихся в топливе при испытании в аппарате ТСРТ-2 (температура 150 °С в течение 5 ч). В *динамических условиях* на установке ДТС-1 о стабильности судят по перепаду давления на фильтре и отложениям на трубке подогревателя после прокачки топлива (при температуре 150–180 °С в течение 5 ч).

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

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

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

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

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

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

Влияние концентрации кислорода и углеводородов. Зависимость скорости окисления от концентрации реагентов подчиняется закону действующих масс и законам кинетики химических реакций. Скорость простых гомогенных реакций (W) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Скорость окисления определяется концентрацией оксидных радикалов. При малых концентрациях кислорода в масле реакция перекисных радикалов $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ протекает медленнее, чем остальные стадии окисления углеводородов. Полимеризация непредельных соединений и образование смол и осадков

может протекать и без доступа кислорода за счет термического воздействия.

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

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

6.3.2. Низкотемпературные превращения

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

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

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

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

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

лярной массой зависит от химического строения молекулы. Наиболее высокие температуры кристаллизации имеют углеводороды с симметричной структурой молекул (табл. 6.2), а также н-алканы и углеводороды с длинной неразветвленной алкановой цепью.

Таблица 6.2

Зависимость температуры кристаллизации углеводородов от симметричности структуры молекул

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

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

Образование в топливе кристаллов льда. Углеводороды топлив обладают гигроскопичностью, т. е. способностью при плюсовых температурах поглощать воду, а при понижении температуры и влажности окружающего воздуха выделять ее избыток. Молекулы воды в топливе в растворенном состоянии не ассоциированы; при выпадении из топлива они образуют жидкие ассоциаты (эмульсию) за счет водородных связей, а при минусовых температуре – кристаллы льда (табл. 6. 3).

Таблица 6.3

Гигроскопичность топлив (% мас.) при различных температурах

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

При понижении температуры топлива с 30 до минус 30 °С растворимость в нем воды уменьшается в 4–6 раз. Например, масса топлива в

баках современных самолетов достигает 100 т. Легко подсчитать, что при охлаждении топлива с 20 до минус 10 °С (табл. 6.3) из него выделяется 0,009 % влаги и образуется до 9 кг кристаллов льда. Поскольку размер кристаллов льда 4–40 мкм, а диаметр пор фильтров 5–10 мкм, то происходит закупорка фильтров, нарушается подача топлива в двигатель и возникает аварийная ситуация.

Наиболее эффективным физико-химическим методом является введение в топливо специальных присадок – противоводокристаллизующих жидкостей (ПВКЖ) в концентрации 0,1–0,3 % об. (этилцеллозольв – жидкость И) метилцеллозольв (моноэтиловы и монометиловы эфиры этиленгликолей: R–O–CH₂–CH₂–OH, где R = C₂H₅ и др.)

Образование в топливе кристаллов высокоплавких алкановых углеводородов резко ухудшает прокачиваемость топлив. Бензины и реактивные топлива имеют низкие температуры кристаллизации (минус): –50 (Т-8В), –55 (РТ), –60 (ТС-1, Т-6), до –70 °С и ниже бензины, т. к. те и другие содержат небольшое количество высокоплавких углеводородов (не более 5–7 % n-алканов). Летнее дизельное топливо имеет температуры: помутнения минус 5, застывания минус 15 °С. В ДТ содержится 10–20 % n-алканов с длиной углеводородной цепи C₆–C₂₇ (Л) и C₆C₁₉ (З). Добавка в топливо 10 % фракции n-алканов C₂₀–C₂₅ повышает температуру помутнения с минус 35 до минус 15 °С. Сравнительные свойства углеводородов, входящих в ДТ приведены в таблице 6.4.

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

Таблица 6.4

Температура кристаллизации алканов C₁₀–C₁₆

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

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

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

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

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

6.4. Окисление нефтяных топлив и масел

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

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

ет β -углеродный атом. При окислении циклано-ароматических углеводородов без боковых цепей кислород взаимодействует с атомом углерода цикланового кольца в α -положении. В случае окисления аренов с атомами углерода бензольного кольца кислород взаимодействует слабо, хотя ароматическое ядро активизирует процесс окисления. Арены с боковыми цепями окисляются быстрее других углеводородов, за исключением ненасыщенных соединений. Первоначально окисление происходит у α -углеродного атома боковой цепи. Олефины окисляются легко даже при низкой температуре, кислород взаимодействует без разрыва двойной связи с соседним атомом углерода. Устойчивость против окисления у углеводородов близкой молекулярной массы в жидкой фазе изменяется в ряду: арены без боковых цепей \succ n -алканы \succ соединения с циклоалкановыми и ароматическими кольцами \succ алкилароматические соединения \succ олефины \succ диолефины. При окислении в жидкой фазе алканов и циклоалканов в основном образуются спирты, кислоты, оксикислоты и карбонильные соединения. Продукты полимеризации и конденсации образуются в небольшом количестве при длительном окислении циклоалканов. При окислении аренов с короткими боковыми цепями – продукты уплотнения (смолы и др. высокомолекулярные соединения). С увеличением длины боковых цепей наряду со смолами образуются и кислородсодержащие продукты. При совместном присутствии углеводородов различных классов малостабильные углеводороды, легко вступая в окислительные реакции, инициируют окисление и более стабильных углеводородов.

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

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

Металлы, особенно свинец и медь, катализируют окисление масла. Окисление углеводородов нефтяных топлив и масел является начальной стадией сложного процесса образования первичных продуктов окисления (RO_2^{\cdot} , $ROOH$), завершающегося для топлив – воспламенением и горением, для масел – образованием продуктов глубокого окисления, полимеризации, поликонденсации, дегидрирования, термического разложения наиболее стабильных компонентов. Конечные продукты окисления топлив – CO_2 , H_2O , SO_2 и др., масел – смолы, осадки, лаки, нагары. Общая схема окислительных превращений топлив и масел приведена на рис. 6.3.

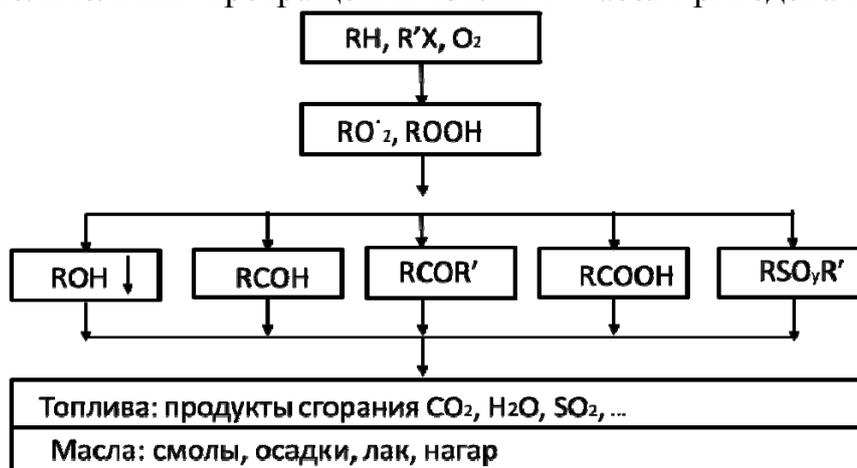


Рис. 6.3. Общая схема превращения топлив и масел

Содержание смол при длительном хранении топлив достигает 15–20 % отн. от общего количества продуктов окисления 0,1–0,2 % мас. Масса нагара находится в зависимости, близкой к линейной от концентрации в топливе фактических смол: $M \sim K \cdot C$, где K – масса нагара, г; C – концентрация фактических смол, мг/100 мл; K – 0,3–0,7.

Максимально допустимое содержание фактических смол в топливах ограничивают следующими величинами (см. табл. 6.5).

Таблица 6.5

Содержание фактических смол в топливах

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

Для тяжелых топлив (остаточных и смесей остаточных с дистиллятами) ограничивают величину коксуемости следующими величинами (табл. 6.6).

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

Таблица 6.6

Ограничение по коксуемости тяжелых топлив

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

*) Коксуемость 10%-го остатка

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

$$dN/dt = Ae^{-U/RT} + f(\Phi),$$

где U – энергия активации процессов полимеризации, поликонденсации, коагуляции.

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

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

С повышением температуры топлива концентрация и диаметр коллоидных частиц увеличивается. Количество осадков в топливах зависит от температуры, контакта с кислородом воздуха и металлическими поверхностями, фракционного и химического состава топлива. Размер частиц осадка изменяется в пределах от 5–15 (при 100–150 °С) до 50–150 мкм (200–250 °С). Каталитическое влияние металлов на количество образующихся осадков изменяется в ряду:

Cu > бронза > латунь ≫ дюралюминий ≈ сталь

В составе осадков преобладают (% отн.): 20–50 C; 3–5 H; 0,5–6 S; 0,5–1,5 N; 20–50 O₂; 0,1–10 Fe; 0,5–11 Cu. В гидроочищенных от малоустойчивых примесей топливах при температурах до 150–200 °С осадки практически не образуются.

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

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

2) газофазного окисления, воспламенения и горения топливовоздушной смеси.

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

Воспламенение (от постороннего источника) в бензиновых или самовоспламенение в дизельных двигателях – это самоускоряющиеся экзотермические процессы окисления топлива, завершающиеся образованием очага пламени. Дальнейшее развитие этих процессов приводит к быстрому повышению температуры и распространению пламени с образованием продуктов полного окисления CO₂, H₂O и неполного окисления CO, C, SO₂, NO и др. (всего до 200 соединений). Воспламенению и горению предшествует процесс испарения топлива с образованием топливовоздушной смеси. Испарение может быть в статическом (с неподвижной поверхности, например, в резервуаре) и динамическом режиме. В двигателях и тепловых установках происходит динамическое испарение, термодиффузия, теплопередача. Количество испаряющегося вещества (G) с поверхности жидкости определяется уравнением:

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

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

Скорость испарения топлива: $W = k_c(C_1 - C_0) = k_p(P_1 - P_0)$.

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

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

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

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

Утяжеления фракционного состава, повышение температур выкипания 90 и 96 % топлива приводит к неполному испарению топлива в камере сгорания, снижению теплоты сгорания топлива, ухудшению

экономичности ДД. Тяжелые фракции топлива осаждаются на стенках цилиндра-поршневой группы. В то же время тяжелые фракции улучшают самовоспламеняемость топлива. Эта неоднозначность устраняется оптимизацией фракционного состава и использованием топлива с температурами: н.к. 60–80 °С, перегонки 90 % – в пределах 350–360 °С.

Воспламенение топлив – это процесс окисления компонентов топлива, сопровождающийся выделением тепла, возникновением пламени и ускорением термохимических превращений ТВС (топливо-воздушно смеси). Температуры принудительного воспламенения (вспышки) и самовоспламенения топлив существенно различаются (табл. 6.7).

Таблица 6.7

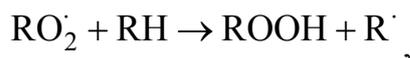
Условия и температура воспламенения топлив

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

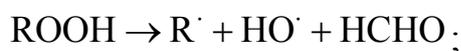
По воспламеняемости в карбюраторных двигателях с принудительным воспламенением наряду с бензинами могут использоваться альтернативные топлива и добавки типа метанол, сжатых и сжиженных углеводородных газов, в дизелях – более тяжелые нефтяные топлива с пониженной температурой самовоспламенения.

Предложены три механизма воспламенения: тепловой, цепной и смешанный (наиболее универсальный). В результате зарождения и продолжения цепей образуются пероксидные радикалы RO_2^{\cdot} . Их дальнейшие превращения происходят в двух направлениях в зависимости от условий:

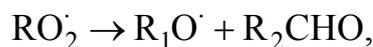
1) при температуре ниже 200 °С образуются и распадаются гидропероксидные радикалы:



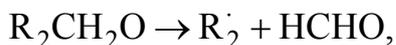
а затем – и гидропероксиды, вызывая появление новых реакционных цепей:



2) при температуре выше 200 °С протекают процессы распада радикалов $RO_2\cdot$:



изомеризации и образования активных частиц:



Протекание предпламенных самоускоряющихся реакций при воспламенении топлива возможно, если только количество выделяемого тепла достигнет или превысит количество отводимого из зоны реакции тепла. Количество выделяемого q_1 и отводимого q_2 из зоны реакции тепла: $q_1 = V(Q/N)AP^n e^{-E/RT}$, $q_2 = \alpha(T - T_0)S$, где V – объем камеры сгорания; Q – теплота образования 1 г-моля продукта; A – константа скорости реакций; P – давление; N – число Авогадро; n – порядок химических реакций; T – температура в зоне реакций; T_0 – температура стенки камеры сгорания; α – коэффициент теплопроводности; S – площадь поверхности камеры сгорания.

Условие воспламенения топлива $q_1 \geq q_2$, т. е. тепловыделение должно превышать теплоотвод в окружающую среду. Это условие быстрее достигается при повышении давления, начальной температуры, понижении энергии активации. В дизельных двигателях условия воспламенения топлива отличаются от условий в карбюраторных двигателях. В дизелях горючее впрыскивается в камеру сгорания под давлением 15, а некоторых – до 150 МПа в сжатый воздух (степень сжатия 14–18 и более) с температурой до 700 °С. В быстроходных дизелях смеобразование происходит за 0,003–0,006 с, а период задержки самовоспламенения длится всего лишь 0,0015–0,003 с. Если состав топлива таков, что оно воспламеняется с длительной задержкой, то в камере сгорания накапливается и воспламеняется излишнее количество топливовоздушной смеси, что приводит к резкому нарастанию давления и жесткой работе двигателя. Самовоспламеняемость ДТ количественно оценивается цетановым числом (ЦЧ), которое численно равно процентному (по объему) содержанию цетана (н-гексадекана $C_{16}H_{34}$ с ЦЧ = 100) в эталонной смеси с α -метилнафталином (ЦЧ = 0) и по самовоспламеняемости в одноцилиндровом двигателе смесь эквивалентна испытываемому топливу. По самовоспламеняемости углеводороды располагаются в ряд: н-алканы > изоалканы > циклоалканы > моноциклические арены > полициклические арены. Высокой самовоспламеняемостью (ЦЧ = 55–58)

отличается технический диметиловый эфир (ДМЭ). ДМЭ – легко сжижаемый газ (при 20 °С под давлением 0,5 МПа), по условиям применения близкий к сжиженному нефтяному газу (пропан-бутану). Теплота сгорания ДМЭ ниже, но термический КПД выше, чем нефтяного дизельного топлива. Наиболее известные применяемые присадки – алкилнитраты. Всемирная топливная хартия рекомендует применять ДТ с улучшенными экологическими свойствами с ЦЧ до 55, европейский стандарт EN-590 – до 51. Между ЦЧ и ОЧ углеводородов топлив существует связь, причем высокооктановые углеводороды имеют низкое ЦЧ (эмпирическая формула: $ЦЧ = 60 - ОЧ/2$).

Горение топлив с выделением тепла – их основная функция и конечная стадия окислительного превращения, которой предшествуют смесеобразование и воспламенение компонентов топлив. Горение топлив в автомобильных двигателях – периодический, циклический процесс, в газотурбинных авиационных, наземных двигателях и тепловых установках – непрерывный процесс. Углеводородные топлива и их компоненты близки по теплоте сгорания (см. таблица 6.8). Экономически и технически рациональных способов повышения теплоты сгорания углеводородных топлив пока не найдено.

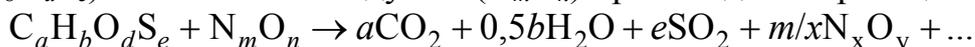
Таблица 6.8

Теплота сгорания топлив, компонентов и добавок

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

В ряде случаев для сравнения различных видов горючих применяется понятие условного топлива (у. т.) с теплотой сгорания 29,33 МДж/кг (по теплоте сгорания 1 т нефтяного топлива эквивалента 1,4–1,5 т у.т.).

