



SOLUTIONS TO POLLUTION PROBLEMS OF OIL

Andesh Abdrakhmanov^a, Berikbay Orazaliyev^a, Beibut Zhusin^a, Symbat Tynysbekova^a,
Barbara Krzysztolik^{b*}

^a S. Seifullin Kazakh Agro Technical University in Astan

^b Institute of Machinery Management, Ergonomics and Production Processes,
University of Agriculture in Krakow

*Corresponding author: e-mail: Barbara.Krzysztolik@ur.krakow.pl

ARTICLE INFO

Article history:

Received: January 2017

Received in the revised form:

March 2017

Accepted: April 2017

Key words:

coefficient of filterability,

the chemical composition of hydrocar-

bons,

additives for diesel fuel,

the process of desublimation

ABSTRACT

The purpose of the research is to improve the processes of conservation indicators of quality petroleum products (POL). As a hypothesis, it was assumed that the quality of fuel depends on its main quality parameters that most strongly vary during storage and transportation. The methods were applied which are used at the theoretical level of research, such as abstraction, deduction, analysis and synthesis, etc. We presented the main problems of pollution of oil. Moreover, we provided indicators of physical and chemical properties of diesel fuel and motor oil, which characterize their performance and the list of used additives. We analysed the scientific and patent work. We provided solutions to the problem. Correct storage and use of fuel will help maintain its quality parameters and ensure safety and durability of machinery.

Введение

Надежность и долговечность техники напрямую зависят от качества нефтепродуктов. Низкокачественное топливо, зачастую, становится причиной износа и преждевременного выхода из строя топливных насосов и форсунок (Гуреев и др., 1993). Более того, при неправильной транспортировке нефтепродуктов в него может попасть вода, которая понижает мощность двигателя. Таким образом, этот вопрос на сегодняшний день является актуальным (<https://www.drive2.ru/c/1719892>).

Дизельное топливо – один из наиболее востребованных нефтепродуктов. Дизельное топливо дешевле бензина, средний расход горючего в дизельных двигателях на 25-30% ниже, чем в карбюраторных. Высокие показатели надежности и экономичности дизельных двигателей оправдывают их широкое применение.

Дизельное топливо, выпускаемое отечественными нефтеперерабатывающими предприятиями, отвечает требованиям государственных стандартов. Однако условия транспортирования, хранения, перекачивания, заправки и применения топлива характеризуются повышенной запыленностью и влажностью воздуха, что ухудшает его качество. При этом до 90% дизельного топлива бывает загрязнено, то есть фактически не пригодно к использованию (Скворцов и др., 2000).

Наряду с этим работа дизеля на загрязненном топливе ухудшает его экономичность и увеличивает токсичность отработавших газов. Поэтому в условиях рядовой эксплуатации топлива необходимо уделять особое внимание методам дополнительной очистки топлива, а также контроля степени его чистоты.

Цель, область работы и описание метода исследований

Проблема дополнительной очистки дизельного топлива и контроль степени его загрязнения водой и механическими примесями является актуальной, практически значимой и требует своего решения. Поэтому целью данной статьи является улучшение сохранения качества нефтепродуктов. Ниже приведены причины загрязненности и способы очистки ГСМ от воды и механических примесей, виды присадок для улучшения эксплуатационных свойств дизельного топлива и моторных масел.

Основная часть

В Казахстане климат резко континентальный, температура колеблется от +40 до –40°C и значительная часть техники (сюда же можно отнести гусеничные и колесные машины, всевозможные самодвигающиеся механизмы, стационарные установки и т.п.) от 3 до 9 месяцев в году эксплуатируется в этих условиях в сопровождении с сильными ветрами. Одна из основных трудностей в обеспечении качества ГСМ при эксплуатации – это пуск холодного двигателя после длительной стоянки на открытой площадке или в неотапливаемом помещении. В зависимости от степени очистки коэффициент фильтруемости современного дизельного топлива по стандарту не должен превышать 3. Естественно, что чем ближе значение коэффициента фильтруемости к единице, тем выше качество и чистоты топлива (ГОСТ 19006-73).

