

УДК 62-634.2

ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

канд. хим. наук, доцент С.В. ПОКРОВСКАЯ, С.А. КОЛТУНОВА

Изучены противоизносные свойства экологически чистых дизельных топлив, выпускаемых в ОАО «Нафтан». С целью улучшения смазывающих свойств дизельных топлив исследовано действие противоизносной присадки Dodilube 4940 фирмы «Clariant». Установлено повышение эксплуатационных свойств топлив.

Введение. Развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности идет по пути улучшения качества нефтяных топлив, создания новых видов нефтепродуктов, отвечающих современным требованиям экологии и двигателестроения. Качество вырабатываемых нефтепродуктов определяется, как правило, преимущественными потребностями в том или ином регионе определенного вида топлива и масла, качеством перерабатываемой нефти, а также технической оснащенностью нефтеперерабатывающего предприятия.

Загрязнение окружающей среды – один из факторов, наиболее существенно влияющих на продолжительность жизни и здоровье людей и увеличивающих опасность генетических нарушений. Рост автомобильного парка страны приводит к резкому ухудшению экологического состояния окружающей среды, в первую очередь – воздушного бассейна.

Будущие 10 – 15 лет XXI века ставят перед нефтепереработчиками всего мира новые задачи в обеспечении экологических и потребительских свойств продукции, которые на порядок превышают достигнутый уровень последнего десятилетия прошлого века.

Новые жесткие ограничения выбросов вызывают радикальные перемены в структуре спроса на производимые нефтепродукты. В связи с этим большое внимание уделяется производству экологически чистых топлив [1].

Транспорт, работающий на дизельном топливе (особенно в городах), значительно ухудшает экологическую обстановку. В отработавших газах дизелей содержатся десятки токсичных компонентов. Среди них наряду с оксидами азота, оксидом углерода, соединениями серы особое место занимает сажа. Экологическая опасность дизельной сажи повышается при адсорбции на ее поверхности полициклических ароматических углеводородов, в том числе высококанцерогенных бензапирена и нитрозоаминов. Повышение экологических требований к дизельным топливам выражается в снижении содержания в них серы и ароматических углеводородов, а также в оптимизации фракционного, компонентного и углеводородного составов, регламентации цетанового числа, плотности и вязкости. Потребление экологически чистого дизельного топлива в отдельных странах мира от общего потребления составляет: Великобритания – 8 %; Австрия – 30 %; Германия – 20 %; США – 35 %; Скандинавские страны – 67 % [2].

Постановка задачи исследования. Настоящая работа посвящена изучению противоизносных свойств экологически чистых дизельных топлив производства ОАО «Нафтан». В связи с тем, что в последнее время ужесточаются требования к состоянию окружающей среды, и в первую очередь воздушного бассейна, большинство европейских стран перешли на выпуск экологически чистых дизельных топлив, что и повлекло за собой ряд проблем, важнейшая из которых – большой износ трущихся деталей. Вследствие этого с 2000 года страны перешли на новый стандарт для дизельных топлив EN 590; основное отличие стандарта от действующих ранее заключается в ужесточении требований к показателям качества. Кроме того, в стандарт введены новые показатели, одним из которых является смазочная способность, по которой установлена норма – диаметр пятна износа не более 460 мкм.

Лабораторными методами и наблюдениями за состоянием топливных систем в эксплуатационных условиях установлено, что защитные свойства гидроочищенных топлив ухудшаются [3].

Цель данной работы – подтверждение того, что низкие защитные свойства гидроочищенных топлив связаны с уменьшением общего содержания сернистых и смолистых веществ в процессе глубокой их гидроочистки, а также поиск путей, позволяющих получить товарное дизельное топливо по EN 590 с улучшенными защитными свойствами. В качестве добавки, улучшающей противоизносные свойства экологически чистых дизельных топлив, изучено действие присадки Dodilube 4940 фирмы «Clariant».

Задачи исследования:

- изучение смазывающих свойств дизельных топлив с различным содержанием серы;
- исследование влияния противоизносной присадки Dodilube 4940 на смазывающие свойства дизельных топлив;
- выбор оптимальной концентрации противоизносной присадки Dodilube 4940.

Характеристика объектов исследования. Объектом исследования являются промышленные образцы дизельного топлива ОАО «Нафтан», которые соответствуют требованиям нормативных документов качества, но различаются содержанием серы: образец № 1 – ДЛЭЧ-0,005 % масс. серы; образец № 2 – ДЛЭЧ-0,035 % масс. серы; образец № 3 – ДЛЭЧ-0,2 % масс. серы.