При сгорании в двигателе топливовоздушной смеси стехиометрического состава (при теоретическом количестве воздуха 14–15 кг/кг топлива) выделяется 2,75–2,85 МДж/кг тепла. Горение нефтяного топлива ($C_aH_bO_dS_e$) в контакте с воздухом (N_mO_n) происходит по реакции:



Кроме продуктов полного сгорания образуются продукты неполного окисления компонентов топлива (СО, сажа), а также альдегиды, кислоты и другие соединения.

Особенности горения топлив в бензиновых двигателях с принудительным воспламенением топлива заключается в том, что в них используется система зажигания с помощью электросвечи, создающей импульс тока высокого напряжения до 25 кВ. Между электродами свечи температура достигает 10000 °С. От искры воспламеняются пары бензина. Нормальная скорость распространения пламени 30–40 м/с. В некоторых случаях может быть детонационный (взрывной) процесс горения – скорость распространения фронта пламени до 2500–3500 м/с. В рабочей смеси в тактах всасывания и сжатия укоряются реакции окисления углеводородов и образования активных промежуточных продуктов. Прямой зависимости между окисляемостью и детонационной стойкостью не существует. ДС зависит от химического строения молекулы следующим образом: у алканов, циклоалканов и аренов повышается с увеличением разветвленности и понижается с удлинением цепи; у алкенов повышается с перемещением двойной связи к середине цепи.

В табл. 6.9 дана зависимость ОЧ от способа получения компонентов топлива.

Таблица 6.9

Октановые числа компонентов топлива

Способ получения компонентов	Октановое число	
	исследовательский метод	моторный метод
Термический крекинг	71–76	64–68
Гидрокрекинг	75	71
Каталитический крекинг	83–87	75–78
Каталитический риформинг	84–97	77–86
Изомеризат C_5 – C_6	81–87	79–85
Алкилат	92	90
Полимербензин	100	85

Для повышения детонационной стойкости в бензин добавляют следующие высокооктановые компоненты (табл. 6.10).

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

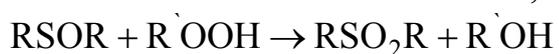
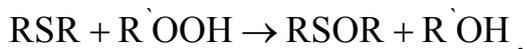
Таблица 6.10

Высокооктановые добавки

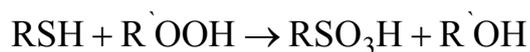
Компонент	Октановое число	
	исследовательский метод	моторный метод
Бутановая фракция	94	89
Изобутановая фракция	101	97
Изопentanовая фракция	93	90
Изооктан	100	100
Метил-трет-бутиловый эфир	115–135	98–110

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

Иницирование и ингибирование окисления топлив и смазочных материалов. Гетероатомные соединения, в частности сульфиды алифатического и циклического строения (производные тиофана) являются природными антиокислителями, разрушают гидроперекиси, превращаясь в сульфоксиды и сульфоны:



Меркаптаны алифатического и циклоалканового строения в топливах при повышенных температурах и в контакте с каталитически активными металлами подвергаются глубокому окислению до коррозионно-агрессивных сульфокислот:



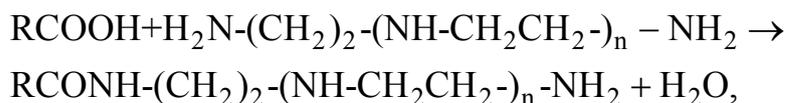
Некоторые кислородсодержащие (алкилфенолы) и азотистые соединения (амины, пиридины, хинолины) в Т и СМ также являются природными антиокислителями. Но накопление этих соединений приводит к замедлению процесса окисления.

Скорость процессов окисления углеводородов и накопления гидроперекисей, промежуточных и конечных продуктов окисления (смола) уменьшается в присутствии сульфидов – природных ингибиторов:

$$d[R_1OOH]/d\tau = k_1[R_2H]\sqrt{[ROOH]} - k_2[ROOH][R_3SR_4],$$

где R_1-R_n , – углеводородные радикалы; k_1, k_2 – константы скорости реакций.

Для удаления отложений в карбюраторных двигателях используют добавку в бензин 0,01–0,04 % мас. Аминоамидных моющих присадок типа Афена, Автомага, неолина, получаемых взаимодействием карбоновых кислот с полиалкиленполиаминами:



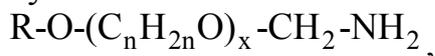
где R – углеводородный радикал, $n = 0-4$.

Для очистки от отложений бензиновых двигателей с непосредственным впрыском используют добавку в бензин до 0,8 % мас. полибутенаминов (другое название полиалкиленполиамины) типа:



где R – радикал полиизобутилена.

В настоящее время используют более эффективные присадки – полиэфирамиды общей формулы:



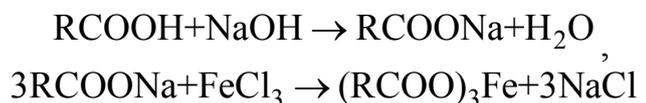
где R – изоалкановый радикал.

Процессы горения дизельных и котельных топлив отличаются от сгорания топлив в бензиновых двигателях. ДТ, содержащие значительные количества бициклических аренов (БЦА), недостаточно окисляются при сгорании (дымят, сажа). Превращение БЦА в циклоалканы при производстве ДТ процесс затратный. Альтернативный метод снижения дымности отработавших газов – введение в топливо антидымных присадок (алкилфеноляты бария с дисперсантами – присадка ЭФАП-Б и зарубежный аналог Lubrizol-8288). Добавление в ДТ 0,1 % мас. присадки ЭФЭП-Б при сгорании топлива сажеобразование – на 30 %, выбросы бенз- α -пирена – в 1,5–2,5 раза, углеводородов в 2 раза. Масса отложений на форсунках камер сгорания ДД уменьшается при добавлении в топливо моющих и антинагарных присадок (смеси солей Mn, Cu (катализаторы выгорания нагара) с карбоновыми кислотами (модификаторы нагара) в ароматическом растворителе). При оптимальной концентрации 0,01–0,05 % мас. В ДТ антинагарные и моющие присадки – сукцинимиды, амиды кетокрбоновых кислот увеличивают пропускную способность форсунок на 50–80 %. Эти присадки пока не нашли широкого применения в ДТ.

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



Эти присадки получают по реакции двойного обмена через натриевые соли:



В настоящее время катализаторы горения мазутов применяются в ограниченном масштабе.

Вопросы к разделу 6

1. Какие физические превращения происходят в топливах и смазочных маслах?
2. В чем заключается физико-химическая сущность процесса испарения?
3. Как взаимосвязаны состав и реологические свойства нефтепродуктов?
4. На какие технологические характеристики влияет вязкость масел при их эксплуатации?
5. Что понимают под вязкостно-температурными свойствами масел?
6. Что такое индекс вязкости (ИВ) нефти, что он характеризует?
7. Как изменяются состав и свойства под воздействием температуры?
8. Какие превращения топлив и смазочных масел происходят при высоких температурах?
9. Что понимают под термоокислительной стабильностью топлив?
10. Как зависит скорость окисления от концентрации кислорода и углеводородов?
11. В чем проявляется влияние металлов и ингибиторов на скорость окисления?
12. Какие изменения происходят с топливом и маслами при низкотемпературных превращениях?
12. Как зависит температуры кристаллизации углеводородов от симметричной структуры молекул?
13. Какими способами могут быть улучшены низкотемпературные свойства топлив?
14. Какие негативные последствия вызывает образование кристаллы льда в топливах?

15. Какие свойства ухудшает образование в топливе кристаллов высокоплавких алкановых углеводородов?
17. По какому механизму окисляются компоненты топлив и масел?
18. Какие продукты окисления накапливаются в маслах?
19. В чем заключается положительная роль моноциклических аренов с длинными алкильными радикалами?
20. Могут ли сернистые соединения (сульфиды) быть ингибиторами окисления масел и почему?
21. По какой причине есть ограничения по содержанию смол в топливах и маслах?
22. Почему к реактивным топливам предъявляют повышенные требования с точки зрения процессов окисления?
23. Какой механизм реализуется в процессах воспламенения и горения топлив?
24. По какому составу оценивают испаряемость бензинов?
25. Что понимают под воспламеняемостью топлив. Механизмы процесса воспламеняемости?
26. Какая взаимосвязь существует между цетановым и октановым числами?
27. В чем заключается особенность горения топлив в бензиновом двигателе с принудительным воспламенением топлива?

7. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

Наиболее сильное влияние на поверхностные явления оказывают примеси полярных ПАВ в топливах и маслах. Они концентрируются на поверхностях раздела фаз и изменяют свойства товарных продуктов, такие как моюще-деспергирующие, антипенные, противокоррозионные, противоизносные и др. Наибольший интерес для химмотологии Т и М представляют следующие поверхности раздела: «твердое тело – жидкость», «твердое тело – газ» и «жидкость – жидкость». Условием стабильности поверхности раздела является положительное значение свободной энергии ее образования.

7.1. Структура и свойства поверхностей раздела фаз

Твердое тело состоит из частиц (атомов, ионов, молекул), которые связаны между собой силами взаимодействия различного происхождения (кристаллическое и аморфное). Так, атомы углерода связываются в макромолекулу (алмаз) ковалентными силами. Атомы металлов с обобществленными электронами, находящимися на внешней оболочке, в кристаллической решетке – металлическими связями (энергия ковалентных связей составляет 418–682 кДж/моль, ионных и металлических – 210–420 кДж/моль, Ван-дер-Ваальсовых – менее 8,5 Дж/моль). В кристаллической решетке каждая частица занимает положение, при котором равнодействующая всех сил притяжения и отталкивания между взаимодействующими частицами равна нулю. В таком случае говорят о насыщенности связей между частицами, т. е. полной их скомпенсированности.

У *аморфных* тел межатомные связи распространяются на небольшие расстояния, и взаимная ориентация сохраняется только между соседними частицами.

Все эти силы, связывающие атомы (ионы, молекулы) и обеспечивающие образование единого тела, называют *когезионными*, а само взаимодействие частиц тела, обеспечивающее его целостность, называют когезией. Когезионные силы определяют внутреннее трение, т. е. осуществляют сопротивление перемещению одних частиц одного и того же тела относительно других частиц того же тела.

Любое твердое тело конечно, и частицы, расположенные на границе его раздела со средой, находятся в положении, отличном от положения частиц, находящихся в объеме твердого тела. С точки зрения физики твердого тела (ТТ) поверхность кристаллических тел рассматривает-

ся как нарушение периодичности кристаллической решетки, а частицы ТТ, образующие эту поверхность, связаны только с частицами, находящимися внутри этого тела, и с соседями по поверхностному слою, а значит, испытывают избыточное силовое давление со стороны этих частиц. Остальные связи частиц, находящиеся в поверхностном слое, остаются ненасыщенными, т. е. обладают избыточной энергией. Эта так называемая избыточная свободная энергия. Величины свободной энергии, отнесенные к единице площади поверхности (удельная свободная поверхностная энергия) различны для различных материалов (меди – 1,1; цинка – 0,6; α -Fe – 1,5 Дж/м²). Межфазные взаимодействия различных твердых тел происходят под действием адгезионных сил. Адгезия как явление термодинамически обоснована наличием избыточной энергии поверхностей контактирующих тел и стремлением их к самопроизвольному сокращению.

Поверхность жидкости отличается от твердой поверхности тем, что молекулы на ней перемещаются относительно друг друга, но удерживаются когезионными силами на определенном расстоянии. Молекулы на поверхности жидкости испытывают притяжение соседних молекул жидкости, равнодействующая сил притяжения направлена внутрь жидкости. Эта сила не уравновешивается извне, т. к. в газовой фазе значительно меньше молекул. По этой причине происходит сокращение площадей поверхностей жидкости, образование сферических капель на воздухе и в эмульсиях. Для характеристики свойств поверхностей применяется величина «поверхностного натяжения», действующего вдоль поверхности и численно равного свободной поверхностной энергии. На поверхности раздела фаз имеется избыточная энергия, создающая поверхностное натяжение и внутреннее давление в дисперсных системах. Поверхностное натяжение – это работа образования единицы новой поверхности или сила, касательная к поверхности, стремящаяся сократить свободную поверхность до наименьших размеров при заданном объеме. Поверхностное натяжение (σ) примерно эквивалентно удельной поверхностной энергии и имеет размерность $\sigma = \text{Н/м} = \text{Нм/м}^2 = \text{Дж/м}^2$. При 20 °С поверхностное напряжение составляет (мДж/м²): 73 – для воды, 480 – ртути, 3960 – железа (тв.). Поверхностное натяжение линейно изменяется с температурой: $\sigma_t = \sigma_0 - a\Delta T$, где σ_t , σ_0 – поверхностное натяжение при температуре T и стандартной температуре; ΔT – изменение температуры.

Процесс взаимодействия жидкостей, газов с металлами по механизму протекания делятся на физическую адсорбцию, хемосорбцию и образование новой фазы. Большое влияние на поведение и свойства нефтяных топлив и масел оказывают присутствующие в них естествен-

ные ПАВ и присадки (серо-, азот-, кислород- и металлические соединения). Гидрофильные группы ПАВ (–ОН, –СООН, –NH₂, –S– и др.) имеют сродство с водой, а углеводородные радикалы – с топливной и масляной средами. ПАВ особенно активны на поверхностях раздела фаз «металл–топливо», «топливо–вода», «топливо–воздух». ПАВ (естественные или присадки) растворяются в углеводородных средах, затем при определенной концентрации образуют димерные ассоциаты (квадруполи), многомерные ассоциаты, мицеллы. Такие же ассоциаты образуют в нефтепродуктах присадки. Мицеллы состоят из ядра и сольватной оболочки. Минимальная концентрация ПАВ (критическая концентрация мицеллообразования – ККМ) обуславливает функциональные свойства ПАВ (моюще-диспергирующие, солубилизирующие и др.). Мицеллярное состояние ПАВ наиболее энергетически выгодное: гидрофильные группы окружены гидрофильными, а гидрофобные – гидрофобными. Основные типы ПАВ характеризуются следующими величинами (таблица 7.1).

Таблица 7.1

Характеристика основных типов ПАВ

Тип ПАВ	ККМ, г/л (%)	Назначение
Водорастворимые	0,1–0,7 г/л	Смачиватели
Водомаслорастворимые	≤ 0,02 (в воде), 0,001–0,1 г/л (в нефтепрод.)	Эмульгаторы, ингибиторы коррозии
Маслорастворимые	0,001–0,1 %	Присадки к топливам и маслам

Для нефтепродуктов наибольшее значение имеют маслорастворимые ПАВ. С увеличением их молекулярной массы ККМ постепенно возрастает в соответствии с формулой: $RT \ln \text{ККМ} = a + bn$, где a – постоянная величина (энергия растворения функциональных групп); b – постоянная величина (энергия растворения одной группы –СН₂– в радикалах); n – число –СН₂– групп в молекуле ПАВ.

Наиболее активными функциональными группами ПАВ, отличающимися высокими дипольными моментами (Д-дебай) являются: нитрильные CN (–4,05...–3,47 Д), нитро- NO₂ (–4,01...–3,1 Д), альдегидные СНО (–3,0...–2,5 Д), Cl-содержащие (–1,50...–1,87 Д), гидроксильные ОН (–1,5 Д), сложноэфирные COOR (–1,9...+1,8 Д).

Энергия межмолекулярного взаимодействия в мицеллах ($E_{\text{ММВ}}$) является суммой энергий химической ($E_{\text{Х}}$), водородных связей ($E_{\text{В}}$), Ван-дер-Ваальса ($E_{\text{ВДВ}}$) и электродонорноакцепторного ($E_{\text{ЭДА}}$) взаимодействия. Величины энергии изменяются в ряду: $E_{\text{Х}} \gg E_{\text{В}} \succ E_{\text{ВДВ}} \succ E_{\text{ЭДА}}$.