Качество очистки зависит от многих других факторов: вязкости, степени загрязнения, размера частиц. В условиях нефтескладов и хозяйств можно удалить эти нежелательные примеси с помощью очень несложных приемов (отстаивание, фильтрация). В дизельном топливе, вязкость которого больше чем бензина, скорость отстаивания в десятки раз меньше, особенно при низкой температуре окружающего воздуха (ГОСТ 22254-92). Даже при комнатной температуре для удаления методом отстоя основной части механических примесей и воды из дизельного топлива необходимо 4-5 суток. Наличие воды в топливах стандартами не допускается. Однако при плохом хранении она может накапливаться в емкостях, образуя с топливом механические взвеси (эмульсии).

Возможны и другие источники проникновения влаги. Так, когда в баке автомобиля после работы остается мало топлива, то он заполняется воздухом. При охлаждении двигателя, особенно в холодное время года, пары воды, которые всегда есть в воздухе, конденсируются и попадают в топливо. Поэтому лучше заправлять машины сразу после окончания работы агрегата. Вода приносит особенно большой вред в моторных маслах, резко ухудшая их эксплуатационные свойства. Присадки, содержащиеся в масле, взаимодействуют с водой, образуя осадки, скапливающиеся на дне емкостей. Даже очень небольшое количество воды (всего 0,1-0,2%) в первые

же дни хранения вымывает из масла больше половины всех присадок. Причем недостаточно хранить масла в хорошо закрытых емкостях, не допуская попадания атмосферных осадков: присадки обладают способностью поглощать влагу из окружающего воздуха и тем больше, чем выше их количество. Только за счет этого содержание воды может достигнуть таких значений, что присадки начнут распадаться. При обводнении выпадают наиболее активные соединения присадок, их состав изменяется, а эксплуатационные свойства масел и топлива резко ухудшаются, износ деталей двигателей возрастает в 5-8 раз. Такие масла и другие нефтепродукты непригодны для эксплуатации (ГОСТ Р 52368-2005).

Фильтруемость топлива зависит от химического состава входящих в него углеводородов. Некоторые соединения, особенно нафтеновые кислоты, снижают фильтруемость, в результате чего забиваются фильтры тонкой очистки, часто образуются осадки.

Особенно ухудшается фильтрация в присутствии воды в зимнее время года. Следовательно, при очистке топлив для быстроходных двигателей эти нежелательные соединения должны быть удалены.

Методы, материалы и результаты экспериментов

Способность топлива предотвращать забивку фильтров оценивают коэффициентом фильтруемости, которую определяют в лабораторных условиях на специальном приборе (Рис.1).



Источник: <http://granat-e.ru/pfdt-4m.html>

Рисунок 1. Аппарат для определения коэффициента фильтруемости дизельного топлива ПФДТ-4М

Дизельное топливо помимо своей основной задачи - производства энергии при сгорании – выполняет также еще две важные функции – охлаждение и смазка прецизионных узлов топливной системы, таких как топливные форсунки и топливный насос. По физико-химическим показателям топливо должно соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1. Рассмотрим некоторые характеристики дизельного топлива.

Таблица 1.

Основные качественные показатели дизельного топлива

Показатели	Норма для марки		
	Л	З	А
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав перегоняется при температуре (°С), не выше:			
50%	280	280	255
90%	360	340	330
Плотность при 20°С (кг·м ⁻³), не более	860	840	830
Кинематическая вязкость при 20°С, (мм ² ·с ⁻¹), (сСт)	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
Температура застывания (°С), не выше, для климатической зоны:			
умеренной	-10	-35	-
холодной	-	-45	-55
Температура помутнения (°С), не выше, для климатической зоны:			
умеренной	-5	-25	-
холодной	-	-35	-
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле (°С), не ниже	40	35	30
Массовая доля серы (%), не более			
вида I	0,2	0,2	0,2
вида II	0,5	0,5	0,4
Массовая доля меркаптановой серы (%), не более	0,01	0,01	0,01
Содержание сероводорода	отсутствие		
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие		
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	40	30	30
Содержание механических примесей	отсутствие		
Содержание воды	отсутствие		
Испытание на медной пластинке	выдерживает		
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	5	5	5
Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	6	6	6
Зольность (%), не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость, 10%-ного остатка (%), не более	0,3	0,3	0,3

ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия

Цетановое число. Этот показатель характеризует способность дизтоплива воспламениться после впрыска в камеру сгорания двигателя, т. е. определяет период задержки воспламенения смеси от впрыска в цилиндр до начала горения. Чем выше цетановое число, тем легче топливо воспламеняется, тем короче задержка и тем более спокойно и плавно горит топливовоздушная смесь. Этот показатель напрямую влияет на работу двигателя – быстроту запуска и мягкость работы, он отвечает за расход топлива, то есть: топливо будет быстрее расходоваться, чем должно, при низком цетановом числе. Еще имеется показатель цетановый индекс - расчетное цетановое число до добавки в топливо цетаноповышающей присадки. Величина цетанового индекса во избежание передозировки присадок должна быть максимально близка к цетановому числу. Цетановый индекс фактически определяет качество топлива на промежуточном цикле производства (ГОСТ Р 52709-2007).

Цетановый индекс - это число, которое влияет на химический и физический состав топлива. Разница между цетановым числом и цетановым индексом должна быть минимальной. Этот показатель особенно важен для зимнего дизельного топлива. Большинство производителей двигателей рекомендуют использовать дизтопливо с цетановым числом не менее 40. В Европе выпускают дизтопливо с цетановым числом около 51, в Страны восходящего солнца – приблизительно 50. У нас в Казахстане цетановое число летнего и зимнего дизельного топлива должно быть не менее 45, поэтому мощность современных дизелей зарубежного производства (которыми оснащают и зарубежную, и отечественную технику), рассчитанных на «европейское» или японское дизтопливо, может несколько снижаться при работе на казахстанской солянке.

В стандартах качество нефтепродуктов регламентировано рядом с показателями физико-химических свойств, среди которых находятся и характеризующие загрязненность. Так, в ГОСТах на автомобильные бензины дано допустимое содержание серы, водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей и воды. В ГОСТах на дизельное топливо к этим показателям добавляется содержание меркаптановой серы, сероводорода, фактических смол и коэффициент фильтруемости (ГОСТ Р ЕН ИСО 3405-2007).

В стандартах на нефтепродукты также приведены методы определения этих показателей. Однако они недостаточно точно и не полностью характеризуют загрязненность нефтепродуктов. Так, главный показатель загрязненности – содержание механических примесей и воды – для автомобильных бензинов определяют визуально в стеклянном цилиндре диаметром 40...55 мм; для дизельного топлива и моторных масел количество загрязнений по массе менее 0,005% принимают за отсутствие (ГОСТ 6370-83). Присутствие воды в масле вызывает осадкообразование, усиливает коррозию металла, приводит к вспениванию масла и снижает его смазывающие свойства, уменьшает содержание присадки за счет ее разложения и осаждения. Согласно ГОСТу (6370-83), массовую (X) или объемную (X_1) долю воды в процентах вычисляют по формулам 1, 2:

$$X = \rho_V \frac{V_0}{m} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$X_1 = \frac{V_0}{V} \cdot 100\% \quad (2)$$

где:

- V_0 – объем воды в приемнике-ловушке, (см³)
- m – масса пробы, (г)
- $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, (кг·см⁻³)
- V – объем масла, (см³)

Если количество воды в ловушке при перегонке окажется меньше половины нижнего деления (менее 0,025 см³), то считают, что содержатся лишь следы воды. Полученные результаты определения массовой доли воды сравнивают с требованиями ГОСТа на масла.

