

УДК 661

## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Полянский С.М., студент гр. ТХт-181, 4 курс  
Научный руководитель: Буланова Т.В., к.х.н., доцент кафедры ХТНВиН  
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.  
Горбачева  
г. Кемерово

Нефтепродукты – это смеси различных газообразных, жидких и твердых углеводородов, а также индивидуальные химические соединения, получаемые путем переработки нефти, попутных нефтяных газов, газового конденсата и прочего углеводородного и химического сырья. На базе продуктов нефти сегодня работает вся техника, осуществляется ее обслуживание и обеспечение необходимым рабочим ресурсом. От того, каким будет качество этих продуктов, зависит работоспособность, долгосрочность службы, окупаемость, характеристики оборудования, спецтехники и прочих технических элементов, широко используемых во всех отраслях промышленности, производства. Все это определяет высокие требования к проведению контроля качества нефтепродуктов.

Требования ко всем продуктам исключительно разнообразны и диктуются изменяющимися условиями применения или эксплуатации конкретного нефтепродукта [1].

В данной работе рассмотрены методы определения содержания серы, температуры вспышки в закрытом тигле, воздействия на медную пластину жидких нефтепродуктов [2-5].

Определение содержания серы в нефтепродуктах является весьма важной задачей контроля качества. Сера и её соединения, присутствующие в нефти и её производных – крайне вредные примеси. Помимо того, что они весьма токсичны, их наличие придаёт нефтепродуктам неприятный запах, а если их концентрация повышена – это вредно оказывается на антидетонационных характеристиках бензинов, повышает количество образующихся смол в продуктах, получаемых путем крекинга. Сернистые нефтепродукты обладают повышенной коррозионной агрессивностью, что значительно сокращает срок службы металлических изделий и оборудования. Коррозионность нефтепродуктов можно определить по воздействию на медную пластину.

Температура вспышки – это минимальная температура, при которой пары топлива, нагреваемые в закрытом тигле, образуют с окружающим воздухом горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Температура вспышки характеризует огнеопасность нефтепродукта при его транспортировании, хранении и заправке.

## **Определение содержания серы в автомобильных топливах**

**1. Назначение методики.** Настоящий стандарт устанавливает метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волн для определения содержания серы в диапазоне от 5 до 500мг/кг в жидким однородном автомобильном топливе с содержанием кислорода не более 3.7% (m/m), в том числе бензине, содержащем этанол до 10% (v/v), а так же в дизельном топливе, содержащем метиловые эфиры жирных кислот (FAME) до 10% (v/v).

**2. Сущность метода.** На испытуемую пробу, помещенную в кювету, воздействуют потоком первичного излучения рентгеновской трубки. Измеряют скорость счета импульсов от S K-L<sub>2,3</sub> рентгенофлуоресцентного излучения и, если требуется, скорость счета импульсов фонового излучения. Содержание серы определяют по калибровочной кривой, построенной для измеряемого диапазона содержания серы.

В настоящем стандарте применяется обозначение рентгеновской спектральной линии в соответствии с системой IUPAC - (S K-L<sub>2,3</sub>); соответствующее обозначение по Сигбану (S-K<sub>a</sub>) постепенно выходит из применения.

**3. Аппаратура.** Анализаторы серы рентгеновские флуоресцентные волнодисперсионные. Требования к спектрометру Спектроскан SW-D3 представлены в таблице 1. Применение полиэфирных пленок является предпочтительным, поскольку пробы с высоким содержанием ароматических соединений способны растворять поликарбонатную пленку. Некоторые типы пленок могут содержать следовые количества кремния, кальция и серы. Однако, если пробы и калибровочные растворы анализируют с использованием пленки из одной партии, присутствием данных веществ можно пренебречь. Важно, чтобы измерения для проб, калибровочных и холостых растворов проводились с использованием пленки из одной партии, что позволит исключить смещение метода. Допускается применять другие материалы для окон кюветы, обладающие аналогичной или более высокой поглощающей способностью, чистотой и стабильностью.

**4. Проведение анализа.** Наполняют кювету испытуемой пробой в количестве, достаточном для достижения минимального объема, определенного в соответствии. Подвергают пробу воздействию потока рентгеновского излучения. Измеряют последовательно скорость счета импульсов, S K-L<sub>2,3</sub> рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов, фонового излучения при длине волны 0,545 нм. Для приборов с монохроматическим возбуждением определение уровня фонового излучения не требуется.

Вычисляют чистую скорость счета импульсов, по формулам. По калибровочной кривой определяют содержание серы в диапазоне значений от

5 мг/кг до 60 мг/кг. Если содержание серы выше 60 мг/кг, проводят измерения для новой пробы в новой кювете, используя калибровочную кривую для пробы с содержанием серы в диапазоне свыше 60 до 500 мг/кг.