Межмолекулярное взаимодействие присадок, естественных ПАВ и молекул топлива или масла обуславливают совместимость, синергизм

или антагонизм между ними, что приводит к изменениям эксплуатационных свойств. Например, зависимость эксплуатационных свойств (\mathcal{E}_Σ) топлив и масел (антиокислительных, противоизносных, антикоррозионных или др.) от мольных соотношений присадок X и Y может иметь линейный или нелинейный характер. Действие композиции присадок в отсутствие межмолекулярного взаимодействия между ними подчиняется правилу аддитивности:

$$\mathcal{E}_\Sigma = \mathcal{E}_X C_X + \mathcal{E}_Y C_Y,$$

где C_X , C_Y – концентрации присадок X и Y соответственно; \mathcal{E}_X , \mathcal{E}_Y – эксплуатационные свойства топлива, масла с одной из присадок.

При наличии межмолекулярного взаимодействия наблюдается антагонизм (значительное снижение \mathcal{E}_Σ) или синергизм (увеличение сверх суммарного \mathcal{E}_Σ) действия присадок. Таким образом, правильно выбранная композиция присадок может быть значительно эффективнее в топливе, чем индивидуальная присадка или неоптимальная (по отношению к концентрации) смесь присадок.

7.2. Физические и химические процессы на границе раздела фаз

В трибологии и химмотологии при анализе процессов, происходящих на границах раздела фаз, определяющими являются процессы на границе раздела Т–Ж (или Т–Г).

Физическая (обратимая) адсорбция (под действием сил Ван-дер-Ваальса). Процесс адсорбции протекает самопроизвольно, т. к. приводит к снижению энергии Гиббса. Он уменьшает поверхностное натяжение и сопровождается выделением тепла (энергия связи адсорбированных молекул: от 5 до 10 кДж/моль для простых молекул до 40–80 кДж/моль для сложных молекул). Равновесие между адсорбцией и десорбцией смещается в сторону десорбции с ростом температуры. После превышения определенной температуры ($T_{\text{крит}}$) наступает дезориентация граничного слоя, и он теряет свою несущую способность.

Химическая адсорбция (хемосорбция). Энергия связи сравнима с химической реакцией (40–400 кДж/моль). Адсорбция, связанная с химическим взаимодействием, не обязательно снижает поверхностную энергию твердой фазы.

Химическая реакция – дальнейшая стадия взаимодействия поверхности твердого тела с активными компонентами среды завершается образованием на поверхности раздела химически модифицированного слоя (т. е. к образованию трехмерной фазы). В смазочных средах нефтяного происхождения молекулы могут находиться в агрегированном состоянии димеры, мицеллы. Последние могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз («мицеллярная адсорбция»), при этом они попа-

дают в силовое поле твердой фазы и под его воздействием и влиянием других факторов (температура, каталитическое влияние поверхности металла) разрушаются. Образующиеся в свободном состоянии молекулы адсорбируются поверхностью твердого тела (молекулярная адсорбция). Если энергия связи молекул в агрегате выше, чем энергия взаимодействия их с поверхностью, такие коллоидные образования принимают участие в образовании граничного слоя, обеспечивающего эффективное смазочное действие.

Наиболее изучен процесс молекулярной адсорбции. Смазочные среды, как правило, являются многокомпонентными. При адсорбции из многокомпонентной среды на поверхности преимущественно «высаживаются» молекулы того компонента среды, которая максимально снижает поверхностное натяжение (этот компонент называют наиболее поверхностно-активным). Наибольшую поверхностную активность проявляют полярные молекулы среды, т. е. молекулы, имеющие жесткий дипольный момент. Образовавшиеся граничные слои имеют отличные свойства (механические, электрические) от аналогичных свойств среды в объеме. Граничный слой может рассматриваться как квазитвердое и квазикристаллическое тело, обладающее истинной упругостью и аномальной вязкостью (обычно повышенной).

В отличие от физической адсорбции при хемосорбции образуется двумерная фаза. Процесс хемосорбции прекращается после заполнения мономолекулярного слоя. Поверх хемосорбированного слоя возможна многослойная физическая адсорбция молекул среды (затем химическая реакция). Примером может служить реакция окисления металлов в воздушной среде.

Важным следствием адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности твердых тел (металлов и неметаллов) является адсорбционное понижение прочности поверхностных слоев этих тел. При этом происходит пластифицирование тончайшего слоя (глубиной порядка 0,1 мкм) поверхностного слоя твердых тел, облегчение его деформируемости, снижение твердости. Этот эффект (называемый эффектом Ребиндера) оказывает значительное влияние как на обработку резанием и давлением, так и на процесс трения. Термодинамический эффект Ребиндера объясняют снижением свободной поверхностной энергии, как на внешней поверхности твердых тел, так и на внутренних поверхностях микротрещин.

7.3. Трение, изнашивание и смазка твердых тел

Трение (внешнее) – это сопротивление относительно перемещению, возникающее между телами в зонах их соприкосновения по касательной к ним. Энергетические потери при работе машин и механизмов

по причине трения составляет 30–40 % всей вырабатываемой в мире энергии. В то же время работа некоторых агрегатов современной техники основана на использовании явления трения (механические тормоза, фрикционные устройства и т. д.).

В настоящее время установлено, что силы трения F складываются из 2-х составляющих – механической $F_{\text{мех}}$ и молекулярной $F_{\text{мол}}$. Механическая составляющая силы обуславливается деформированием контактирующих тел на участках фактического контакта в процессе трения. Молекулярная составляющая, обусловленная межатомным и межмолекулярным взаимодействием, в свою очередь делится на адгезионную и когезионную составляющие.

Процессы, обусловленные трением. Трение твердых тел сопровождается изнашиванием сопряженных тел, их нагревом, структурными превращениями в поверхностных слоях, активацией поверхностных слоев контактирующих тел. С точки зрения эксплуатационных свойств интерес представляют процессы изнашивания, нагрева и активирование контактирующих поверхностей.

Изнашивание – это процесс отделения материала с поверхности твердого тела при трении и увеличение его остаточной деформации. Результатом изнашивания, определяемым в установленных единицах (длина, масса, объем), является *износ*. Различают три группы видов изнашивания:

- механическое (абразивное, усталостное);
- коррозионно-механическое (механо-химическое): фреттинг-коррозия – изнашивание соприкасающихся тел при вибрации в коррозионной среде; водородное – разрушение поверхностного слоя водородом, выделившемся из топлив и масел);
- молекулярно-механическое (изнашивание при схватывании).

Фрикционный разогрев трущихся тел. Значительная часть работы сил трения выделяется в виде тепла. На микроплощадках фактического контакта генерируется кратковременные «температурные вспышки», достигающие 1000 °С. В ДВС при перегреве может возникнуть задир зеркала цилиндра, выплавление подшипника скольжения, схватывание с последующей поломкой. Объемную температуру трущихся деталей оценивают экспериментально, установившуюся величину нагрева ΔT (в °С) для стационарного источника фрикционного нагрева и равномерного распределения теплового потока рассчитывают:

$$\Delta T = \frac{fNVR}{\lambda A},$$

где f – коэффициент трения; N – нормальная нагрузка на узел трения; V – скорость относительного перемещения трущихся тел; R – радиус единичного пятна контакта; λ – приведенная теплопроводность трущихся тел; A – фактическая площадь контакта.

Активация поверхностей при трении. Основным активирующим фактором при трении выступают упругопластические деформации поверхностных слоев контактирующих тел в трибологическом процессе. Что может приводить к измельчению структуры поверхностного слоя вплоть до аморфизации, к появлению дефектов (вплоть до эмиссии экзоелектронов (электроны низкой энергии) и электронов высокой энергии). Наклеп отдельных участков трущихся поверхностей обуславливает их гетерогенность, а отсюда и протекание электрохимических процессов. Резко интенсифицируются диффузионные процессы. Оксиды металлов, и особенно свежееобнажающийся в процессе изнашивания металл, оказывают каталитическое воздействие на химические превращения в зоне трения (так называемый трибокатализ). В зоне трения протекают такие химические реакции, которые в статических условиях характеризуются более высокими энергиями активации и требуют более высоких температур. Во многих случаях в статических условиях такие реакции маловероятны и даже термодинамически невозможны (так называемые трибохимические реакции).

Вопросы к разделу 7

1. Какие поверхности раздела представляют интерес для химмотологии топлив и масел?
2. Какие силы связывают атомы (ионы, молекулы) в твердом теле?
3. Под действием каких сил происходит взаимодействие различных твердых тел?
4. По какому механизму взаимодействуют жидкости, газы с твердыми телами?
5. Какое влияние оказывают природные ПАВ, присутствующие в нефтяных топливах и маслах на их поведение?
6. Что понимают под критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)?
7. Какие типы ПАВ имеют наибольшее значение для нефтепродуктов?
8. Как влияет межмолекулярное взаимодействие присадок на эксплуатационные свойства топлив и масел?
9. Какие физические и химические процессы происходят на границе раздела фаз?
10. Какие процессы обусловлены силами трения?
11. Что понимают под фрикционным разогревом трущихся частиц?

8. ТЕМЫ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Улучшение качества топлив и смазочных материалов с помощью присадок

1.1 Использование типов присадок с учетом объемных свойств (антиокислительных, реологических, низкотемпературных) топлив и смазочных материалов;

1.2 Использование присадок (моюще-диспергирующих, нейтрализующих кислые продукты, поверхностно-активных, антифрикционных, антикоррозионных противопенных и т. п.) с учетом поверхностных свойств.

2. Экологические свойства топлив и смазочных материалов (токсичность, канцерогенность, биоаккумуляция, биоразлагаемость, пожаро- и взрывоопасность и т. д.)

2.1. Нефтяные и альтернативные топлива;

2.2. Смазочные материалы;

2.3. Регенерация и утилизация отработанных смазочных материалов.

3. Методы оценки качества топлив и смазочных материалов (метрология, стандартизация и сертификация).

4. Взаимозаменяемость отечественных и зарубежных топлив и смазочных материалов

9. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПОДГОТОВКЕ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Присадки используются для улучшения качества топлив и масел в тех случаях, когда не представляется возможным по технологическим или экономическим показателям достигать требуемого уровня их качества. Повышения качества товарных продуктов до необходимого уровня осуществляется добавлением специальных присадок.

9.1. Улучшение качества топлив и смазочных материалов с помощью присадок

9.1.1. Основные принципы выбора присадок

Основные принципы подбора и применения присадок или пакета присадок к топливам и смазочным материалам сформулированы на основе научных исследований и практических испытаний:

- подбор присадок должен быть для конкретной марки топлива или смазочного материала с учетом особенностей их применения и экологических свойств исходных и отработанных продуктов;
- присадки должны использоваться в оптимальной концентрации (максимальная эффективность при минимальном увеличении стоимости конечного продукта после внесения присадки), при минимальных изменениях (ухудшении) какого-либо показателя качества товарного продукта;
- присадка или продукты ее превращения не должны отрицательно влиять на работу элементов топливо-масляной системы: фильтров, насосов, теплообменников, форсунок, уплотнений, КИП;
- присадки должны производиться серийно в промышленном масштабе и не быть дефицитными;
- присадки должны быть совместимы (желателен синергизм их действия в товарном продукте и в присадочном пакете);
- при введении присадок в товарный продукт должен существовать надежный метод контроля концентрации.

9.1.2 Основные виды присадок

В табл. 9.1 приведены основные виды присадок, применяемых в топливах и смазочных материалах, различающиеся по функциональному назначению и механизму действия.

Наибольшее распространение для улучшения свойств *топлив и масел* получили антиокислительные, депрессорные, противоизносные, антикоррозионные, только *в маслах* – моющее-диспергирующие и вязкостные присадки. Некоторые присадки (многофункциональные) способ-

ны одновременно улучшать несколько свойств топлив и масел. Приведенные в табл. 9.1 виды присадок не являются их полным перечнем. Используются и менее распространенные виды присадок: деактиваторы металлов, антидымные, повышающие октановое число бензинов и цетановое число дизельных топлив, биоцидные и др.

Таблица 9.1

Основные виды присадок к топливам и смазочным материалам

Виды присадок	Функция	Механизм действия
Ингибиторы окисления	Повышение химической стабильности	Химический, физико-химический – радикально-цепной
Улучшающие смазочную способность: 1) антифрикционные (для масел), 2) противоизносные (для топлив и масел) 3) противозадирные (для масел)	Уменьшение коэффициента трения Уменьшение износа Предотвращение задира, схватывания, сваривания, питтинга	Коллоидно-химический – создание адсорбционного слоя на поверхности трения. Коллоидно-химический, химический – создание адсорбционного и хемосорбционного слоев на поверхности трения Химический – создание химически модифицированных поверхностных слоев на металле
Антикоррозионные (ингибиторы коррозии)	Защита металлов от химической и электрохимической коррозии	Коллоидно-химический, физико-химический – вытеснение с поверхности влаги, адсорбция, хемосорбция, образование защитного слоя
Вязкостные (загущающие)	Увеличение индекса вязкости масел	Физический, коллоидно-химический – увеличение вязкости при повышенных, уменьшение – при низких температурах
Депрессорные	Улучшение низкотемпературных свойств топлив и масел	Коллоидно-химический – адсорбция на поверхности кристаллов углеводородов, препятствие их росту и срастанию
Моюще-диспергирующие	Удаление нагаров с поверхности деталей маслосистем	Коллоидно-химический – адсорбция на частицах нагара, перевод в раствор, стабилизация их в масле
Дезэмульгаторы	Разрушение водотопливных (водомасляных) эмульсий	Коллоидно-химический – удаление защитных слоев с поверхности капель
Антипенные	Разрушение пены в маслах	Коллоидно-химический – удаление защитных слоев с поверхности газовых пузырьков
Противоводокристаллизующие	Предотвращение образования кристаллов льда в топливах	Физико-химический – повышение растворимости влаги в топливе при низкой температуре
Антиэлектростатические	Предотвращение накопления зарядов статического электричества при перекачках топлив	Физический – повышение электропроводности топлив

В зависимости от химической структуры и концентрации присадки образуют в топливах и маслах истинные (молекулярные) или коллоидные растворы. Основная масса присадок это ПАВ, молекулы которых содержат одну или несколько полярных и неполярных групп. В структуру полярных функциональных групп входят гетероатомы S, O, N, P, B, Cl. Эти атомы смещают электронную плотность в молекуле и создают дипольный момент, в результате чего возникают связи и взаимодействие между различными молекулами. Дипольный момент обуславливает адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз между топливом (маслом) и металлом (водой, газом).

Неполярные группы (углеводородные радикалы) обеспечивают растворимость присадок в топливах и маслах. Как уже отмечалось выше (раздел 7) при минимальных концентрациях присадки, как правило, образуют истинные растворы в топливах и маслах и эффективность их низка. С увеличением концентрации до величины ККМ образуются ассоциаты, объединяющиеся в мицеллы, присадки приобретают наиболее активную форму. Повышение температуры приводит к разрушению мицелл.

Принцип подбора присадок полифункционального назначения заключается в том, что при совместном ассоциато- и мицеллообразовании не должно происходить взаимного ослабления действия отдельных присадок (антагонизма). Правильный выбор состава композиции должен усиливать действие присадок (синергизм).

Энергия межмолекулярных взаимодействий изменяется от 4 (ван-дер-ваальсова), 8–60 (водородная) до 350–600 (химическая связь) кДж/моль. Водородные связи вызывают ассоциацию полярных молекул (воды, спиртов аминов, карбоновых кислот и других соединений). В хемосорбционных процессах происходит электроно-донорноакцепторное взаимодействие с участием молекул, содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой (S, O, N, P и др.). Карбоновые кислоты и алкилсалицилаты металлов вначале образуют в топливах и маслах ассоциаты за счет ван-дер-ваальсовых (дисперсионных) сил, а затем стабилизируются вследствие водородных и ионных связей.

Алкилфенольные, сульфонатные, например, присадки образуют в маслах коллоидные системы с числом агрегации до 1000 частиц.

Как подтверждают приведенные выше примеры, каждый вид присадок имеет свои специфические особенности, механизм действия и требует при их выборе учета объемных (антиокислительных, реологических, низкотемпературных) и поверхностных (антифрикционных моюще-диспергирующих, противоизносных, деэмульгирующих и др.) свойств топлив и масел.