В качестве противоизносной присадки выбрана присадка Dodilube 4940 фирмы «Clariant». Характеристика присадки представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика противоизносной присадки Dodilube 4940

Состав – смесь углеводов и жирных кислот	
<i>Свойства продукта</i>	
Внешний вид	Бледно-желтый цвет
Температура застывания (DIN/ISO 3016)	Примерно -12 °С
Вязкость (DIN 51562)	Примерно 40 мм ² /с при 20 °С
Плотность (DIN 51757)	Примерно 0,91 г/см ³ при 15 °С
Температура вспышки (DIN 53213)	Примерно 200 °С
Растворимость	Хорошая – в углеводородах, ароматике
Диапазон дозировок	Дозировки в диапазоне 20 – 200 г/т обычно бывают достаточными для получения топлива с требуемыми смазывающими характеристиками
<i>Применение</i>	
Общее	Dodilube 4940 предназначена для улучшения смазывающих свойств средних дистиллятов. Введение Dodilube 4940 сопровождается образованием защитной смазывающей пленки на поверхности металла, минимизирующей износ.
Область применения	Dodilube 4940 была разработана для малосернистых дизельных топлив, однако эта присадка может применяться и для других средних дистиллятов для улучшения их смазывающих свойств. Продукт хорошо растворим в средних дистиллятах и не вызывает негативных эффектов.
Температура смешения	В зависимости от характеристик обрабатываемого газойля Dodilube 4940 может быть введена при температуре топлива 0 °С.

Так как качество производимых в ОАО «Нафтан» экологически чистых дизельных топлив должно соответствовать требованиям международных стандартов, то оценку смазывающей способности этих топлив необходимо проводить в соответствии с требованиями европейской и международной нормативной документации. Испытания проводили на высокочастотной возвратно-поступательной установке (HFRR) по методу ISO 12156.

Методика исследования оценки смазывающей способности дизельного топлива на высокочастотной возвратно-поступательной установке (HFRR) заключается в следующем.

Проба испытуемой жидкости помещается в испытательный резервуар, в котором поддерживается точно установленная температура испытания. Зафиксированный стальной шарик удерживается в вертикально смонтированном держателе и с силой ударяется по горизонтально смонтированной неподвижной стальной плите с приложенной нагрузкой. Испытательный шарик вибрирует с фиксированной частотой и длиной хода, в то время как поверхность плиты полностью погружена в жидкость в резервуаре. Характеристики материала шара и стальной плиты, температура, нагрузка, частота и длина хода шара должны быть точно определены. Окружающие условия в ходе испытания используются для корректировки размера следа изнашивания, образованного на испытательном шаре, при стандартных условиях. Скорректированный диаметр следа изнашивания является мерой смазывающей способности жидкости.

При проверке аппаратуры для испытания рекомендуется применять две эталонные жидкости, которые имеют значительную разницу смазывающей способности – 200 мкм. Жидкости должны иметь сертифицированные значения смазывающей способности при использовании высокочастотного возвратно-поступательного устройства HFRR и коэффициенты корректировки влажности (HCF); должны быть четко маркированы значениями HFRR (WS1.4) и интервалом погрешности.

Испытательная аппаратура должна обеспечивать соприкосновение нагруженного стального шара (с приложенной к шару нагрузкой и вибрационными колебаниями при фиксированной частоте и фикси-

рованной длине хода) с неподвижной стальной плитой, при этом контактная поверхность плиты полностью погружена в жидкость в резервуаре. Условия испытания должны быть выдержаны в соответствии с данными табл. 2.

Таблица 2

Характеристика испытательной аппаратуры

Параметры	Единицы измерения	Значения
Объем жидкости	мл	$2 \pm 0,2$
Длина хода	мм	$1 \pm 0,02$
Частота	Гц	50 ± 1
Условия окружающей среды ¹	—	
Температура жидкости	°С	60 ± 2
Прилагаемая нагрузка ²	г	200 ± 1
Продолжительность испытания	мин	$75 \pm 0,1$
Площадь поверхности ванны	мм ²	600 ± 100

Примечания:

¹ Условия окружающей среды, измеренные на расстоянии от 0,1 до 0,5 м от испытываемого образца, должны контролироваться и поддерживаться в приемлемом диапазоне условий, как показано на рис. 1.