Таблица 1

Требования к спектрометру

Элемент спектрометра	Полихроматическое возбуждение	Монохроматическое возбуждение
Анод	Родий, скандий или хром	Родий, скандий, хром или титан
Напряжение	Не менее 30 кВ	Не менее 30 кВ
Сила тока	Не менее 50 мА	Не менее 0,1 мА
Коллиматор или оптика	Крупнозернистый коллиматор	Монохроматор
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит	Германий, пентаэритрит или графит
Оптический контур	Ваккум или гелий	Ваккум или гелий
Окно кюветы для пробы	Полиэфирная пленка, максимальная толщина 4 мкм	Полиэфирная пленка, максимальная толщина 4 мкм
Детектор	Пропорциональный счетчик с высокоамплитудным анализатором	Пропорциональный счетчик с одноканальным анализатором
Длины волн	S K-L <sub>2,3</sub> -излучение при длине волны 0,5373 нм  Фоновое излучение при длине волны 0,545 нм	S K-L <sub>2,3</sub> -излучение при длине волны 0,5373 нм

**5.Обработка результатов.** Записывают содержание серы в пробе в миллиграммах на килограмм (мг/кг) с точностью до 0,1 мг/кг для продуктов с содержанием серы в диапазоне от 5 мг/кг до 99 мг/кг и с точностью до 1 мг/кг для продуктов с содержанием серы в диапазоне от 100 мг/кг до 500 мг/кг.

## 6. Точность метода.

Таблица 2

Показатели точности

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость, $r$ , мг/кг	Воспроизводимость, $R$ мг/кг
От 5 до 60 включ. Св. 60 до 500	1,7+0,024 8X 4,0	1,9+0,120 1X 4,6+0,075X
Примечание - X - среднее значение сравниваемых результатов в миллиграммах на килограмм.		

## Определение температуры вспышки в закрытом тигле

**1.Назначение методики.** Определение самой низкой температуры горючего вещества, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для последующего горения.

**2.Сущность метода.** Испытуемый продукт нагревается в закрытом тигле с постоянной скоростью при непрерывном перемешивании и испытывается на вспышку через определенные интервалы температур.

**3.Аппаратура.** Регистраторы температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле автоматические.

Вспышка-АЗТ.

**4.Проведение анализа.** Испытуемый продукт наливают в тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки. Тигель закрывают крышкой, устанавливают в нагревательную ванну, вставляют термометр и зажигают зажигательную лампочку, регулируя пламя так, чтобы форма его была близкой к шару диаметром 3-4 мм. Нагревательную ванну включают и нагревают испытуемый продукт в тигле. Перемешивание ведут, обеспечивая частоту вращения мешалки от 1,5 до 2,0  $\text{с}^{-1}$ , а нагрев продукта - со скоростью от 5  $^{\circ}\text{C}$  до 6  $^{\circ}\text{C}$  в 1 мин. Идет автоматическое измерение барометрического давления. Испытания на вспышку проводят при достижении температуры на 17  $^{\circ}\text{C}$  ниже предполагаемой температуры вспышки. Испытание на вспышку проводят при повышении температуры на каждый 1  $^{\circ}\text{C}$  для продуктов с температурой вспышки до 104  $^{\circ}\text{C}$  и на каждые 2  $^{\circ}\text{C}$  для продуктов с температурой вспышки выше 104  $^{\circ}\text{C}$ . В момент испытания на вспышку перемешивание прекращают, приводят в действие расположенный на крышке механизм, который открывает заслонку и опускает пламя. При этом пламя опускают в паровое пространство за 0,5 с, оставляют в самом нижнем положении 1 с и поднимают в верхнее положение. За температуру вспышки каждого определения принимают показания термометра в момент четкого появления первого (синего) пламени над поверхностью продукта внутри прибора. Не следует принимать за температуру вспышки окрашенный (голубоватый) ореол, который иногда окружает пламя перед тем, как оно вызывает фактическую вспышку. При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 1 или 2  $^{\circ}\text{C}$ . Если при этом вспышки не произойдет, испытание повторяют вновь.

## 5.Обработка результатов.

$$\Delta t = \frac{101,325 - P}{3,3} \cdot 0,9. \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{1,013 - P}{0,033} \cdot 0,9. \quad (2)$$

$$\Delta t = 0,0362(760 - P), \quad (3)$$

где - фактическое барометрическое давление в (1) - кПа, (2) - барах, (3) - мм рт.ст.

Допускается пользоваться поправками, вычисленными с погрешностью не более 1 °C по формуле (3), приведенными в таблице 3.