Вопросы к подразделу 9.1

1. В чем заключаются основные принципы подбора присадок к топливам и маслам?
2. Почему в отдельных случаях для улучшения эксплуатационных характеристик используют пакет присадок?
3. Какие виды присадок используются для улучшения качества Т и М с учетом объемных свойств?
4. В чем заключается механизм действия антиокислительных присадок?
5. С помощью каких присадок регулируют реологические свойства масел?
6. Какие низкотемпературные присадки используются для улучшения подвижности топлив и масел при низких температурах?
7. С помощью каких присадок можно регулировать поверхностные свойства Т и СМ?
8. В каких случаях используются моюще-диспергирующие присадки?
9. Какие присадки относятся к антифрикционным, противоизносным, противозадирным (механизм их действия)?
10. В чем заключается механизм действия защитных и антикоррозионных присадок?

9.2. Экологические свойства топлив и смазочных материалов

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

9.2.1. Нефтяные и альтернативные топлива

Свыше 80 % загрязнений атмосферы приходится на автотранспорт (автобензины, дизельные топлива), особенно в крупных мегаполисах. Как правило, эти проблемы решаются разными способами, например, ограничение содержания в топливах серы, ароматических и олефиновых углеводородов. Технически это достижимо более широким использованием продуктов гидроочистки, алкилирования, изомеризации, применением кислородсодержащих высокооктановых добавок (МТБЭ), а также присадок, снижающих экологическую опасность продуктов сгорания, антидетонаторов на базе аминов, соединений марганца и железа. В табл. 9.2 приведены предельно допустимые концентрации топлив в атмосфере.

Таблица 9.2

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

Топливо, компонент	ПДК* мг/м ³	Концентрации, допустимые для кратковременного пребывания		Концентрации, опасные для жизни при кратковременном пребывании	
		мг/м ³	мин	мг/м ³	мин
Топлива парафино- нафтеновые	300	1000–2000	40	35 000–40 000	10
Топлива сернистые олефино-ароматические	100	500–1000	40	20 000–30 000	10
Бензол	20	500	30	4000	10
Толуол	50	1000	30	10 000	10
Метанол	50	1000	40	6000	15
Этанол	1000	5000	60	20 000	20

**) В атмосфере производственных помещений*

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

9.2.2. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив

Отработанные газы содержат свыше 200 различных соединений – продуктов неполного сгорания, частичного окисления и термического разложения топлив и смазочных материалов. Концентрации и перечень соединений в отработавших газах бензиновых и дизельных двигателей различны (табл. 9.3).

Таблица 9.3

*Содержание (% мас.) токсичных продуктов
в отработавших газах бензиновых и дизельных двигателей*

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

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

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

Все нефтепродукты по температуре вспышки паров делят на два класса. К первому классу относят нефтепродукты с температурой вспышки паров, не превышающей $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом тигле, или $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ в открытом тигле. Нефтепродукты этого класса называют легко воспламеняющимися. Ко второму классу относят нефтепродукты, температура вспышки которых выше $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытом тигле или выше $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ в открытом. Нефтепродукты этого класса называют горючими. Пары нефтепродукта в смеси с воздухом могут не только вспыхнуть, но и взорваться в определенных пределах взрываемости (нижний и верхний предел). Например, смесь паров бензина с воздухом взрывоопасна, когда в ней содержится от 0,8 до 8,0 % об. паров бензина. Для топлива ТС-1 концентрационные пределы взрываемости составляют 1,2–7,1 % об., для дизельных топлив 2,1–12,0 %. Температурные пределы взрываемости для бензинов: минус 50 –минус $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, для топлива ТС-1: 28 – $57\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

Международные требования к качеству неэтилированных бензинов приведены в европейском стандарте EN 228:1999E (ISO 75.160.20) (см. таблицы 9.4–9.6).

Для получения бензинов, отвечающих вышеперечисленным требованиям, необходима перестройка структуры производства бензина, требуется расширять использование процессов изомеризации, алкилирования, гидроочистки топливных фракций, добавлять в бензин высокооктановые компоненты типа оксигенатов. Современная производственная структура российских НПЗ, на которых широко используется процесс каталитического риформинга для получения высокооктановых бензинов, установлены менее жесткие нормы на содержание серы, бензола, давление насыщенных паров.

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

Таблица 9.4

*Требования европейского стандарта к качеству
неэтилированных бензинов*

Показатели	Уровень качества	
	обычный	высший
Октановое число, не менее:		
– исследовательское	–	95,0
– моторное	–	85,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , в пределах	720–775	720–775
Содержание серы, мг/кг, не более	150	150
Содержание, % об., не более:		
– олефинов	21,0	18,0
– аренов	42,0	42,0
Содержание бензола, % об., не более	1,0	1,0
Содержание кислорода, % мас., не более	2,7	2,7
Содержание оксигенатов, % об., не более:		
– метанол	3	3
– этанол	5	5
– изопропиловый спирт	10	10
– изобутиловый спирт	10	10
– трет, бутиловый спирт	7	7
– эфиры C5+	15	15
– другие оксигенаты	10	10

Таблица 9.5

*Требования европейских стандартов к качеству
неэтилированных бензинов*

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

Таблица 9.6

Требования Всемирной хартии производителей топлива к бензинам

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

В табл. 9.7 приведены требования на дизельные топлива в соответствии с Европейскими стандартами EN 590.

Таблица 9.7

Европейская спецификация на дизельное топливо EN 590

Показатели	Годы		
	1993	2000	2005
Цетановое число, не ниже	45	49	58
Плотность (15°С), кг/м ³	не нормир.	820-860	< 845
Фракционный состав (95% об.), °С, не выше	не нормир.	370	340
Температура к.к., °С, не выше	не нормир.	не нормир.	350

Окончание табл. 9.7

Полиароматические соединения, % мас, не более	не нормир.	не нормир.	2
Содержание серы, %	< 0,2	< 0,035	< 0,005
Смазочная способность (диаметр пятна износа), мкм, не более	не нормир.	460	460
Защита от коррозии	не нормир.	не нормир.	вводится
Моющая способность	не нормир.	не нормир.	вводится

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

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

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

Показатели топлив с депрессорными присадками приведены в табл. 9.8.

Таблица 9.8

*Показатели дизельных топлив отечественного производства
с депрессорными присадками*

Показатели	Марка			
	З _п минус 15	З _п минус 25	З _п минус 35	А _п
Кинематическая вязкость при 20 °С,	3,0–6,0	1,6–6,0	1,5–6,0	1,5–6,0
Температура застывания, °С, не выше	Минус 30	Минус 35	Минус 45	Минус 55
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	Минус 15	Минус 25	Минус 35	Минус 45
Температура помутнения, °С, не выше	Минус 5	Минус 15	Минус 25	Минус 35

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

Повышается требование к цетановому числу дизельных топлив: от 48 до 55 ед. (поддерживается минимальная разница между цетановым числом и цетановым индексом), нормируется их плотность и вязкость.

Не смотря на различие в спецификациях разных стран мира, прослеживается тенденция к снижению содержания серы.

В табл. 9.9 представлены основные требования, предъявляемые к качеству дизельного топлива в разных странах мира.

Таблица 9.9

Требования к качеству дизельных топлив в разных странах мира

Регион	США		Калифорния (Техас)	Европейский Союз			Швеция	Категория IV, Мировая хартия гол- лив
	1993	1998		ЕРА	2006	Евро-2		
Ввод в действие, год	1993	1998	2006	2006 ¹	2000	2005	2008 ²	
Плотность, кг/м ³ :								
	мин.	–	–	830	–	825	825	820
макс.	876	–	–	860	845	845	830	840
API ³ минимум	30	–	–	33	36	36-40	–	37,0
Содержание серы (макс), ppm	500	50	15	15	350	50	30	5-10
Цетановый индекс	40	–	–	–	–	–	–	>52
Цетановое число	–	–	–	48	51	3	54-58	>55
Содержание аренов:								
- общее	35% об.	–	–	10% мас. 1,4% мас.	–	–	–	15% об.
- полициклических	–	–	–	–	11% мас.	1-6% мас.	1-4% мас.	2% об.
Фракционный состав: перегоняется при температуре, °С, не выше:								
90%	338	–	–	321	–	–	–	320
95%	366	–	–	–	–	340-360	340-360	340
конец кипения	–	–	–	348	360	–	–	350

1 – с 1 мая 2002 – на ароматические углеводороды; 2 – ожидаемые значения; 3 – Association of Petroleum Engineers (Ассоциация инженеров-нефтяников США)

9.2.3. Пути развития альтернативных топлив

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

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

Применяемые в настоящее время альтернативные топлива и высокооктановые добавки сильно различаются по токсичности. Сжиженные нефтяные газы (пропан-бутан) менее токсичны (ПДК + 1800 мг/м³) по сравнению с нефтяными бензинами (100 мг/м³) и дизельными топливами (300 мг/м³). Различаются по экологическим свойствам высокооктановые спиртовые добавки в бензин – метанол (5 мг/м³) и этанол (1000 мг/м³). Сжиженные нефтяные газы при использовании в бензиновых автомобилях и дизелях снижают токсичность отработавших газов. Но из-за низкого цетанового числа (18–22) в конце такта сжатия необходим впрыск в цилиндр запальной порции 20–40 % дизельного топлива, или двигатель должен быть оборудован искровым зажиганием. Газожидкостные топлива имеют преимущества по экологическим (*в 1,5–2 раза образуют меньше CO и на 30 % NO_x*) и экономическим (*дешевле бензина*) показателям. Практический интерес также представляют бензо-водородные и бензо-аммиачные топлива. Но использование сжиженных газов требует более сложного криогенного оборудования из-за низких температур кипения (°C): пропан-бутана (–42), природного газа метана (–162), водорода (–252,8) и аммиака (–33).

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

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

2) получение топлив на основе растительных жиров, а также маслоотходов пищевой промышленности и предприятий общественного питания (возможно получение топлив всех видов: бензины дизельные, котельные); преобладает производство дизельных топлив («биодизельное топливо»); топлива на базе растительных масел лидируют среди альтернативных продуктов. Например, применение дизельного топлива

на базе рапсового масла существенно снижает выбросы диоксида углерода, оксидов азота (на 50 %), аренов и сажи (на 50 %), при этом увеличивает выбросы оксида углерода и углеводородов, но без превышения допустимого предела.

Альтернативу традиционным топливам могут представлять *продукты процесса GTL* (gas-to-liquid). Процесс конверсии синтез-газа в легкие углеводороды (синтез Фишера-Тропша). Технология производства продукции GTL существенно отличается от обычной проточной схемы НПЗ с использованием каталитического крекинга. Продукты GTL конкурентноспособны с традиционными продуктами нефтепереработки: дизельные топлива GTL после компаундирования удовлетворяют или превосходят требования спецификаций на дизельное топливо по содержанию серы и цетановому числу, но уступают им по низкотемпературным свойствам (таблица 9.10).

Таблица 9.10

Продукты альтернативного процесса (GTL) получения топлив

Показатели	Нормы ЕС (2005 г.)	Котельно-печное топливо	Газойль каталитического крекинга «флюид»	Газойль процесса GTL
Содержание серы, млн ⁻¹ , не выше	50	2000	~2000	0
Плотность, кг/м ³ , не выше	845	860	900	790
Цетановое число, не ниже	51	40-45	30	75
Содержание полиаренов, % об., не выше	11	не определено	50	0
Температура выкипания 95%, °С, не выше	360	не определена	350	345

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

- 1) производством и использованием в качестве компонентов товарных бензинов продуктов процессов алкилирования, изомеризации;
- 2) использованием процессов обессеривания газойлей с помощью гидроочистки и деароматизации глубоким гидрированием;

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

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

9.2.4. Смазочные материалы

В решении экологических проблем применения смазочных материалов прослеживаются два направления. Первое – улучшение качества и разработка новых, экологически безопасных продуктов, Второе – утилизация и регенерация отработанных смазочных материалов.

Товарные смазочные материалы содержат основу – базовое масло (от 70 до 90 %) из нефтяного, альтернативного или смешанного сырья, а также присадки и добавки различного функционального назначения.

Нефтяные масла. *Токсичность нефтяных масел* повышается с ростом их молекулярной массы, кислотного числа, с повышением в их составе аренов, смол и соединений серы. Соединения с разветвленной боковой цепью менее токсичны, чем нормального строения. Циклические соединения обычно токсичнее алифатических, ненасыщенные соединения более токсичны, чем насыщенные. Опасность увеличивается с ростом растворимости масляных компонентов в жидкостях (вода, животные жиры), что повышает их проникновение в экосистемы и живые организмы.

Нефтяные масла, кроме обычной токсичности, обладают *фитотоксичностью* – способностью к ожиганию растений, зависящей от химического состава и физико-химических свойств масел. Наиболее фитотоксичными компонентами нефтяных масел являются непредельные и ароматические углеводороды, которые при окислении кислородом воздуха образуют кислоты, обладающие фитоцидным действием.

Канцерогенность. Арены (ПДК 0,01–100 мг/м³) олефины (1–10 мг/м³, соединения серы, азота и кислорода являются наиболее сильными канцерогенами в нефтяных маслах. Особую опасность представляют биологически активные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Показателем канцерогенности в большинстве стран служит содержание в масле бенз-*а*-пирена, суммарное токсическое действие которого примерно в 10000 раз выше по сравнению с оксидами азота. Масла содержат не более 50 млн⁻¹ бенз-*а*-пирена, прочих ПАУ – в количестве порядка от млн⁻¹ до трлн⁻¹ (большинство – соединения с алкильными боковыми цепями). При длительном воздействии на кожу нефтяные масла могут вызывать дерматиты и в некоторых случаях – раковые заболевания.

В целом, товарные базовые масла имеют невысокую токсичность, но отработанные масла и отработавшие газы двигателей содержат ПАУ типа бензантрацена, бензфлуорантена, бензальфапирена и др.

Испаряемость нефтяных дистиллятных смазочных масел с пределами выкипания 350–500 °С невысока, т. к. нефтяные масла имеют невысокие значения давления насыщенных паров. Повышенная испаряемость наблюдается преимущественно в условиях эксплуатации масляных фракций.

Биоразлагаемость и биостойкость масел. При хранении и эксплуатации техники во влажных условиях химический состав и свойства масла ухудшаются за счет поражения его микроорганизмами. Для работы в такой атмосфере требуется повышенная биостойкость смазочных материалов, достигаемая применением биоцидных присадок. А при попадании смазочных материалов в окружающую природную среду им необходима высокая биоразлагаемость, обеспечивающая быстрое самоочищение экосистем от загрязнений. Современные международные нормы для биоразлагаемости смазочных материалов составляют не ниже 70 % за 21 сутки.

Синтетические масла. В настоящее время их доля составляет от 5 до 15 % от общемирового объема производства смазочных материалов. По сравнению с нефтяными синтетические масла обладают лучшими эксплуатационными свойствами и, как правило, лучшими экологическими характеристиками. К ним относятся сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот, полиспирты, полиалкиленгликоли, поли- α -олефины (ПАО), полибутены, нетоксичные масла на основе перфторированных органических соединений, а также силиконы (простые полиэфиры алкилзамещенных производных кремния).

К экологически опасным базовым маслам относят алкиларены и органические фосфаты, а также масла на базе галогенорганических соединений.

Наиболее распространенным типом синтетических базовых масел в настоящее время являются ПАО, получаемые олигомеризацией олефинов C_8 – C_{12} , в основном – *n*-децена. Данные табл. 9.11 позволяют судить об испаряемости и совместимости с материалами уплотнений, связанных с химической природой синтетических продуктов.