² Общая прилагаемая нагрузка включает массу элементов, фиксирующих шарик.

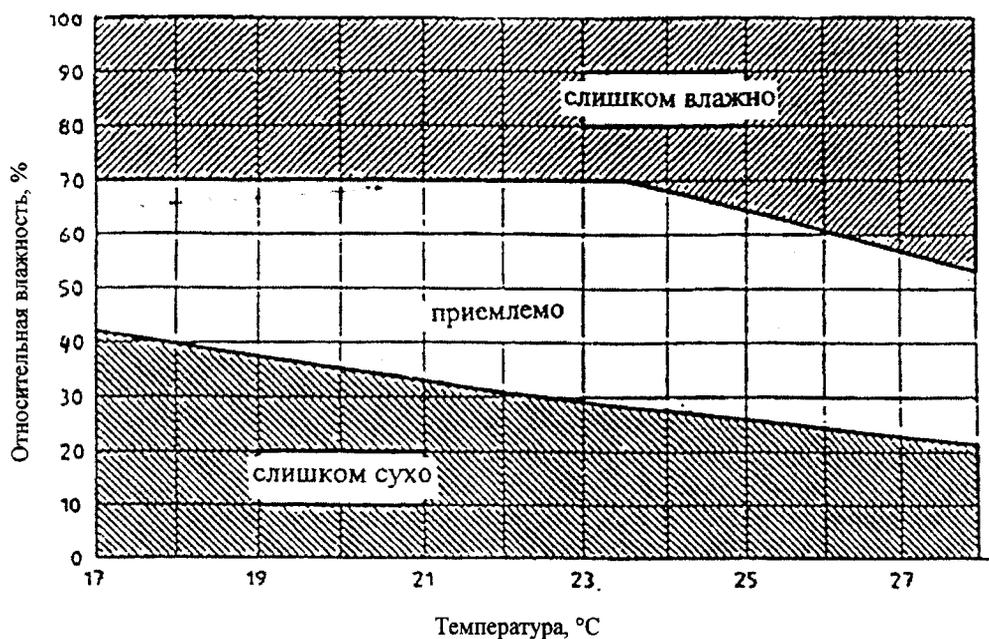


Рис. 1. Диапазон условий окружающей среды для проведения испытания

Точность этого метода испытания определена статистической обработкой результатов межлабораторных испытаний в соответствии со стандартом ISO 4259.

Изучение смазывающих свойств дизельных топлив с различным содержанием серы. Исследование проводилось для подтверждения того, что применение экологически чистых дизельных топлив приводит не только к снижению вредных выбросов с выхлопными газами, тем самым благотворно влияя на экологию, но и к ряду проблем, одной из которых является большой износ трущихся деталей. Износ возникает вследствие повышенного трения и является причиной сокращения срока службы узлов машин из-за отсутствия смазывающей способности дизельного топлива. Удаляя в процессе гидроочистки серу и другие гетероатомы, тем самым разрушаем природную смазывающую пленку, которая уменьшает силу трения и износ деталей.

Исследования смазывающей способности дизельных топлив проведены на образцах № 1 – № 3 с содержанием серы 40, 250 и 1500 ppm соответственно. Полученные результаты исследования сведены в табл. 3 и представлены на рис. 2.

Таблица 3

Результаты исследования смазывающей способности дизельных топлив с различным содержанием серы

Образец дизельного топлива	Содержание серы, ppm	Смазывающая способность (скорректированный диаметр следа изнашивания, мкм)	Толщина пленки, %	Коэффициент трения
Образец № 1	40	572	34	0,509
Образец № 2	250	563	35	0,507
Образец № 3	1500	516	36	0,336