Таблица 3  
Поправки

Барометрическое давление			Поправки, °C
кПа	бары	мм рт.ст.	
84,8-88,4	0,848-0,884	636-663	Плюс 4
88,5-92,1	0,885-0,921	664-691	Плюс 3
92,2-95,7	0,922-0,957	692-718	Плюс 2
95,8-99,4	0,958-0,994	719-746	Плюс 1
103,2-106,8	1,032-1,068	774-801	Минус 1

**6. Точность метода.** Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4  
Значения при определении точности

Температура вспышки	Сходимость	Воспроизводимость
До 104	2	4
Св. 104	5	8

### Определение воздействия на медную пластину

**1. Назначение методики.** Настоящий стандарт распространяется на жидкие нефтепродукты и некоторые растворители с давлением паров не более 124 кПа при температуре 37,8°C и устанавливает метод определения их коррозионного воздействия на медную пластинку.

**2. Сущность метода.** Отполированную медную пластинку погружают в образец определенного объема, нагревают до установленной температуры и выдерживают в течение времени, установленного для испытуемого продукта. Испытания авиационных топлив и газовых бензинов проводят в бомбе, испытания других продуктов - при атмосферном давлении. После нагревания пластинку вынимают, промывают и сравнивают ее цвет с эталонами степени коррозии.

**3. Аппаратура.** Медные пластинки шириной  $(12,5 \pm 2,0)$  мм, толщиной от 1,5 до 3,0 мм, длиной  $(75 \pm 5)$  мм вырезают из закаленной электролитической меди холодной обработки с гладкой поверхностью чистотой не менее 99,9%. Можно использовать штоки электрошин. Пластинки бракуют, если их поверхность деформирована из-за неосторожного обращения или на них обнаружена точечная коррозия или глубокие царапины, которые не устраняются полированием по настоящему стандарту. Испытательная бомба из нержавеющей стали выдерживающая испытательное давление 750 кПа. Термостат жидкостный ВИС-Т-08-3.

**4. Проведение анализа.** Помещают в химически чистую сухую пробирку 30 мл чистого исследуемого продукта, не содержащего суспендированную или растворенную воду, и вводят медную пластинку не позже чем через 1 мин после завершения окончательного полирования. Осторожно помещают пробирку в испытательную бомбу, плотно завинчивают крышку бомбы и полностью погружают ее в жидкостную баню с установленной температурой испытания, поддерживаемой с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . После завершения установленного времени испытания с точностью  $\pm 5$  мин вынимают бомбу из жидкостной бани и погружают на несколько минут в холодную воду. Открывают бомбу, вынимают пробирку и исследуют пластинку. Аккуратно переносят содержимое пробирки в стакан подходящего размера, например высокий химический стакан вместимостью 150 мл. Сразу вынимают пластинку пинцетом и погружают в растворитель для промывания, затем сразу вынимают, осушают беззольным фильтром (промакивают, но не вытирают) и проверяют наличие потускнения или коррозии. Исследуемую пластинку и эталон степени коррозии размещают так, чтобы свет отражался от них под углом приблизительно  $45^{\circ}$ .

**5. Обработка результатов.** Коррозионность образца определяют сравнением внешнего вида исследуемой пластинки с описанием эталонов коррозии, приведенным в таблице 5.

Классификация эталонов степени коррозии

Таблица 5

Классификация эталонов	Степень коррозии	Описание
Свежеотполированная пластинка	-	-
1	Незначительное потускнение	a) Светло-оранжевый цвет, почти такой же, как свежеотполированной пластинки.  b) Темно-оранжевый цвет.
2	Умеренное потускнение	a) Бордово-красный цвет.  b) Бледно-лиловый цвет (цвета лаванды).  c) Многоцветный - лиловато-синий и/или бордово-красный с серебряным налетом цвет.  d) Серебристый цвет.  e) Латунно-желтый или золотой цвет
3	Сильное потускнение	a) Однородный пурпурно-красный цвет на медной пластинке.  b) Радужный с красным или зеленым оттенком (цвет побежалости) цвет, но не серый
4	Коррозия	a) Прозрачно-черный, темно-серый или коричневый цвет с едва заметной побежалостью зеленого цвета.  b) Цвет графита или тусклый черный цвет.  c) Блестящий черный цвет.

**Список литературы:**

1. Белянин Б.В. Технический анализ нефтепродуктов и газа. — Л.: Химия, 1975. — 336 с.
2. ГОСТ 26098-84. Межгосударственный стандарт. Нефтепродукты. Термины и определения.
3. ГОСТ ISO 2160-2013. Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 2160:1998\* "Нефтепродукты. Коррозионное воздействие на медь. Метод медной пластинки"
4. Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 20884:2011\* "Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны"
5. ГОСТ 6356-75. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 03.09.75 N 2321. Ограничение срока действия снято по протоколу N 7-95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-95).