Таблица 9.11

Склонность к испарению и совместимость с уплотнительными материалами

Продукт	Стойкость к потере массы вследствие испарения	Совместимость с уплотнительными материалами
Нефтяное масло	Удовлетворительная	Очень хорошая
Высокоочищенное – нефтяное масло и синтетические углеводороды	Хорошая	Хорошая
Эфиры	Хорошая	Удовлетворительная
Силиконы	Хорошая	Хорошая
Полиалкиленгликоли	Удовлетворительная	Удовлетворительная
Эфиры фосфорных кислот	Достаточно хорошая	Очень плохая
Силоксаны	Хорошая	Удовлетворительная
Фторированные продукты	Достаточно хорошая	Хорошая
Полиароматические углеводороды	Хорошая	Удовлетворительная

Растительные масла. Они обладают возобновляемостью ресурсов, хорошими смазочными и экологическими свойствами; жиры характеризуются высокой (100 %) биоразлагаемостью, они нетоксичны. Наиболее приемлемыми с экологической точки зрения являются растительные масла: рапсовое, подсолнечное (в Европе), соевое, кукурузное (в США), пальмовое и пальмоядровое (в Азии и Африке). Растительные масла *практически полностью биоразлагаются*; имеются ограничения по практическому применению – высокая стоимость. В таблице 9.12 представлены сведения о биоразлагаемости нефтяных, синтетических и растительных базовых масел.

Таблица 9.12

Сведения о биоразлагаемости различных типов масел

Масла	Биоразлагаемость, % (за 21 день)
Нефтяные	17–45
Синтетические: – полиальфаолефиновые – простые полиэфиры – сложные эфиры – полиэтиленгликоль (мол. массы 300)	0–30 11–25 5–94 до 100
Растительные: – в целом – рапсовое (рафинат)	70–100 100

Сравнительные сведения о биоразлагаемости рапсового и нефтяного масел селективной очистки, а также данные по загрязнению ими водных объектов даны в табл. 9.13. Показатели химического и биологического потребления кислорода при разложении смазочного материала в окружающей среде (соответственно ХПК и БПК) характеризуют потенциальную возможность возникновения дефицита кислорода в почве или воде (в воде – «техногенное цветение» за счет избытка углекислоты).

Таблица 9.13

Экологические характеристики растительного и нефтяного масел

Показатели	Рапсовое (рафинат)	Нефтяное SN 150
Растворимость в воде, %	< 0,1	< 0,01
Биоразлагаемость, % через 7 сут. через 21 сут.	98 100	25 45
Химическое потребление кислорода (ХПК), мг/л · 10 ⁶ *	2,6-2,7	2,0-2,9
Биологическое потребление кислорода (БПК), мг/л · 10 ⁶ ХПК:БПК	1,5 1,7	0,45 4,4
Класс опасности по отношению к воде **	WGKO (неопасно)	WGKO (неопасно)

*) Аналогичные значения для синтетических сложных эфиров и полиэтиленгликоля молекулярной массы 300 составляют соответственно 2,5 и 1,9 мг/л · 10⁶

**) Классификация ФРГ

9.2.5. Утилизация и регенерация смазочных материалов

Экологически безопасная утилизация отработанных смазочных масел (ОСМ) предполагает их переработку с получением товарных продуктов различного назначения: масел, пластических смазок, смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) и др. Основное место в решении проблемы занимают *отработанные нефтяные масла* – около 50 % от потребления свежих продуктов, при этом ОСМ составляют около 30 % всех нефтяных отходов. При сборе ОСМ подразделяют на три группы: ММО (отработанные моторные масла), МИО (отработанные индустриальные масла) и СНО (смеси отработанных нефтепродуктов). ММО и МИО используют как сырье для регенерации и очистки, СНО перерабатывают на НПЗ в смеси с сырой нефтью. При этом возможно собирать: моторных и индустриальных масел – до 20–40 %, а трансформаторных – 80–90 % от объема отработанных продуктов. Мировой сбор ОСМ составляет около 15 млн. т/год, из них подавляющее количество

(70–80 %) сжигается как компонент топлива. До сих пор в большинстве стран отсутствует централизованный сбор ОСМ. В Европе – самый высокий до 57 % (до 1,6 млн. т/год), и использование ОСМ в качестве топлива – 60 % отн. В настоящее время ОСМ подвергают различным видам переработки.

- Вторичная переработка в виде смесей: в основном нефтяных масел, иногда – с незначительными примесями синтетических масел и СОТС, с получением базовых компонентов.

- Раздельная регенерация по маркам с получением продуктов соответствующего назначения. В этом случае удаляют продукты старения и загрязнений без разрушения и отделения присадок, недостающее количество которых вводят на заключительной стадии приготовления товарных масел.

- Переработка смесей ОСМ или очистка отдельных отработанных продуктов с целью получения котельного топлива.

- Использование в качестве низкокачественных топлив или компонентов других нефтяных топлив.

Вопросы к подразделу 9.2

1. Какие свойства топлив и смазочных материалов относятся к экологическим?

2. Какие виды нефтепродуктов оказывают более негативное воздействие на окружающую среду?

3. Как нормируются содержания наиболее опасных нефтепродуктов (ПДК) в воде, почве и воздухе?

4. Какие экологически опасные продукты содержатся при сгорании жидких и газообразных топлив?

5. Чем отличаются требования отечественных и зарубежных стандартов неэтилированных бензинов?

6. По каким показателям Всемирной хартии производителей топлива классифицируются бензины?

7. Какие требования качества заложены в Европейской спецификации на дизельное топливо EN 590?

8. Какие депрессорные присадки используются для улучшения качества дизельного топлива в России и за рубежом?

9. В чем отличие показателей цетановое число и цетановый индекс?

10. Какие альтернативные топлива могут быть использованы ?

11. В чем отличие альтернативных топлив от нефтяных в точки зрения экологии?

12. В чем преимущества использования растительных масел перед нефтяными?

13. Что понимают под биоразлагаемостью масел?

14. В чем заключается сущность способов регенерации отработавших масел?

9.3. Методы оценки качества топлив и смазочных материалов (метрология, стандартизация и сертификация)

Система оценки качества топлив и смазочных материалов в России находится в состоянии изменения в направлении полного соответствия требованиям мировой экономики. Основным гарантом обеспечения высокого качества продукции является использование достижений метрологии, основ стандартизации и сертификации товарной продукции. В 2003 году в России в силу закон «О техническом регулировании», предусматривающий создание системы технического регулирования в стране. Закон устанавливает следующие основные документы: *технические регламенты, стандарты, сертификаты*.

9.3.1. Метрология, стандартизация и сертификация топлив и смазочных материалов

Метрологию подразделяют на *теоретическую* (теория измерений), *прикладную* (практическое применение метрологии) и *законодательную* (порядок обеспечения единства измерений и единообразия средств измерений). Для химмотологов наиболее важны положения *прикладной* метрологии, касающиеся испытаний топлив и смазочных материалов, погрешностей, воспроизводимости, повторяемости (сходимости) результатов испытаний. Погрешности и воспроизводимости результатов испытаний определяют в соответствии с ГОСТ Р 51672-2000. Например, установлены следующие требования по воспроизводимости и сходимости при определении октанового числа автомобильного бензина. Два результата испытаний, полученные одним исследователем на одной установке, признают достоверными (с 95%-й доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0,5 пункта (норматив повторяемости (сходимости)). Два результата испытаний, полученные на двух разных установках, признают достоверными (с 95%-й доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышает 1,6 пункта (норматив воспроизводимости).

Стандарт – нормативно-технический документ, регламентирующий требования к качеству продукции и позволяющий контролировать важнейшие свойства нефтепродукта в процессе его производства и применения.

В зависимости от объекта стандартизации и уровня его утверждения (принятия) стандарты делят на следующие категории: международный, региональный международный, национальный (например, ГОСТ Р), межгосударственный (ГОСТ) и стандарт предприятия (СТП).

Международные стандарты принимают международные общепризнанные организации, например, неправительственные организации по стандартам – ISO (международная) и ИЕС (европейская).

Региональные международные стандарты принимают межправительственные организации, например, в Европе – СЕН (Европейский комитет по стандартам), ENSI (Европейский институт телекоммуникационных стандартов) и др.

ГОСТы (бывшего СССР) действуют на территории большинства государств (бывших союзных республик) – всего около 22 тысяч стандартов.

ГОСТ Р – российский национальный стандарт, утверждаемый федеральным органом по стандартизации. Закон о техническом регулировании требует использовать международные стандарты при разработке национальных стандартов. В России применяются два вида стандартов – на продукцию и на методы контроля качества продукции.

Стандарты предприятия (СТП) допускаются принимать организациям самостоятельно для совершенствования производства, обеспечения высокого качества продукции, услуг, распространения и использования новых результатов исследований, испытаний и разработок.

Технические условия (ТУ) российских предприятий – это примерный аналог фирменного стандарта.

В мировой практике национальные стандарты – необязательный документ, действует принцип добровольности их применения. Обычно продукция предприятий производится и конкурирует в соответствии не с национальными, а с фирменными стандартами, требования которых выше национальных. Государство регулирует только то, что касается исключительно безопасности продукции для потребителя. Такие стандарты (около 2 тысяч) регламентируются законами и постановлениями правительства. Для организации бизнеса сокращаются до минимума неэффективные расходы по согласованию с властями избыточных требований к продукции. Закон «О техническом регулировании» существенно ограничивает государственное регулирование в экономике.

Сертификация топлив и смазочных материалов предназначена для контроля качества готовой продукции, поступающей на рынок. Согласно закону «О техническом регулировании», сертификат – это документальное удостоверение (подтверждение) соответствия продукции требованиям технического регламента, стандарта или условиям договора. Сертификацию осуществляет независимая (третья) сторона. Системы сертификации действуют на международном, региональном и национальном уровне. Сертификация может быть добровольной (по инициативе юридических или физических лиц) и обязательной (осуществляется органом по сертификации на основании договора с заявителем – номенклатуру объектов устанавливает правительство).

В России для проведения сертификации импортируемой продукции аккредитованы зарубежные органы по сертификации (Германии, Швейцарии, Венгрии и др. стран).

Наряду с действующей системой сертификации в России действует закон «О лицензировании». Лицензирование – это разрешение государства конкретному предприятию заниматься определенным видом деятельности.

9.3.2. Испытания топлив и смазочных материалов

Одна из основных методологических задач химмотологии – обоснование минимального объема испытаний, необходимого и достаточно для подготовки квалифицированного заключения о допуске топлив и смазочных материалов к производству и применению (принимает Межведомственная комиссия).

Оценка качества топлив и смазочных материалов производится на производство и применение нефтепродуктов в технике, в том числе новых и модернизированных топлив и смазочных материалов. *Новый нефтепродукт* – это продукт для новой области применения, вырабатываемый по новой технологии или на новом сырье. *Модернизированный (улучшенный) нефтепродукт* – это продукт, сохранивший область применения, но вырабатываемый с изменением состава базовых компонентов, и (или) технологического режима производства, и (или) композиции присадок. *Опытный нефтепродукт* – это новый или модернизированный продукт, изготовленный на промышленной или опытно-промышленной установке для проверки его соответствия заданным требованиям. *Приемочные испытания* – это испытания опытных образцов нефтепродуктов:

1) нового нефтепродукта для оценки его влияния на надежность и технические характеристики техники;

2) модернизированного нефтепродукта для оценки его физико-химических и эксплуатационных свойств по Комплексу методов квалификационной оценки (КМКО). Такие испытания называют *квалификационными*.

Система испытания новых и улучшенных топлив и смазочных материалов в России предусматривает четырехэтапную оценку качества топлив и смазочных материалов (см. табл. 9.14).

Таблица 9.14

Классификация методов и основные этапы испытаний топлив, смазочных материалов и спецжидкостей

Этапы испытаний	Вид испытания	Цель, объем испытаний	Методики, оборудование для испытания
I	Квалификационные по КМКО	Оценка соответствия нового или модернизированного продукта техническим и экологическим требованиям нормативной документации, требованиям КМКО	Лабораторно-стендовые методики и установки
II	Стендовые	Оценка эксплуатационных свойств, конструкционной совместимости новых продуктов	Стендовые полно-размерные двигатели, агрегаты
III	Полигонные или контрольно-летные (в авиации)	Оценка влияния новых продуктов на надежность работы техники, соответствия продукта тактико-техническому заданию	Серийная военная или авиационная техника
IV	Эксплуатационные или эксплуатация под наблюдением	Оценка особенностей применения новых продуктов в условиях эксплуатации техники	Серийная техника

При отрицательном результате испытаний на любом этапе опытный образец топлива или смазочного материала возвращается на доработку с последующими испытаниями, начиная с первого этапа. Для допуска к производству и применению модернизированных продуктов, как правило, достаточно положительных результатов квалификационных испытаний, а новых продуктов – квалификационных и стендовых испытаний.

Методы оценки физико-химических показателей (первый этап испытаний) предназначены для определения величин каких-либо определенных физических, химических констант, а также группового химического состава и некоторых эксплуатационных свойств топлив и

смазочных материалов в стандартных лабораторных условиях. Можно выделить следующие основные принципы и этапы разработки методов оценки качества топлив и смазочных материалов: выбор объектов испытания; выбор способов моделирования химмотологических процессов; определяющих факторов, параметров, критериев оценки качества продуктов; разработка физико-химических моделей объектов применения топлив и смазочных материалов; разработка конструкций экспериментальных установок (приборов); экспериментальные исследования на физических моделях и реальных объектах применения Т и СМ; построение математических моделей химмотологических процессов.

Комплексы методов квалификационной оценки (КМКО) продуктов разработаны для допуска к производству и применению новых топлив и смазочных материалов, получаемых с принципиальными изменениями состава сырья и технологии их производства. Это относительно короткие испытания, заменяющие длительные испытания Т и СМ на полноразмерных двигателях, на стендах и в эксплуатации. Научно обоснованные КМКО, первоначально предложенные и разработанные по инициативе профессора К.К. Папок, позволяют в короткие сроки надежно и объективно оценить эксплуатационные свойства новых топлив и смазочных материалов. В отличие от многомесячных, с затратой тысяч тонн топлив и многих тонн смазочных материалов стендовых и эксплуатационных испытаний продолжительность испытаний по КМКО обычно не превышает 1–1,5 месяцев с затратой 150–200 л топлива или 20–30 кг смазочного материала. Для каждого вида топлива и смазочного материала разработан отдельный КМКО, утвержденный Межведомственной комиссией (к настоящему времени около 40).

Ниже перечислены примеры параметров, определение которых предусмотрено для некоторых широко применяемых видов топлив и смазочных материалов.

КМКО топлив для авиационных газотурбинных двигателей включает определение следующих показателей качества: термоокислительной стабильности в динамических условиях и в условиях циркуляции при температуре 250 °С; противоизносных свойств (на стенде и на приборе); коррозионной активности; характеристик сгорания (на однокамерной установке); люминометрического числа (излучательной способности пламени); стабильности при длительном хранении; удельной объемной электропроводности; содержание металлов. Требуемое количество испытуемого образца топлива составляет 5–100 л (в зависимости от марки топлива).

КМКО масел для четырехтактных форсированных транспортных дизельных двигателей предусмотрено определение следующих показате-

телей качества: вязкости при 40, 100 °С; индекса вязкости; щелочного числа; сульфатной зольности; испаряемости по NOАК; массовой доли активных элементов; антиокислительных свойств и т. д. Всего для этого вида масел определяют 17 показателей качества, включая вышеуказанные, требуемое количество испытуемого образца – 40 л.

КМКО для антифрикционных пластических смазок общего назначения предусматривает определение следующих показателей качества: температуры каплепадения; предела прочности при сдвиге; эффективной вязкости; пенетрации; трибологических свойств (на четырехшариковой машине трения и т. д.). Всего для этого вида смазок определяют 17 показателей качества.

К настоящему времени разработаны КМКО для всех основных видов топлив и смазочных материалов, в том числе: 10 комплексов – для топлив, 10 – для масел, 3 – для пластических смазок, 4 – для рабочих жидкостей, 3 – для рабоче-консервационных жидкостей, 1 – для пленкообразующих ингибированных нефтяных составов. КМКО периодически пересматриваются и совершенствуются по мере развития техники, повышения требований к качеству топлив и смазочных материалов, совершенствования приборов и установок.