Низкотемпературные свойства дизельного топлива оцениваются температурами помутнения, началом кристаллизации и застывания. При постепенном охлаждении топливо из прозрачного становится мутным. Внешний вид его меняется из-за выпадения твердых углеводородов. Температурой помутнения называют такое значение температуры, при которой теряется фазовая однородность топлива. Постепенно при дальнейшем охлаждении количество твердой фазы увеличивается, кристаллы растут. Температуру, при которой в топливе появляются первые кристаллы, видимые невооруженным глазом, называют температурой начала кристаллизации. Температура полной потери подвижности называется температурой застывания. Для летних сортов дизельного топлива температура помутнения должна быть не выше -5°C, а для зимних -25 - -35°C. Если в топливе содержится вода, то оно помутнеет около 0°C (ГОСТ 5066-91).

Коэффициент фильтруемости. Исключительно важный параметр, характеризующий наличие в дизельном топливе механических примесей, воды, смолистых веществ и парафинов, влияющих на эффективность и надежность работы топливной аппаратуры. Он определяется по степени засорения тарированного бумажного фильтра после пропускания через него 20 мл топлива при атмосферном давлении. Чистоту топлив оценивают по ГОСТ 19006-93 коэффициентом фильтруемости, определяемым как отношение времени фильтрования топлива через фильтр из бумаги БФДТ при атмосферном давлении десятой порции фильтруемого топлива к первой порции (Фор. 3). Для контроля за чистотой топлив имеется также ряд других стандартных методов и большое число их исследовательских.

$$K = \frac{\tau_2}{\tau_1} (-) \quad (3)$$

где:

- K – коэффициент фильтруемости, (-)
- τ_2 – время фильтрации в секундах последних 2 см³ топлива, (с)
- τ_1 – время фильтрации первых 2 см³ топлива, (с)

Весьма большое значение имеет чистота хранящегося и транспортируемого топлива. При длительном хранении топлив на дно резервуара оседают крупные частицы загрязнений. Особенно высокие требования к чистоте топлива предъявляются на последней стадии – при заправке его в баки автомобилей.

Наиболее простой и довольно эффективный способ очистки топлива от примесей – отстаивание. Минимальное время естественного отстаивания – четверо суток, поэтому на местах и постах заправки желательно иметь не менее двух емкостей, заглубленных в землю или оборудованных специальными навесами.

Заливку топлива проводить сразу после работы машины. В этом случае за время стоянки осаждаются попавшие крупные минеральные частицы и воды, которые перед началом работы можно удалить, сливом отстой. Вторым положительным моментом заправки в конце смены является то, что через горловину выходит воздух. Известны два способа решения проблемы, и каждый из них имеет сторонников и противников. Первый способ – это фильтрация и сепарация, второй – применение присадок.

Конечно, список присадок для дизельного топлива не ограничивается только отдельными позициями, сегодня трудно представить себе дизельное топливо высокого качества без присадок, имеющих разные функциональные назначения. Существуют не только депрессорные, но и цетаноповышающие, диспергирующие, противоизносные, антиокислительные, антидымные, ингибиторы коррозии, моющие и другие присадки.

Из всего многообразия присадок можно выделить ниже следующие присадки (Митусова и др., 2002).

Антидымные присадки марок МСТ-15, АДП-2056, ЭФАП-6 в концентрации 0,2-0,3 позволяют снизить дымность отработавших газов на 40-50% и уменьшить содержание сажи.

Противокоррозионная присадка марки нафтенат цинка в концентрации 0,25-0,3%, добавленная в моторное масло эффективно нейтрализует разрушающее действие кислот.

Для повышения цетанового числа ДТ улучшения его пусковых свойств используют присадки: тионитраты RNSO; изопропилнитраты; перекиси RCH₂ONO в концентрации 0,2-0,25%.

Депрессорные присадки – сополимеры этилена и винилацетана с концентрацией 0,001-2,0% используются для понижения температуры застывания. Они покрывают мономолекулярным слоем микрокристаллики застывающего парафина, препятствуют их укрупнению и выпаданию.

Антиокислительные присадки в концентрации 0,001-0,1% повышают термоокислительную стойкость топлив.

Антикоррозионные присадки в концентрации 0,0008-0,005% понижают коррозионную агрессивность дизельных топлив.