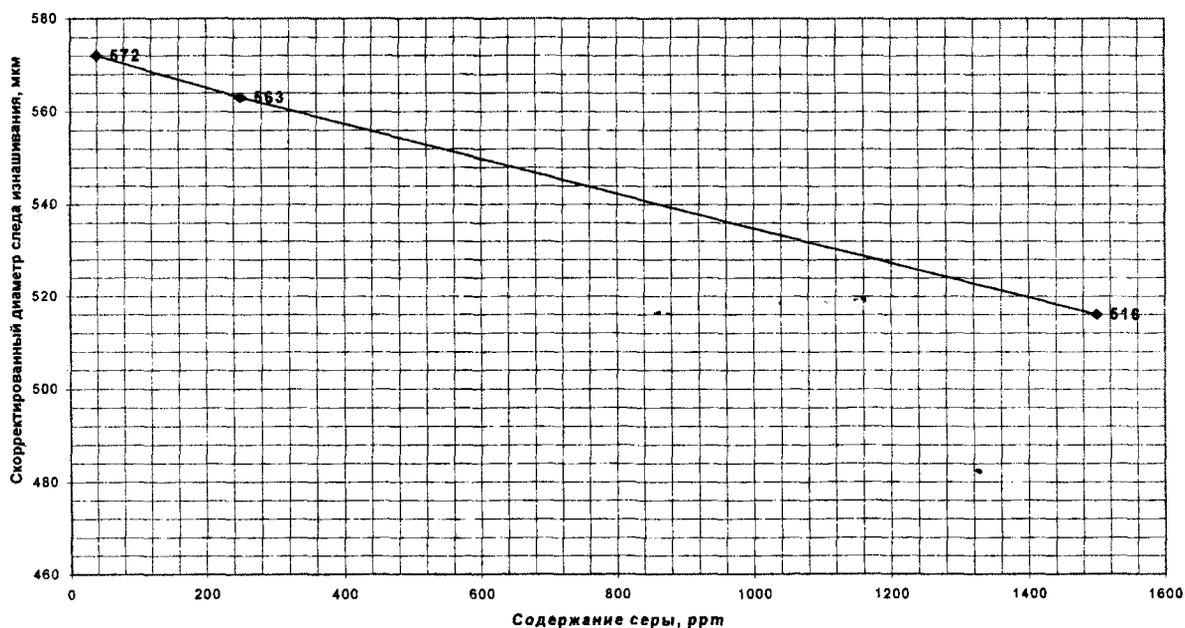


Рис. 2. Зависимость скорректированного диаметра следа изнашивания дизельных топлив от содержания серы в дизельном топливе

Из табл. 3 видно, что в топливе с содержанием серы 40 ppm (образец № 1) наблюдается самый большой износ. Скорректированный диаметр следа изнашивания равен 572 мкм по сравнению с образцом № 3, содержащим серу 1500 ppm, где диаметр износа 516 мкм. Согласно европейскому стандарту на дизельное топливо EN 590, на показатель смазывающих свойств дизельных топлив по методу ISO 12156 на приборе HFRR установлена норма – диаметр пятна износа не более 460 мкм. Следовательно, исследуемые образцы № 1 – № 3 дизельных топлив не соответствуют требованиям стандарта по этому показателю качества, что делает топлива этих видов неконкурентоспособными на потребительском рынке.

На неудовлетворительные противоизносные свойства данных образцов указывает толщина пленки, которая в образце № 1 меньше по сравнению с образцом № 3, что хорошо коррелирует с содержанием серы в испытуемых образцах (см. табл. 3). Полученные результаты подтверждаются величинами коэффициента трения: в образце № 1 – 0,509, в образце № 3 – 0,336.

Полученные экспериментальные данные подтверждают известную закономерность химмотологии: чем больше серы, тем лучше смазывающие свойства, и наоборот, меньшее содержание серы приводит к быстрому износу деталей машин. Улучшить смазывающие свойства дизельных топлив можно с помощью введения противоизносных присадок.

Исследование влияния противоизносной присадки Dodilube 4940 на смазывающие свойства дизельных топлив. В качестве объектов исследования были взяты промышленные образцы дизельных топлив ОАО «Нафтан», характеристика которых приведена в табл. 4.

Таблица 4

Образцы дизельного топлива для исследования смазывающей способности

Образец дизельного топлива	Содержание серы, % масс.
№ 4	0,0234
№ 5	0,0043
№ 6	0,099
№ 7	0,02
№ 8	0,0019

Содержание серы в образцах № 4 – № 8 было определено на анализаторе Oxford-Lab-X 3000 фирмы «Oxford Instruments Industrial Analysis Group» (Англия).