При необходимости производится оперативный контроль качества топлив и смазочных материалов с помощью специальных экспресс-методов. Для экспресс-контроля созданы приборы и установки, которые, в отличие от лабораторных, имеют небольшие габариты, массу и низкую стоимость, например:

- Октанометр – диапазон измерения октанового числа 66–98 пунктов (по диэлектрической проницаемости), масса прибора 1,2 кг, габариты 120 x 60 x 320 мм, время определения 10 минут.

- Анализатор низкотемпературных свойств топлив (определение температур помутнения, начала кристаллизации и застывания) – диапазон измерения от +10 до –65 °С, масса прибора 10 кг, габариты 310 x 150 x 150 мм, время определения 20 минут и т. д.

Стендовые испытания (второй этап) проводят на двигателях или агрегатах в условиях, характерных для применения топлив и смазочных материалов в эксплуатации. Дают возможность оценить пригодность этих продуктов и для других типов двигателей и агрегатов, помимо тех, на которых проходили испытания.

Полигонные, или контрольно-летные, испытания (третий этап) проводят на военной или авиационной технике по специальным программам.

Эксплуатационные испытания (четвертый этап) проводят на серийных двигателях и агрегатах до выработки полного ресурса для

оценки свойств топлив и смазочных материалов в реальных условиях эксплуатации техники. Результаты стендовых и эксплуатационных испытаний считаются удовлетворительными, если характеристики двигателя (агрегата) на испытываемом топливе, смазочном материале практически не отличаются от тех, которые были получены на стандартном продукте.

Во многих случаях можно исключать проведение дорогостоящей и длительной испытательной работы, т. к. многоэтапная система испытаний надолго задерживает внедрение новых топлив и смазочных материалов.

Контроль качества товарных топлив и смазочных материалов в условиях применения – одно из необходимых условий обеспечения надежной, безаварийной работы техники. Цели осуществления такого контроля:

- исключения возможности применения при эксплуатации техники некондиционных продуктов;
- обнаружение порчи продуктов при транспортировке, хранении и заправке;
- наблюдения за изменениями качества продуктов, находящихся в резервуарах, топливных баках, решения вопроса своевременной их замены или корректировки качества;
- установления путем лабораторных анализов соответствия качества продуктов требованиям ГОСТов или ТУ.

Контроль качества топлив и смазочных материалов в условиях применения подразделяется на следующие виды: *приемо-сдаточный, контрольный, полный и арбитражный*.

Приемо-сдаточный анализ качества предназначен для подтверждения того, что поступившие на базу (склад) топлива и смазочные материалы соответствуют тем сортам, которые указаны в прилагаемых документах. В этом случае достаточно определения ограниченного числа параметров, например, плотности, содержание воды и мехпримесей.

Контрольный анализ топлива и смазочных материалов должен показать, не произошло ли значительного изменения качества продукта при хранении или смешения различных сортов при перекачке. Количество анализируемых показателей ограничено, но может быть увеличено добавлением тех, которые наиболее склонны к изменениям при хранении продуктов.

Полный анализ топлива и смазочных материалов предназначен для получения всесторонней оценки качества продуктов. Полный анализ необходимо производить, например, перед закладкой топлив и смазочных материалов в хранилище. Полный анализ включает определение как физико-химических, так и некоторых эксплуатационных показате-

лей, например, термоокислительной стабильности, коррозионной агрессивности и др.

Арбитражный анализ проводят при возникновении разногласий в оценке качества топлив и смазочных материалов лабораториями производителя и потребителя, либо отправителя и получателя. В этом случае определяют все показатели качества согласно стандартам на продукты.

Вопросы к подразделу 9.3

1. Какие основные документы вводятся для оценки качества топлив и смазочных материалов?
2. Какие виды стандартов используются в разных странах мира?
3. Какие используются методы оценки физико-химических свойств?
4. Для какой цели разработаны комплексы методов квалификационной оценки (КМКО) топлив и масел?
5. Для какого типа нефтепродукта используются КМКО?
6. Какие виды контроля качества топлив и масел используются?

9.4. Взаимозаменяемость отечественных и зарубежных топлив и смазочных материалов

Решение вопросов взаимозаменяемости топлив и смазочных материалов отечественного и зарубежного производства осуществляется на основе изучения, обобщения и анализа спецификаций и опыта применения на различных видах техники. Основной принцип взаимозаменяемости – соответствие показателей качества тех и других топлив аналогичного назначения. Для решения вопросов взаимозаменяемости смазочных масел отечественного и зарубежного производства, как и в случае взаимозаменяемости топлива, необходимо изучать системы классификации и свойства смазочных масел различных стран, чтобы выбирать смазочные масла одинакового назначения с необходимой вязкостью и близкими эксплуатационными свойствами.

9.4.1. Взаимозаменяемость топлив

Бензины отечественного и зарубежного производства при проведении работы по взаимозаменяемости сопоставляют по качеству, рассматривая следующие основные показатели. *Испаряемость*. Для обеспечения легкого запуска, быстрого прогрева и хорошей приемистости двигателя требуется бензин с хорошей летучестью (30–215 °С). Применение бензина облегченного фракционного состава увеличивает его расход, вызывает обледенение карбюратора, образование паровых про-

бок в топливном насосе. Применение бензина утяжелено фракционного состава затрудняет холодный пуск двигателя, ухудшает приемистость. С учетом зимних и летних температур воздуха бензины делят на классы по испаряемости.

Антидетонационные свойства. Фирмы-изготовители техники обычно сами устанавливают требования по октановому числу для своих автомобилей, учитывая сезон и географическое положение районов применения топлив. Повышенные температуры окружающей среды увеличивают, а большие абсолютные влажности и высота над уровнем моря – снижают требования к ОЧ бензина.

Стабильность при хранении. Повышенная окисляемость бензинов приводит к образованию смол, лаков, нагаров в камере сгорания и впускной системе двигателя, нарушению его работы. По этой причине в бензины вводят антиокислительные присадки, деактиваторы металла, ограничивают содержание в них фактических смол (5 мг/100 мл).

Конструкционная совместимость. Примеси в бензине даже в небольших концентрациях ухудшают характеристики двигателя. Например, меркаптаны вызывают коррозию цветных металлов и сплавов, фосфор, свинец деактивируют катализатор дожигания, кислородсодержащие добавки (спирты, эфиры) могут вызывать набухание уплотнений и шлангов, усиливать электрохимическую коррозию.

Моющие свойства. В системе впуска двигателя (карбюраторе или форсунках, клапанах) в высокотемпературных зонах нестабильные компоненты бензина образуют отложения. Поэтому бензин может содержать моющие присадки. В России разработан ГОСТ Р 51105-97 на неэтилированные бензины, соответствующие по уровню качества требованиям европейских стандартов (см. табл. 9.15). Этот стандарт введен в действие с 01.01.1999 г. (наряду с действием ГОСТ 2084-77 на этилированные и неэтилированные бензины). Испытания бензинов могут производиться по отечественным ГОСТам или стандартам ASTM.

Содержанием марганца определяют только для бензинов с марганцевым антидетонатором (МЦТМ). Бензины, направляемые для длительного хранения (5 лет) в Госрезерв и Министерство обороны, должны иметь индукционный период не менее 1200 мин. Допускается использование марганцевого антидетонатора в концентрации не более 50 (Нормаль-80) и не более 18 мг Mn/дм³ (Регуляр-91).

Бензин Нормаль-80 предназначен для заправки грузовых автомобилей (наряду с А-76), Регуляр-91 – для замены АИ-93 (этилированного), Премиум-95 и Супер-98 – в основном для импортных автомобилей.

Для улучшения экологических свойств бензинов ограничивается содержание бензола (не более 5 % об.).

Таблица 9.15
Требования к качеству современных отечественных неэтилированных бензинов (ГОСТ Р 51105-97)

Показатели	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер-98	Метод испытаний
Октановое число, не менее: моторный метод исследования	76,0	82,5	85,0	88,0	ГОСТ 511-82; ASTM D 2700
исследовательский метод	80,0	91,0	95,0	98,0	ИСО 5163-90; ASTM D 2699-94 ИСО 5164-90
Содержание свинца, г/дм ³ , не более	0,010	0,010	0,010	0,010	ГОСТ 28828-90 ASTM D 3237-90; EN 237
Содержание марганца, мг/дм ³ , не более	50	18	–	–	ГОСТ Р 51105-97 ASTM D 3831-94
Содержание фактических смол, мг/100см ³ , не более	5,0	5,0	5,0	5,0	ГОСТ 1567-83 ASTM D 381-94; EN 5
Индукционный период, мин, не менее	360	360	360	360	ГОСТ 4039-88 ASTM D 525-95; ИСО 7536-94
Массовая доля серы, % не менее	0,05	0,05	0,05	0,05	ГОСТ Р 50442-92 ASTM D 1266-91, 2622-94, 4294-90; ИСО 8754-92
Объёмная доля бензола, %, не более	5	5	5	5	ГОСТ 29040-90 ASTM D 4420-94, 3606-92, 4053-91; EN 238
Испытание на медной пластине	Выдерживает, класс 1	Выдерживает, класс 1	Выдерживает, класс 1	Выдерживает, класс 1	ГОСТ 6321-92; ASTM D 130-94 ИСО 2160-85
Внешний вид	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	ГОСТ Р 51105-97
Плотность при 15°С, кг/м ³	700–750	725–780	725–780	725–780	ГОСТ Р 51105-97 ASTM D 1298-90 5052-91; ИСО 3675-93, 3838-83

Введено 5 классов испаряемости для рационального применения бензинов в различных климатических районах страны. Так, для 1-го класса предусмотрено давление насыщенных паров 35–70, а для 5-го 80–100 МПа. Дополнительно для каждого класса регламентируются фракционный состав и индекс испаряемости.

Разработаны ТУ 38.401-58-197-97 на мало- и неэтилированный авиационный бензин Б-100/130, по качеству соответствующий требованиям ASTM D 910 и европейским спецификациям на бензины марок 100 и 100LL. Эти бензины имеют улучшенные экологические свойства, содержат тетраэтилсвинца не более 2,2 и 1,0 г/кг, соответственно.

Дизельные топлива отечественного и зарубежного производства при проведении работы по взаимозаменяемости сопоставляют по качеству, рассматривая следующие наиболее важные показатели:

Испаряемость связана с экологическими свойствами – склонностью к дымлению и пожароопасностью. Поэтому ограничивают температуры испарения 90 % топлива и вспышки. *Воспламеняемость* (характеризуется величиной цетанового числа) влияет на лёгкость запуска двигателя, продолжительность дымления после пуска, приемистость до прогрева и интенсивность «дизельного стука» на холостом ходу. С уменьшением задержки самовоспламенения (увеличением ЦЧ) топливоздушная смесь в отработавших газах уменьшается содержание СО и углеводородов.

Вязкость влияет на качество распыливания топлива в камере сгорания. Быстроходные (автомобильные) дизели работают практически без дымления на маловязких, а тихоходные (судовые) двигатели – на более вязких топливах. Величина минимальной вязкости устанавливается таким образом, чтобы исключить повышенный износ деталей топливных насосов высокого давления.

Низкотемпературные свойства (температуры помутнения, застывания, предельной фильтруемости) влияют на прокачиваемость топлива в зимний период. Производство сезонных топлив частично решает проблему. Для улучшения текучести при низких температурах расширяется использование в дизельных топливах депрессорных присадок.

Стабильность при хранении (химическая стабильность) характеризуется склонностью дизельного топлива к окислению с образованием смолистых веществ, а в судовых топливах, содержащих остаточные компоненты – асфальтенов. Для повышения химической стабильности в дизельные топлива добавляют антиокислители, в некоторых случаях – дисперсанты, деактиваторы меди. При хранении дизельного топлива в условиях повышенной влажности и температуры образуется шлам –

продукты жизнедеятельности бактерий и грибов. Эти процессы подавляют добавлением в топливо биоцидных присадок.

Конструкционная совместимость зависит от содержания в дизельном топливе механических примесей, воды, нарушающих работу прецизионных узлов насосов и форсунок с малыми отверстиями. Сернистые соединения в топливе сгорают с образованием коррозионно-агрессивных оксидов серы, ускоряющих износ деталей двигателя и срабатываемость присадок в масле. Срок службы масла до замены сокращается с увеличением содержания общей серы в топливе. Для топлив с повышенным содержанием малостабильных и высококипящих компонентов, склонных к образованию отложений в двигателе, ограничивают величину коксуемости и температуру отгонки 90 % топлива.

Содержание серы – важнейший показатель экологических свойств топлива, величина которого ограничивается законодательно для сокращения загрязнения окружающей среды оксидами серы в отработавших газах двигателя.

Анализ вышеприведенных показателей качества отечественных и зарубежных дизельных топлив и европейских требований к качеству позволил разработать технические условия ТУ 38.401-58-296-2001 на автомобильное дизельное топливо (EN 590) (введены в действие с ноября 2001 г). Предложены 6 сортов дизельных топлив для применения в районах страны с умеренным климатом, 5 классов ДТ – с арктическим климатом, отличающихся по низкотемпературным свойствам. Сорта, обозначаемые латинскими буквами, различаются по максимально допустимой предельной температуре фильтруемости (°С, метод испытания EN 116): А (+5), В (0), С (–5), D (–10), Е (–15), F (–20). Классы 0–4 различаются по низкотемпературным свойствам и плотности (см. табл. 9.16). Независимо от сорта и класса дизельных топлив к ним предъявляются следующие технические требования (см. табл. 9.17).

Реактивные топлива отечественного и зарубежного производства широко используются в гражданской авиации при выполнении международных пассажирских и грузовых перевозок. При проведении работы по взаимозаменяемости топлив исследуют и сопоставляют их по качеству, рассматривая следующие наиболее важные показатели:

Испаряемость обуславливает устойчивое, с высокой полнотой сгорание топлива, надежный запуск двигателя и потери топлива от испарения на больших высотах. Испаряемость топлива зависит от фракционного состава. Оптимальны следующие пределы выкипания топлива для самолетов дозвуковой авиации: начало кипения 130–150, конец кипения 250–280 °С.

Таблица 9.16

Климатические требования на сорта и классы дизельных топлив

Показатель	Классы					Метод испытания
	0	1	2	3	4	
Предельная температура фильтруемости, °С, макс.	-20	-26	-32	-38	-44	EN 116
Температура помутнения, °С, макс.	-10	-16	-22	-28	-34	EN 3015
Плотность при 15 °С, кг/м ³ : макс. миним.	800	800	800	800	800	EN ISO 3675:1998
	845	845	840	840	840	EN ISO 12185:1996

Полнота сгорания топлива. Характеризуется высотой некоптящего пламени и люминометрическим числом. Эти показатели ухудшаются при повышении содержания в топливе аренов, особенно нафталиновых, концентрация которых не должна превышать 1,5–2 % об. (в топливе Т-6 – не более 0,5 % об.).

Теплота сгорания. Определяет дальность полета самолета. В дозвуковой авиации объем топливных баков самолета строго не ограничен, поэтому нормируют массовую теплоту сгорания топлива (42,9–43,1 кДж/кг). В сверхзвуковом самолете объем баков строго лимитирован, поэтому большее значение приобретает объемная теплота сгорания топлива. Регламентирование объемной теплоты сгорания топлива добиваются путем установления повышенной нормы на плотность топлива (плотность топлива Т-6 – не менее 840 кг/м³).

Прокачиваемость зависит от вязкости топлива, содержания в нем механических примесей, эмульсионной воды, образования паровых пробок в топливной системе самолета. Допустимый верхний предел кинематической вязкости 8–16 мм²/с при минус 40° С (топлива Т-6 – не более 60 мм²/с). Нижний предел вязкости составляет 1,3–1,5 мм²/с при +20°С (топлива Т-6 – не более 4,5 мм²/с), чтобы избежать повышенного износа узлов трения топливных насосов. В условиях длительного полета самолета (более 5 ч), также при хранении топлива на складах и транспортировании в зимний период происходит глубокое охлаждение топлива (до –30,–40°С), кристаллизация н-алканов и ухудшение прокачиваемости топлива через фильтры. Поэтому температура начала кристаллизации наиболее распространенных реактивных топлив типа РТ, ТС-1, Т-8В находится в пределах от –50 до –60°С. Несколько более высокие температуры начала кристаллизации зарубежных топлив типа Jet А-1 допускаются с учетом менее жестких климатических условий в большинстве зарубежных стран. Количественные нормы на содержание в топливе мехпримесей и воды не устанавливаются (производится визу-

альный контроль). Удаление мехпримесей и эмульсионной воды из топлив производят путем отстаивания, фильтрования и сепарирования на складах и при заправке самолетов. Выделение из топлива растворенной воды (0,001–0,01 % мас.) при охлаждении топлива в условиях длительного полета предотвращают добавлением в топливо противоводокристаллизующих присадок.