Биоцидные присадки в концентрации 0,005-0,5%, которые подавляют размножение микроорганизмов в топливе.

Многофункциональные присадки, состоящие из депрессорных, моющих и противодымных компонентов, которые не только расширяют низкотемпературные свойства топлив, но и снижают токсичность отработавших газов. Например, введение присадки АДДП в дизельное топливо в количестве 0,05-0,3% снижает температуру застывания топлива на 20-25%, а температура фильтруемости при этом снижается на 10-12°C, дымность – на 20-55°C, а нагарообразование – на 50-60%.

Таким образом, введение в дизельное топливо различных присадок и добавок значительно улучшает его эксплуатационные свойства.

А для увеличения сроков хранения дизельного топлива рекомендуется применять ниже следующие присадки (ГОСТ 305-82):

- антиоксиданты (вещества, которые противостоят окислению активных его составляющих и снижают возникновение взвеси);
- биоциды/фунгициды – уничтожают бактерии, водоросли и грибки в дизеле, но так как это опасные яды, то у них имеются ряд недостатков, так как, убивая все живое, они оставляют частицы мертвой материи в виде взвеси, которая и забивает топливные фильтры;
- деактиватор металлов – сводит к нулю реакцию цинка, меди и других активных металлов с дизелем.

Кроме этого главное – необходимо также грамотно подобрать емкости для хранения материала: нельзя, например, использовать канистры и емкости из полиэтилена. Топливо в таких емкостях может накапливать статическое электричество и в результате из-за маленькой искры может возникнуть взрыв.

Организовать и контролировать весь этот процесс должен тот, кто больше всего заинтересован, – конечный пользователь. В настоящее время требования к качеству дизтоплива становятся все более строгими.

Для реализации контроля и обеспечения сохранения качества нефтепродуктов АО «Торговый дом «КазМунайГаз» весной этого года ввело в действие мобильные передвижные лаборатории (МЛК) по анализу и контролю качества нефтепродуктов.

Подобная система сквозного контроля качества – от производства нефтепродуктов до их реализации на АЗС – создана в нашей стране впервые.

Основная цель – своевременное предупреждение и принятие мер по недопущению реализации на АЗС нефтепродуктов низкого качества, удовлетворение потребностей покупателей в высоком качестве нефтепродуктов, привлечение покупателей на АЗС за счет улучшения качества обслуживания и качества нефтепродуктов. Контроль и обеспечение сохранения качества нефтепродуктов — это комплекс мероприятий, осуществляемых при подготовке и проведении операций по приему, хранению, транспортированию и отпуску нефтепродуктов с целью предотвращения реализации некондиционных нефтепродуктов. Применение МЛК, оснащенных необходимыми средствами измерений, дает возможность на базе маршрутных схем создать четкую систему обеспечения качества ГСМ при приемке, хранении и реализации топлива.

Все используемые в деятельности данной лаборатории приборы относятся к группе автоматизированных анализаторов по ГОСТ 16851, когда отбор проб производится оператором вручную, а измерение параметров осуществляется автоматически и выдается на индикаторе прибора в цифровом виде. МЛК способна проводить лабораторные испытания по определению показателей качества для автомобильного бензина, дизельного топлива и моторного масла.

В том числе измерение: определение детонационной стойкости автомобильных бензинов; процентного содержания воды; температуры вспышки; содержания серы; плотности; кинематической вязкости; водорастворимых кислот и щелочей; температуры застывания; массовой доли механических примесей и прочее.

Цель выездов — проверка подтверждения соответствия качества нефтепродуктов требованиям нормативной документации, проверка наличия документов на АЗС,

подтверждающих качество нефтепродуктов (паспорта качества и сертификаты соответствия).