В исследуемые образцы вносили присадку Dodilube 4940 в количестве 5; 25; 50 и 75 ppm. В связи с тем, что противоизносная присадка Dodilube 4940 дефицитна, имеет высокую стоимость и ее количество для исследований было ограничено, то более полному испытанию подверглись образцы № 5 – № 6 с содержанием серы 43 и 990 ppm соответственно. Результаты определения смазывающей способности представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения смазывающей способности дизельного топлива, толщины пленки и коэффициента трения в зависимости от количества введенной присадки

Показатели	Количество вводимой присадки, ppm	Образец № 5	Образец № 6
		Содержание серы, ppm	
		43	990
Смазывающая способность, мкм	0	562	521
Толщина пленки, %		35	33
Коэффициент трения		0,454	0,379
Смазывающая способность, мкм	5	348	451
Толщина пленки, %		88	58
Коэффициент трения		0,264	0,282
Смазывающая способность, мкм	25	394	412
Толщина пленки, %		71	77
Коэффициент трения		0,296	0,256
Смазывающая способность, мкм	50	392	396
Толщина пленки, %		86	78
Коэффициент трения		0,255	0,254
Смазывающая способность, мкм	75	–	391
Толщина пленки, %		–	82
Коэффициент трения		–	0,241

Из табл. 5 видно, что скорректированный диаметр следа изнашивания данных образцов без добавления присадки равен соответственно 562 и 521 мкм, толщина пленки равна 35 и 33 % и коэффициент трения равен 0,379 и 0,454 соответственно. Следовательно, образец № 5 по сравнению с образцом № 6 обладает худшими смазывающими свойствами.

При добавлении присадки Dodilube 4940 в количестве 5 ppm диаметр пятна износа снизился до 348 мкм (образец № 6) и до 451 мкм (образец № 5), толщина пленки увеличилась до 88 и 58 %, а коэффициент трения снизился до 0,264 и 0,282 по сравнению с первоначальными данными.

Дальнейшее увеличение количества добавляемой присадки (25, 50 и 75 ppm) приводит к улучшению противоизносных свойств исследуемых образцов дизельных топлив (рис. 3).

Из литературных данных [4] известно, что рекомендуемая концентрация противоизносной присадки Dodilube 4940 составляет 25 – 50 ppm. Настоящими исследованиями установлено, что добавка

противоизносной присадки Dodilube 4940 в количестве 5 ppm снижает диаметр пятна износа с 562 до 348 мкм (образец № 5) и с 521 до 451 мкм (образец № 6). Следовательно, для доведения скорректированного диаметра следа изнашивания до нормы европейских требований (не более 460 мкм) достаточно добавки минимальной концентрации присадки Dodilube 4940 фирмы «Clariant» в пределах 5 – 25 ppm.

Обобщенная картина о влиянии противоизносной присадки Dodilube 4940 на смазывающие свойства дизельных топлив (образцы № 4 – № 8) показана на рис. 3.

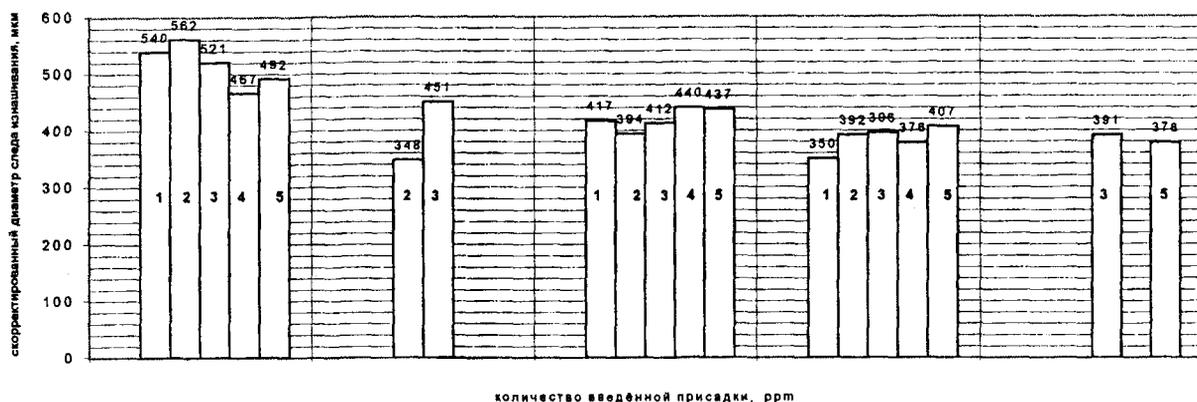


Рис. 3. Зависимость скорректированного следа изнашивания от количества введенной присадки Dodilube 4940:
 1 – образец № 4; 2 – образец № 5; 3 – образец № 6;
 4 – образец № 7; 5 – образец № 8

Из рисунка видно, что результаты исследования смазывающей способности дизельных топлив в зависимости от количества введенной присадки свидетельствуют о том, что введение присадки улучшает противоизносные свойства дизельных топлив. Скорректированный диаметр следа изнашивания при введении присадки снижается до уровня международных стандартов (не более 460 мкм).