Таблица 9.17

Технические требования на автомобильное дизельное топливо

Показатель	Единицы	Пределы		Метод испытания
		минимум	максимум	
Цетановое число		51,0	–	EN ISO 5165:1998
Цетановый индекс		46,0	–	EN ISO 4264
Плотность при 15 °С	кг/м ³	820	845	EN ISO 3675:1998 EN ISO 12185:1996
Содержание полициклических аренов	%мас.	–	11	IP 391:1995
Содержание серы	мг/кг	–	350	ENISO 14596:1998 EN ISO 8754:1995 EN ISO 24260:1994
Температура вспышки	°С	>55	–	EN 2719
Коксовый остаток (10%-го остатка разгонки)	%мас.	–	0,30	EN ISO 10370
Зольность	%мас.	–	0,01	EN ISO 6245
Содержание воды	мг/кг	–	200	Проект EN ISO 12937:1996
Общее загрязнение	мг/кг	–	24	EN ISO 12662
Коррозионная агрессивность меди (3 ч при 50 °С)	оценка	Класс 1		EN ISO 2160
Окислительная стабильность	г/м ³	–	25	EN ISO 12205
Смазочная способность, скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С	мкм	–	460	ISO 12156-1
Вязкость при 40 °С	мм ² /с	2,00	4,50	EN ISO 3104
Фракционный состав % об. перегоняется: до 250 °С до 350 °С 95 % об. перегоняется при	%об. °С	 85	 360	Проект EN ISO EN ISO 405:1998

Склонность к образованию отложений наблюдается у топлив с низкой химической и термоокислительной стабильностью. Заправка самолетов, эксплуатируемых на международных воздушных линиях, должна производиться взаимозаменяемыми топливами типа отечественного РТ или зарубежного Jet A-1 с удовлетворительной химической и термоокислительной стабильностью. Такие топлива получают с использованием гидрогенизационных процессов и добавлением антиокислительных присадок.

Совместимость с материалами топливных систем. Примеси, содержащиеся в реактивных топливах, могут корродировать металлические детали, разрушать неметаллические материалы (резины, полимеры) топливных систем, продукты сгорания топлив – вызывать высокотемпературную коррозию камер сгорания и лопаток турбин. Взаимозаменяемые топлива должны содержать строго ограниченное количество химически активных примесей: меркаптанов (не более 0,001–0,003 % масс.), продуктов глубокого окисления углеводородов (кислотность не более 0,2–0,7 мг КОН/100 мл), ванадийсодержащих соединений (не более 10–5 % мас). Удаление этих примесей происходит при гидроочистке топлив. Ускоренное образование продуктов окисления, в том числе гидрперекисей (окисляют и разрушают неметаллические материалы), в гидроочищенных топливах предотвращают добавлением антиокислительных присадок.

Противоизносные свойства. Неудовлетворительные противоизносные (смазочные) свойства топлив, вызывающие повышенный износ сфер плунжеров, наклонной шайбы топливных насосов высокого давления, характерны для гидроочищенных топлив, лишенных поверхностно-активных гетероатомных соединений. Для решения вопросов взаимозаменяемости топлив необходимы испытания противоизносных свойств топлив на приборах типа HFRR или специальных стендах. В топлива с неудовлетворительными противоизносными свойствами необходимо добавлять противоизносные присадки – соединения, содержащие в молекуле полярные функциональные группы типа карбоксильных.

Электризуемость топлив связана с недостаточной удельной электропроводимостью углеводородов, являющихся диэлектриками (удельная электропроводимость 5–10 пСм/м). Поэтому при перекачке в топливе возникают и накапливаются заряды статического электричества. Разряды статического электричества могут воспламенять пары топлива. Ограничение скорости перекачки топлив (не более 500–1100 л/мин) затрудняет эксплуатацию авиатехники. Обеспечение пожаробезопасности при заправке летательных аппаратов топливом с необходимой скоростью возможно при введении в топливо антистатических присадок типа ASA-3, Сигбол и др. в концентрации до 0,0002 % мас., увеличивающих удельную электропроводимость топлива до величин не менее 50 пСм/м.

Для радикального решения вопросов взаимозаменяемости отечественных и зарубежных реактивных топлив разработан и введен в действие с 2004 г. ГОСТ Р 52050-2003 «Авиационное топливо для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet A-1)». В табл. 9.18 приведены технические требования на авиационное топливо Jet A-1, широко применяемое при заправке самолетов на международных авиалиниях. Стандарт разработан на основе зарубежных спецификаций ASTM D 1655-2001 и DEF STAN 91-91/4-2002.

Экологические свойства такого топлива невысоки вследствие достаточно высокого содержания серы (до 0,25 % мас.) и аренов (до 25 % об.). Однако, как правило, фактическое качество применяемого топлива значительно выше, чем установленное техническими требованиями.

Взаимозаменяемость смазочных масел. Для решения вопросов взаимозаменяемости смазочных масел отечественного и зарубежного производства необходимо изучать системы классификации и свойства смазочных масел различных стран, чтобы выбирать для применения смазочные масла одинакового назначения с необходимой вязкостью и близкими эксплуатационными свойствами. Наиболее широко применяются на разнообразной технике моторные масла: нефтяные, синтетические и полусинтетические (частично синтетические). Поэтому принципы взаимозаменяемости смазочных масел наиболее целесообразно рассмотреть на примере наиболее распространенных моторных масел.

Классификации России и стран СНГ подразделяют моторные масла на классы по вязкости и группы по назначению и уровню эксплуатационных свойств (ГОСТ 17479.1-85). В зависимости от вязкости ($\text{мм}^2/\text{с}$ при $100\text{ }^\circ\text{C}$) моторные масла делят на классы:

- летние – 8, 10, 12, 14, 16, 20, 24;
- зимние – 3, 4, 5, 6, 8;
- всесезонные.

Всесезонные моторные масла маркируют таким образом, чтобы одна цифра (в числителе) обозначала зимний, вторая (в знаменателе) – летний класс, индекс «з» – загущенное масло с вязкостной присадкой (например, 6_з/14). Масло класса «8» может использоваться в летний и зимний периоды. Группы моторных масел маркируют буквами с индексами (1 масла для бензиновых, 2 – дизельных двигателей, без индекса – универсальные масла): А – бензиновые и дизельные нефорсированные двигатели, Б₁, Б₂ – малофорсированные, В₁, В₂ – среднефорсированные, Г₁, Г₂ – высокофорсированные (дизели без наддува), Д₁, Д₂ – высокофорсированные (дизели с наддувом), Е₁, Е₂ – высокофорсированные (для тяжелых условий работы) двигатели. В маркировке масла буква «М» обозначает моторное масло, последующая цифра – класс вязкости

сезонного или всесезонного масла, буквы от «А» до «Е» – уровень эксплуатационных свойств. Например, в маркировке всесезонного масла М-3₃/8Г₁ буква «М» показывает, что масло моторное, цифра «3» – группа вязкости (вязкость $\geq 3,8$ мм²/с при 100 °С, не более 1250 мм²/с (при минус 18 °С), индекс «3» означает, что масло загущенное (с вязкостной присадкой), цифра «8» в знаменателе – группа вязкости загущенного масла (вязкость 7,0–9,3 мм²/с при 100 °С, не более 1250 мм²/с при –18 °С), буква «Г» – группа по эксплуатационным свойствам (высокофорсированные двигатели).

Таблица 9.18

Технические требования на авиационное топливо

Наименование	Значение	Метод испытания
Кислотное число общее, мг КОН/г, не более	0,10 0,015*	ASTM D 3242 или IP 354
Объемная доля аренов, %, не более	25	ASTM D 1319
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более или докторская проба	0,003 Отрицательная	ASTM D 3227 ASTM D 4952
Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	ASTM D 1266* *, 1552, 2622, 4294 или ГОСТ Р 51947
Фракционный состав, °С: 10% отгоняется при температуре, °С, не выше 50% отгоняется при температуре, °С 90% отгона при температуре, °С температура конца кипения, °С, не выше остаток от разгонки, %, не более потери от разгонки, %, не более	205 Не нормирует. определение обязательно То же 300 1,5 1,5	ASTM D 86
Температура вспышки, °С, не ниже	38	ASTM D 56**, 3828
Плотность при 15°С, кг/м ³	775–840	ASTM D 1298**, 4052
Температура плавления кристаллов, °С, не выше	–47	ASTM D 2386**, 5972
Кинематическая вязкость при минус 20°С, мм ² /с, не более	8	ASTM D 445
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	42,8	ASTM D 3338, 4529* *, 4809
Высота некоптящего пламени, мм, не менее или при объемной доле нафталиновых углеводородов не более 3 %, не менее	25 19	ASTM D 1322 ASTM D 1322, 1840
Коррозия медной пластинки при 100°С за 2 ч ± 5 мин, не более	№1	ASTM D 130

Окончание таблицы 9.18

Наименование	Значение	Метод испытания
Термоокислительная стабильность на установке JFTOT при 260 °С, 2,5 ч: –перепад давления, кПа (мм рт.ст.), не более –отложения на трубке, номер по калориметрической шкале ASTM, менее	3,3 (25) 3 при отсутствии отложений необычных по цвету или цвета побежалости	ASTM D 3241
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³ , не более	7	ASTM D 381
Взаимодействие с водой: а) оценка поверхности раздела фаз, баллы, не более б) оценка светопропускания топлива, не более: –с антистатической присадкой –без присадки	1 70* 85*	ASTM D 3948
Удельная электрическая проводимость, пСм/м, для топлива: –с антистатической присадкой –без присадки, не более	50–450 10	ASTM D 2624 ГОСТ 25950
Смазочная способность (диаметр пятна износа), мм, не более	0,85	ASTM D 5001

*) Показатели, определяемые по требованию DEF STAN

**) Арбитражный метод

Широко используется классификация моторных масел, разработанная SAE (Society of Automotive Engineers). Классификация SAE содержит 11 классов, из которых шесть – относятся к зимним (SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W) и пять – к летним моторным маслам (SAE 20, 30, 40, 50, 60). Всесезонные моторные масла имеют двойное обозначение: первая цифра – зимняя, вторая – летняя характеристика (SAE 5W40 и т. д.). Чем меньше величина перед буквой W (Winter), тем меньше вязкость масла и легче пуск двигателя при низких температурах. Чем больше величина после буквы W, тем больше вязкость масла и надежнее смазка двигателя при повышенных температурах в летний период. Наиболее распространенные масла могут применяться при следующих температурах окружающего воздуха (см. табл. 9.19).

Классификация API (American Petroleum Institute) подразделяет моторные масла по уровню эксплуатационных свойств:

- на 2 категории: S (Service) – для бензиновых двигателей легковых автомобилей и C (Commercial) – масла для дизельных двигателей

грузовых автомобилей, тягачей, строительной и сельскохозяйственной техники;

- 10 классов в категории S: SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, SJ, SL;
- 11 классов в категории C: CA, CB, CC, CD, CD -II, CE, CF, CF-4, CF-2, CG-4, CH-4;
- классы и категории (универсальные масла для дизельных и бензиновых двигателей), например, SG/CH-4 и т. д.

Таблица 9.19

Температуры применения наиболее распространенных масел

Марка	Температурный диапазон, °С
0 W20	-30.....+15
0 W30	-30.....+20
5W30	-25.....+20
5W40	-25.....+30
10 W30	-20.....+30
10 W40	-20.....+35
15 W30	-15.....+35
15 W40	-15.....+40
20 W30	-10.....+40
20 W40	-10.....+45
30	-10.....+40
40	-10.....+45

Вопросы взаимозаменяемости отечественных и зарубежных моторных масел связаны в одном случае с выбором и применением отечественного масла для импортных автомобилей, в другом случае – зарубежного масла для экспортируемых автомобилей. При решении этих вопросов следует руководствоваться соответствием классов вязкости и групп моторных масел по российскому ГОСТу 17479.1-85 и по классификациям SAE, API (см. табл. 9.20).

Приведенные в таблице марки масел не абсолютно идентичны по свойствам, но с достаточной для практики точностью могут быть взаимозаменяемыми. Кроме того, масла одного и того же класса API, но разных производителей, могут отличаться по составу базового масла, типам применяемых присадок, запасу качества по сравнению с нормами спецификации. Ряд масел, указанных в классификациях SAE, API, относятся к энергосберегающим, т. к. снижают потери на трение между деталями двигателя (главным образом между поршнем и цилиндром, шейками коленчатого вала и подшипниками, в механизме газораспределения). Энергосберегающими считают масла, дающие в сравнении с эталоном экономию топлива не менее 1,7 %. Если экономия больше 2,5 %, то масло – энергосберегающее высшей категории. В маркировке

масла добавляют «ЕС» (Energy Conserving), например, SAE 5W-30, API SJ/ CF-4 (EC).

Таблица 9.20

Соответствие классов вязкости и групп моторных масел по российскому стандарту и классификациям SAE, API

Классы ГОСТ (SAE)	Группы ГОСТ (API)
Зимние	
3 ₃ (5W)	A (SB)
4 ₃ (10W)	B (SB/CA)
5 ₃ (15W)	B ₁ (SC)
6 ₃ (20W)	B ₂ (CA)
Летние	
6,8 (20)	B (SD/CB)
10,12 (30)	B ₁ (SD)
14, 16 (40)	B ₂ (CB)
20 (50)	Г (SE/CC)
24 (60)	Г ₁ (SE)
Всесезонные	
3 ₃ /8 (5W20)	Г ₂ (CC)
4 ₃ /6, 4 ₃ /8 (10W20)	Д ₁ (CF)
4 ₃ /10 (10W30)	Д ₂ (CD)
5 ₃ /10, 5 ₃ /12 (15W30)	Е ₁ (SG)
6 ₃ /10 (20W30)	Е ₂ (CF-4)
6 ₃ /14, 6 ₃ /16 (20W40)	(SH, SJ, CG-4)*

**) российских аналогов*

Некоторые специалисты считают, что при выборе взаимозаменяемых масел для легковых автомобилей с дизельными двигателями лучше пользоваться европейской классификацией ACEA (Ассоциация европейских производителей автомобилей). В состав ACEA входят ведущие европейские автомобилестроительные фирмы: Фиат, Рено, Даймлер-Крайслер, ИВЕКО, МАН, Скания, Вольво и др. Классификация ACEA действует с 1996 г. и делит моторные масла на 3 категории: А, В, Е и 11 классов (см. табл. 9.21).

Класс А включает маловязкие энергосберегающие моторные масла А₁-98 (экономия топлива не менее 2,5 %) с высшим уровнем эксплуатационных свойств, равным маслам класса А₃-98, но которые не являются маловязкими и энергосберегающими. Моторное масло класса А₂-96, вып. 2 обладает стандартными свойствами (современного уровня).

Класс В включает масла В₁ и В₂-98, обладающие стандартным уровнем эксплуатационных свойств. Класс В₁-98 – это маловязкие энергосберегающие моторные масла. Моторное масло В₃-98 обладает выс-

шим уровнем эксплуатационных свойств. Масло В₄-98 применяется для двигателей с непосредственным впрыском.