Выводы

1. Фильтруемость топлива зависит от химического состава входящих в него углеводов. Некоторые соединения, особенно нафтеновые кислоты, снижают фильтруемость, в результате чего забиваются фильтры тонкой очистки, часто образуются осадки. Особенно ухудшается фильтрация в присутствии воды в зимнее время года.
2. Присадки для дизельного топлива – это продукты нефтехимии, позволяющие улучшить отдельные эксплуатационные свойства дизельных топлив в соответствии с современными требованиями.
3. Проверка подтверждения соответствия качества нефтепродуктов требованиям нормативной документации, проверка наличия документов на АЗС, подтверждающих качество нефтепродуктов (паспорта качества и сертификаты соответствия). Контроль и обеспечение сохранения качества нефтепродуктов – это комплекс мероприятий, осуществляемых при подготовке и проведении операций по приему, хранению, транспортированию и отпуску нефтепродуктов.
4. Заливку топлива проводить сразу после работы машины. В этом случае за время стоянки осаждаются попавшие крупные минеральные частицы и воды, которые перед началом работы можно удалить, сливом отстой. Вторым положительным моментом заправки в конце смены является то, что через горловину выходит воздух.
5. Вода, присутствующая в приобретенном товарном масле в количестве 0,1-0,2%, способна изменить свойства масла и при его хранении. Так, за 15-20 дней хранения обводненного масла его щелочное число (один из косвенных показателей наличия присадок в масле) может измениться на 20-30%, что делает его непригодным для использования по прямому назначению, т.е. необходимо проведение элементарного контроля качества приобретаемых масел и обязательного контроля изменения основных физико-химических показателей работающего в двигателе масла во время эксплуатации.

Литература

- Гуреев, А.А., Азеев, В.С., Камфер, Г.М. (1993). *Топливо для дизелей*. Свойства и применение. Москва: Химия.
- ГОСТ 305-82. (2006). Топливо дизельное. *Технические условия*. Межгосударственный стандарт.
- ГОСТ 5066-91. (2015). Топлива моторные. *Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации*.
- ГОСТ 6370-83 (2007). Нефтепродукты. *Метод определения механических примесей*.
- ГОСТ 19006-73. (2015). Топливо дизельное. *Метод определения коэффициента фильтруемости*.
- ГОСТ 22254-92. (2015). Топливо дизельное. *Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре*.
- ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004). (2009). Топливо дизельное ЕВРО. *Технические условия*.

- ГОСТ Р 52709-2007. (2007). Топливо дизельное. *Определение цетанового числа*.
- ГОСТ Р ЕН ИСО 3405-2007. (2007). Нефтепродукты. *Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении, идентичный EN ISO 3405:2000*.
- Митусова, Т.Н., Полина, Е.В., Калинина, М.В. (2002). *Современные дизельные топлива и присадки к ним*. Москва: Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП».
- Скворцов, Б.В., Колюхов, Н.Е., Астапов, В.Н. (2000). *Приборы и системы контроля качества углеводородных топлив*. Москва: Энергоатомиздат.
- <http://granat-e.ru/pfdt-4m.html> (06.05.2016)
- <http://wiki.zr.ru> (06.05.2015)
- <https://www.drive2.ru/c/1719892/> (06.05.2016)

SPOSOBY ZAPOBIEGANIA ZANIECZYSZCZENIOM PRODUKTÓW NAFTOWYCH

Streszczenie. Celem badań jest poprawa wskaźników procesów ochrony jakości produktów naftowych (paliw i smarów). Sformułowano następującą hipotezę, że jakość paliw i smarów zależy od jego głównych parametrów jakościowych, które najsilniej zmieniają się podczas przechowywania i transportu. Użyto metody stosowanej na poziomie badań teoretycznych, takich jak abstrakcja, dedukcja, analiza i synteza, etc. Głównym problemem zanieczyszczenia ropą naftową, są wskaźniki właściwości fizycznych i chemicznych oleju napędowego i olejów silnikowych, charakteryzujące ich wydajność oraz listę zastosowanych dodatków. Zatem właściwe przechowywanie i wykorzystanie paliw i smarów pomoże utrzymać ich parametry jakościowe i zapewnić bezpieczeństwo oraz trwałość urządzeń pracujących przy ich użyciu.

Słowa kluczowe: współczynnik filtracji, skład chemiczny węglowodorów, dodatki do oleju napędowego, proces desublimacji