Обсуждение результатов эксперимента. На основании проведенных исследований установлено зависимость смазывающей способности дизельных топлив от содержания серы: чем больше серы, тем лучше смазывающие свойства, и наоборот, меньшее содержание серы приводит к быстрому износу деталей машин.

Улучшить смазывающие свойства экологически чистых дизельных топлив можно с помощью введения противоизносных присадок. В качестве противоизносной присадки выбрана присадка Dodilube 4940 фирмы «Clariant».

В результате исследований было установлено, что при добавлении присадки Dodilube 4940 в количестве 5 ppm диаметр пятна износа снизился до 348 мкм (образец № 6) и до 451 мкм (образец № 5), толщина пленки увеличилась до 88 и 58 %, а коэффициент трения снизился до 0,264 и 0,282 по сравнению с первоначальными данными. Дальнейшее увеличение количества добавляемой присадки (25, 50 и 75 ppm) приводит к улучшению противоизносных свойств в исследуемых образцах.

Настоящими исследованиями установлено, что добавка противоизносной присадки Dodilube 4940 в количестве 5 ppm снижает диаметр пятна износа с 562 до 348 мкм (образец № 5) и с 521 до 451 мкм (образец № 6). Следовательно, для доведения скорректированного диаметра следа изнашивания до нормы европейских требований (не более 460 мкм) достаточно добавки минимальной концентрации присадки Dodilube 4940 фирмы «Clariant» в пределах 5 – 25 ppm вместо рекомендуемых в [4] 25 – 50 ppm.

В результате проведенных исследований установлено, что противоизносные свойства дизельных топлив зависят как от природы вводимой присадки, так и от ее количества. Эффективность действия противоизносной присадки напрямую зависит от степени адсорбции молекул на поверхности металла. Содержащиеся в топливе поверхностно-активные соединения присадки могут сорбироваться на трущихся поверхностях, образуя граничные слои, способные препятствовать взаимодействию металла с противоизносной присадкой. В результате многочисленных исследований противоизносных присадок [5] было установлено, что соединения с длинными углеводородными цепями на поверхности окислов железа образуют пленки из вертикально ориентированных молекул, не всегда близко расположенных друг к другу.

Плотность упаковки молекул зависит от их строения и концентрации – в малых количествах молекулы могут быть ориентированы на поверхности горизонтально; с ростом концентрации присадки ориентация становится вертикальной, что приводит к увеличению толщины пленки.

Выводы

1. Установлена принципиальная возможность улучшения смазывающих свойств дизельных топлив с помощью противоизносных присадок.

2. Исследованы смазывающие свойства дизельных топлив ОАО «Нафтан» по методу ISO 12156 на приборе HFRR, включенному в европейский стандарт на дизельное топливо EN 590.

3. Экспериментально доказана зависимость смазывающей способности дизельных топлив от содержания серы: чем больше серы, тем лучше смазывающие свойства, и наоборот, меньшее содержание серы приводит к быстрому износу деталей машин.

4. Установлено, что противоизносные свойства дизельных топлив зависят как от природы вводимой присадки, так и от ее количества.

5. Доказано, что добавка противоизносной присадки Dodilube 4940 в количестве 5 ppm снижает диаметр пятна износа с 562 до 348 мкм (образец № 5) и с 521 до 451 мкм (образец № 6). Для доведения скорректированного диаметра следа изнашивания до нормы европейских требований (не более 460 мкм) достаточно добавки минимальной концентрации присадки Dodilube 4940 фирмы «Clariant» в пределах 5 – 25 ppm.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрисимов А.А. Экологические аспекты нефтеперерабатывающего производства // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 6. – С. 43 – 49.
2. Сомов В.Е., Злотников Л.Е. Нефтепереработка – важная составляющая ТЭК России // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 1. – С. 3 – 8.
3. Гуреев А.А., Гуреев Ал.А., Александрова Л.А. Влияние смолистых веществ на защитные свойства дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1975. – № 12. – С. 38 – 39.
4. Митусова Т.Н., Логинов С.А., Полина Е.В. Улучшение смазывающих свойств дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 1. – С. 28 – 31.
5. Улучшение смазывающих свойств дизельных топлив / Т.Н. Митусова, С.А. Логинов, Е.В. Полина и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 3. – С. 24 – 25.