Таблица 9.21

Классификация моторных масел АСЕА: бензиновых (I), легковых дизельных (II), грузовых дизельных (III) двигателей

Год	I	II	III
1996	A ₁ -96 A ₂ -96 A ₃ -96	B ₁ -96 B ₂ -96 B ₃ -96	E ₁ -96 E ₂ -96 E ₃ -96
1998	A ₁ -98 A ₂ -96, вып. 2 A ₃ -98	B ₁ -98 B ₂ -98 B ₃ -98 B ₄ -98	E ₁ -96, вып. 2 E ₂ -96, вып. 2 E ₄ -98
1999	–	–	E ₂ -96, вып. 3 E ₃ -96, вып. 3 E ₄ -99 E ₅ -99

Класс Е включает масла для дизелей грузовых автомобилей среднего и тяжелого классов. В категориях от E₂ до E₅ уровень эксплуатационных свойств возрастает. Масло E₃-96, вып. 3 предназначено для высокофорсированных дизелей с турбонаддувом, отработавшие газы которых по токсичности соответствуют нормам Евро-2. Масла E₄-99 характеризуются высоким уровнем эксплуатационных свойств, длительным сроком службы. Масла E₅ являются наиболее совершенным смазочным материалом.

Существует международная классификация, разработанная японскими и американскими производителями автомобилей в рамках ILSAC (Международный комитет по стандартизации и одобрению смазочных материалов), в которой предусмотрены 3 класса смазочных масел: GF-1, GF-2, GF-3. По эксплуатационным свойствам они идентичны классам API – SH, SJ, SL, соответственно, но в отличие от последних они все энергосберегающие (экономия топлива не менее 2,7 %, маркировка ЕС II +).

Взаимозаменяемость пластических смазок. Некоторые зарубежные фирмы (Shell, Mobil, British, Petroleum, Esso и др.) производят и экспортируют в Россию пластические смазки различного назначения. В табл. 9.22 приведены марки некоторых наиболее распространенных отечественных смазок и близких к ним по свойствам зарубежных аналогов.

Таблица 9.22

Взаимозаменяемость наиболее распространенных отечественных и зарубежных пластических смазок

Отечественные смазки	Смазки зарубежных фирм-производителей		
	Shell	Mobil	British Petroleum
Общего назначения (для умеренных рабочих температур):			
Пресс-Солидол С; Солидол Ж; Литол-24	Uneda 2,3; Lirona 3	Mobilgrease AA №2; Greaserex D 60	Energrease C-2, C-3, GP2, GP3
Униол-1; Литол-24; Пресс-Солидол С, Солидол Ж	Uneda 1; Retinax C	Mobilgrease AA №1	Energrease C1, CA
Графитная УСсА; Пресс-Солидол С; Солидол Ж	Barbatia 2,3,4	Graphited № 3	Energrease C2G, C36
Общего назначения (для повышенных рабочих температур):			
Смазка 1-13; ЯНЗ-2; Литол-24	Nerita 2,3; Retinax H	Mobilgrease BRB №3	Energrease №2, №3
Приборные:			
ЦИАТИМ-201; Эра; Зимол; Литга; ЦИАТИМ-221	Aeroshell Grease 6	Mobilgrease BRB Zero	–
Для электрических машин:			
ВНИИНП-242; Фиол-2М	Alvania grease 3; Retinax AM; Alvania EP 2	Mobilgrease Special; Mobilux EP 2, EP 3	Energrease L 21-М
Многоцелевые			
Литол-24; Литол-24 РК; Алломол; Зимол	Retinax A; Alvania 3, R3	Mobilgrease 22; Mobilgrease BRB	Energrease L2; Multi-Purpose
Фиол-1, 2	Alvania 1	Mobilux 1	Energrease L2
Фиол-2М; ВНИИНП-242; Фиол-2У	Retinax AM	Mobilgrease Special	Energrease L 21-М
			Beacon EP 2, Q 330,3
			Beacon 325
			Beacon EP 2, Q 330,3
			Beacon 3; Unerex 3
			Multi-Purpose
			Beacon Q2

9.5. Задачи

9.5.1. Расчет октанового числа бензинов

Формулы для расчета октанового числа:

Для определения ОЧ (по моторному методу) прямогонных бензинов фракций Н.К.–200 используют эмпирическое уравнение:

$$\text{ОЧ} = -140 + 246,9c_4^{20}$$

Для бензинов с ОЧ больше 62 рекомендуется уравнение, по которому ОЧ рассчитывается по уравнению с учетом плотности бензина и температуры выкипания 10 и 90 % ($t_{10\%}$ $t_{90\%}$):

$$\text{ОЧ} = 1020,7 - 64,84[4(\lg 141,5/c_{15}^{15} - 131,5) + 2\lg(9/5t_{10\%} + 32) + 1,3\lg(9/5t_{90\%} + 32)]$$

Задача 1. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 28–85 °С, составляет 38 и 87 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6860\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 2. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 28–85 °С, составляет 40 и 78 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6746\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 3. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 28–100 °С, составляет 44 и 86 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6817\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам. И сравнить полученные результаты.

Задача 4. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Соболиного месторождения, отобранной в интервале температур 28–85 °С, составляет 40 и 78 °С соответственно. Плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,7035\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 5. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Средненюрольского месторождения, отобранной в интервале температур 28–85 °С, равна 31 и 82 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6775\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 6. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Средненюрольского месторождения, отобранной в ин-

тервале температур 28–100 °С, равна 35 и 91 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6925\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 7. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции, отобранной в интервале температур 28–85 °С, 40 и 81 °С соответственно, плотность нефти при 20 °С (ρ_4^{20}) 0,7165г/см³. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 8. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Полуденного месторождения, отобранной в интервале температур 28–100°С, равна 42 и 96 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,7195\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 9. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции , нефти Полудённого месторождения, отобранной в интервале температур 28–110 °С, равна 48 и 103 °С соответственно Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,7235\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам. И сравнить полученные результаты.

Задача 10. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Полудённого месторождения, отобранной в интервале температур 28–120 °С, равна 50 и 114 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,7285\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 11. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Полудённого месторождения, отобранной в интервале температур 28–130 °С, равна 53 и 122 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,7325\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам. И сравнить полученные результаты.

Задача 12. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Самотлорского месторождения, отобранной в интервале температур 28–85 °С, равна 38 и 83 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6826\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 13. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Самотлорского месторождения, отобранной в интервале температур 28–100 °С, равна 40 и 93°С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6985\text{г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 14. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Лугинецкого месторождения, отобранной в интервале температур 28–85 °С, равна 28 и 79 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6685 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 15. Средняя температура кипения 10 и 90 % бензиновой фракции нефти Лугинецкого месторождения, отобранной в интервале температур 28–100 °С, равна 29 и 93 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,6935 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 16. Средняя температура кипения 10 и 90% бензиновой фракции нефти Лугинецкого месторождения, отобранной в интервале температур 28–110°С, равна 30 и 102°С соответственно. Плотность нефти при 20°С $\rho_4^{20} = 0,7015 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 17. Средняя температура кипения 10 и 90% бензиновой фракции нефти Северо-васюганского месторождения, отобранной в интервале температур 28–85°С, равна 28 и 78°С соответственно. Плотность нефти при 20°С $\rho_4^{20} = 0,6630 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 18. Средняя температура кипения 10 и 90% бензиновой фракции нефти Северо-васюганского месторождения, отобранной в интервале температур 28–100°С, равна 28 и 96°С соответственно. Плотность нефти при 20°С $\rho_4^{20} = 0,6880 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 19. Средняя температура кипения 10 и 90% бензиновой фракции нефти Северо-васюганского месторождения, отобранной в интервале температур 28–110°С, равна 28 и 98°С соответственно. Плотность нефти при 20°С $\rho_4^{20} = 0,6965 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 20. Средняя температура кипения 10 и 90% бензиновой фракции нефти Мыльджинского месторождения, отобранной в интервале температур 28–85°С, равна 29 и 80°С соответственно. Плотность нефти при 20°С $\rho_4^{20} = 0,6710 \text{ г/см}^3$. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

Задача 21. Средняя температура кипения 10 и 90% бензиновой фракции нефти Мыльджинского месторождения, отобранной в интервале температур 28–100°С, равна 31 и 95°С соответственно. Плотность

нефти при 20°C $\rho_4^{20} = 0,7030$ г/см³. Рассчитать октановое число по формулам и сравнить полученные результаты.

9.5.2 Расчет цетанового индекса дизельных топлив

Формулы для расчета цетанового индекса:

1) $ЦИ = 454,74 - 1641,416c + 774,74c^2 - 0,554t + 97,803(\lg t)^2$ – ГОСТ 27768–88 (СТ СЭВ 5871–87);

2) $CI_{4737} = 45,2 + 0,0892T_{10N} + [0,131 + 0,901B]T_{50N} + [0,0523 + 0,420B]T_{90N} + 0,00049[T_{10N}^2 - T_{90N}^2] + 107B^2$

– ASTM D 4737–10 (www.astm.org),

где ρ – плотность при 15 °С (г/мл), определенная методом ASTM D 1298; t – температура кипения 50%-й (по объему) фракции с учетом поправки на нормальное барометрическое давление 101,3 кПа, определяется по ГОСТ 2177–82, °С; \lg – логарифм с основанием 10 (для 1-й формулы); $B = \exp[(-3,5)(B - 0,85)] - 1$; T_{10} – температура отгона 10 %, определенная методом ASTM D 86 и скорректированная под стандартное давление; $T_{10N} = T_{10} - 215$; T_{50} – температура отгона 50 %, определенная методом ASTM D 86 и скорректированная под стандартное давление; $T_{50N} = T_{50} - 260$; T_{90} – температура отгона 90 %, определенная методом ASTM D 86 и скорректированная под стандартное давление; $T_{90} = t_{90} - 310$ (для 2-ой формулы).

Задача 1. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 150–350 °С, равна 169, 248 и 327°C соответственно. Плотность нефти при 20°C $\rho_4^{20} = 0,8370$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 2. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 200–350 °С, равна 210, 269 и 344 °С соответственно, плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8470$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 3. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 240–320 °С, равна 247, 278 и 312 °С соответственно. Плот-

ность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8518$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 4. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Советского месторождения, отобранной в интервале температур 240–350 °С, равна 250, 290 и 341 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8580$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 5. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Соболиного месторождения, отобранной в интервале температур 150–350 °С, равна 171, 261 и 336 °С соответственно, плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8385$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 6. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Соболиного месторождения, отобранной в интервале температур 200–350 °С, равна 217, 281 и 337 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8475$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 7. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Соболиного месторождения, отобранной в интервале температур 240–350 °С, равна 253, 290 и 339 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8525$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 8. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Средне-нюрольского месторождения, отобранной в интервале температур 150–350 °С, равна 169, 254 и 325 °С соответственно. Плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8255$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 9. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Средне-нюрольского месторождения, отобранной в интервале температур 200–350 °С, равна 216, 270 и 333 °С соответственно. плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8370$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 10. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Средне-нюрольского месторождения, отобранной в интервале температур 240–350 °С, равна 252, 293 и 336 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8425$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 11. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Полуденного месторождения, отобранной в интервале температур 150–350 °С, равна 174, 254 и 296 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8420$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 12. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Полуденного месторождения, отобранной в интервале температур 200–350 °С, равна 215, 276 и 335 °С соответственно. Плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8495$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 13. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Полуденного месторождения, отобранной в интервале температур 240–350 °С, равна 250, 297 и 340 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8575$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача 14. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Лугинецкого месторождения, отобранной в интервале температур 150–350 °С, равна 168, 253 и 332 °С соответственно. Плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8470$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача № 15. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции, отобранной в интервале температур 200–350 °С, нефти Лугинецкого месторождения 212, 276 и 337 °С соответственно, плотность при 20 °С (ρ_4^{20}) 0,8550 г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768 – 88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача № 16. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Лугинецкого месторождения, отобранной в интервале температур 240–350 °С, равна 253, 300 и 339 °С соответственно. Плот-

ность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8590$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача № 17. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Самотлорского месторождения, отобранной в интервале температур 150–350 °С, равна 172, 254 и 286 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8418$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача № 18. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Самотлорского месторождения, отобранной в интервале температур 200–350°С, равна 212, 278 и 336 °С соответственно. Плотность нефти при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8515$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

Задача № 19. Средняя температура кипения 10, 50 и 90 % дизельной фракции нефти Самотлорского месторождения, отобранной в интервале температур 240–350 °С, равна 252, 298 и 340 °С соответственно. Плотность при 20 °С $\rho_4^{20} = 0,8600$ г/см³. Рассчитать цетановый индекс по ГОСТ 27768–88, и международному стандарту ASTM D 4737–10 и сравнить полученные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Гришин В.В. Химмотология топлив для судовых энергетических установок. Эксплуатационные свойства нефтяных топлив. Требования к качеству. – СПб.: НПИКЦ, 2009. – 224 с.
2. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и ТГИ. – СПб.: Недра, 2009.– 832 с. (Глава 2. Основы химмотологии моторных топлив и смазочных масел, с. 43–104.)
3. Горючее, смазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник / под ред. В.М. Школьников.–М.: Техинформ, 2007. – 736 с.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. – Ч. 2. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
5. Ахметов С.А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: учебное пособие для вузов. – СПб.: Недра, 2007. – 312 с.
6. Фомин Г.С. Нефть и нефтепродукты: Энциклопедия международных стандартов. – М.: Протектор, 2006. – 1040 с.
7. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. – 288 с.
8. Фукс И.Г., Спиркин В.Г., Шабалина Т.Н. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле: уч. пособ. – М.: Нефть и Газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 280 с.
9. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия КолосС., 2004. – 456 с. (Глава. 2. Свойства топлив и масел и их химмотологическое значение, с. 34–91.)
10. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: Техника. ООО ТУМА ГРУПП, 2003. – 464 с.
11. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
12. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Чечкенов И.В. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент. – СПб.: НПИКЦ, 2002. – 264 с.
13. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г. и др. Смазочные материалы и проблемы химмотологии. – М.: Нефть и газ, 2000. – 424 с.
14. Фукс И.Г., Лашхи В.Л. 400 книг по химмотологии. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, изд. 3, 1993. – 41 с.

15. Большаков Г.Ф. Физико-химические основы применения топлив и масел. Теоретические аспекты химмотологии. – Новосибирск: Наука, 1987. – 209 с.
16. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи Л.И. Химмотология: учебник. – М.: Химия, 1986. – 368 с.
17. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 1985. – Л.: Химия. – 312 с.
18. Папок К.К. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям: химмотологический словарь / К.К. Папок, Н.А. Рагозин. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 392 с.
19. Изменение свойств бензинов при хранении в подземных хранилищах // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 5. С. 10.
20. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
21. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1999. – 568 с.
22. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Нефть и газ, 1998. – 373 с.
23. Справочник нефтепереработчика / под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. – М.: Химия, 1986. – 648 с.
24. Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 295 с.
25. Никитин Д.П. Окружающая среда и человек. – М.: Высшая школа, 1980. – 424 с.
26. Каменчук Я.А. Физико-химические основы процесса очистки отработанного индустриального масла // Материалы междунар. науч. практ. конф. «Новые технологии в переработке и утилизации масел и смазочных материалов». – М., 2003. – С. 135–139.
27. Каменчук Я.А. Природа явлений старения и химических процессов при регенерации использованных нефтяных масел. // Материалы I Всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта». – Новосибирск, 2004. – С. 163–167.
28. Кузнецов А.В. Топливо и смазочные материалы. – М.: КолосС, 2004. – 199 с.
29. Волгин С.Н., Лашхи В.Л., Гришин Н.Н. Задачи химмотологии. ISSN 1813–1166. – Вісник НАУ, 2009. – № 1.
30. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: (справочник) / А.М. Данилов – 3-е изд., доп. – СПб.: Химиздат, 2010. – 366 с.
31. Журнал «Химия и технология топлив и масел» (тематические выпуски и статьи по химмотологии).

Учебное издание

ЛЕВАШОВА Альбина Ивановна
ИВАШКИНА Елена Николаевна
МАСЛОВ Станислав Григорьевич

ВВЕДЕНИЕ В ХИММОТОЛОГИЮ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
доктор технических наук, профессор
А.В. Кравцов

Дизайн обложки А.И. Сидоренко

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 20.11.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 7,21. Уч.-изд. л. 6,52.

Заказ 1320-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru