

*На правах рукописи*

**Султанбеков Радэль Рамилович**



**ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУДОВЫХ  
ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ НА ОБРАЗОВАНИЕ  
ОСАДКОВ ПРИ ХРАНЕНИИ В РЕЗЕРВУАРАХ**

*Специальность 25.00.19 – Строительство и эксплуатация  
нефтегазопроводов, баз и хранилищ*

**А в т о р е ф е р а т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

*Щипачев Андрей Михайлович*

**Официальные оппоненты:**

*Гареев Мурсалим Мухутдинович*

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра транспорта и хранения нефти и газа, заместитель заведующего кафедрой;

*Ершов Михаил Александрович*

кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью «Центр Мониторинга Новых Технологий», генеральный директор.

**Ведущая организация** – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара

Защита диссертации состоится 27 сентября 2021 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.13 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru)

Автореферат разослан 27 июля 2021 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



ФЕТИСОВ  
Вадим Георгиевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Согласно распоряжению Правительства Российской Федерации от 22 декабря 2018 г. № 2914-р о «Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» в части развития и перехода экономики Российской Федерации на новый технологический уклад, в том числе за счет продукции и инфраструктуры нефтегазовой промышленности, где природный газ относится к первой группе, а нефть относится ко второй группе значимых для страны полезных ископаемых (по количеству и качеству балансовых запасов минерального сырья в России), необходимо выполнить комплексную модернизацию нефтегазоперерабатывающей промышленности, обеспечить углубление переработки, а значит и увеличение доли экологических топлив, осуществить развитие инфраструктуры, в том числе транспорта, хранения и обеспечения сохранности качества, особенно в слабо освоенных регионах страны и в Арктической зоне.

Сегодня, при обеспечении гражданских судов и кораблей топливом, существуют определенные сложности, связанные с качественными характеристиками судовых остаточных топлив. А именно в связи с ужесточением требований по содержанию серы из-за внедрения Международной морской организацией (ИМО) новой конвенции в Приложении VI МАРПОЛ 73/78. С 1 января 2020 года согласно данной конвенции, регламентировано, что во всех акваториях мирового океана содержание серы в судовых топливах не должно превышать 0,5 % масс. В результате допустимое содержание серы в судовых топливах снизилось в 7 раз, с 3,5 % до 0,5 % масс. Нефтеперерабатывающие заводы в России на данный момент не способны полностью обеспечить новым видом топлива с серой до 0,5 %, так как для этого нужно значительно перестраивать процесс переработки и требуются значительные капитальные вложения. Поэтому для обеспечения спроса на новый вид судовых топлив, бункеровочные компании активно осуществляют операции по смешению топлив, для получения требуемых показателей качества. В связи с чем, наблюдается резкое увеличение доли смесевых топлив для судовых установок, что в свою очередь увеличивает риски активного осадкообразования, которая вызвана проявлением несовместимости топлив.

При хранении и транспортировке, особенно морской, проблема активного осадкообразования остаточных и смесевых топлив, вызванной потерей стабильности является актуальной. Согласно требованиям стандарта ISO 8217 к качеству топлив содержание общего осадка не должно превышать 0,1 % масс. Стоит отметить, что существуют риски проявления несовместимости даже при смешении одинаковой марки топлив из-за различий в составе. Несовместимость остаточных топлив проявляется из-за возникновения прочных межмолекулярных взаимодействий, которые вызваны изменением структурно-группового состава, а также изменением соотношения концентраций высокомолекулярных соединений остаточных топлив, все это способствует образованию ассоциатов молекул, объемных коллоидных частиц различной формы и структуры.

Диссертационная работа выполнена в рамках базовой части государственных заданий Минобрнауки РФ по НИР 0792-2020-0010 «Развитие научных основ инновационных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья в экологически чистые моторные топлива и новые углеродные материалы с регулируемой макро- и микроструктурной организацией мезофазы». Тема диссертационной работы соответствует перечню приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации №899 п.6 «Рациональное природопользование», утвержденном Указом Президента РФ от 07.07.2011 г.

#### **Степень разработанности темы исследований**

Первые исследования образования осадков из-за потери стабильности выполнялись с целью изучения процесса компаундирования разных видов тяжелых топлив. Впервые, в 1951 году Мартином (Martin C.W.G.) был применен термин несовместимости «incompatibility» («несовместимость»), чтобы описать резкое увеличение осадка, наблюдаемое при смешении топлив с низким содержанием общего осадка. Также исследованиями проявления несовместимости при смешении топлив занимались Байли (Bailey D.R.), Буллин (Bullin J.A.), Голлин (Gollin G.J.), Холмс (Holmes J.W.) и др. Исследователями разработаны основные теоретические положения, однако не сформированы четкие рекомендации, для сохранения качества топлив при смешении, которые позволили бы решить данную проблему.

Исследованиями процесса накопления, а также определении состава осадка в резервуарах и хранилищах занимались Александров В.Н., Бобровский С.А., Вургафт А.В., Кононов О.В., Лерке Г.Э., Мастобаев Б. Н., Нестерова М.П., Свиридов В.П. и др. Однако, были рассмотрены только процессы осадкообразования при хранении нефти и способах очистки отложений.

Над изучением совместимости и стабильности углеводородов и влияния состава, а именно асфальтенов, смол, парафинов, также высокомолекулярных соединений углеводородов и т.д. на мицелло- и осадкообразование, в разное время трудились Андерсен (Andersen S. I.), Асеведо (Acevedo S.), Гареев М. М., Гафнер В.В., Головка А.Г., Евдокимов И.Н., Ершов М. А., Калачаева В.Г., Камьянов В.Ф., Каримов Р. М., Кондрашева Н.К., Маркуссон (Marcusson J.), Мерино-Гарсия (Merino-Garcia D.), Митусова Т.Н., Можайская М.В., Моллинз (Mullins O.C.), Поконова Ю.В., Ричардсон (Richardson U.), Рогачев М.К., Рудко В.А., Сергиенко С.Р., Соколова А.Г., Сюняев З.И., Таимова Б.А., Талалаев Е.И., Тронов В.П., Юрицын В.Я., Туманян Б.П., Шеу (Sheu E.Y.) и др. Однако точных зависимостей взаимного влияния состава углеводородов на осадкообразование из-за проявления несовместимости получены не были.

Анализ существующих исследований и патентной документации показал, что были выполнены обширные лабораторные исследования для изучения процесса образования осадка, однако большинство исследований направлены на изучение осаждения отложений в нефти, также стоит отметить, что точных, надежных и практически применимых способов предсказания потенциальной несовместимости смесей, позволяющие оценить активность осадкообразования не разработаны, отсутствуют зависимости влияния состава углеводородов на образование осадков и многие исследователи ограничились лишь общими рекомендациями для сохранения качества.

**Цель диссертации.** Обеспечение сохранности качества и снижения осадкообразования при хранении и перевалке судовых остаточных топлив, путем установления взаимного влияния парафинов нормального строения и асфальтенов в составе судовых остаточных топлив на образование осадков.

**Идея работы.** Поставленная цель достигается путем разработки и применении способа определения совместимости и стабильности смесей судовых остаточных топлив, за счет

определения количественной характеристики осадкообразования и группового состава топлив.

#### **Задачи исследований**

1. Проанализировать мировой опыт исследований влияния состава углеводородов на образования осадков из-за потери стабильности и существующих способов определения совместимости и стабильности топлив.

2. Разработать методику лабораторных испытаний для определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси, позволяющий определить количественную характеристику осадкообразования.

3. Исследовать физико-химические свойства и компонентно-групповой состав судовых остаточных топлив.

4. Исследовать компонентно-групповой и элементный состав осадка остаточных топлив, выполнить микроструктурный и рентгеноструктурный анализ осадка.

5. Определить влияние н-алканов и асфальтенов на активность осадкообразования в составе судовых остаточных топлив.

6. Определить влияние температуры и времени хранения на осадкообразование при проявлении несовместимости в топливной смеси.

7. Разработать рекомендации и оценить ожидаемую технико-экономическую эффективность для морских топливных терминалов при транспортировке и хранении судовых остаточных топлив.

#### **Научная новизна работы**

1. Установлены зависимости образования осадка в судовых остаточных топливах, вызванной потерей стабильности, от концентрации н-парафинов и асфальтенов в составе топлив, при содержании н-парафинов от 55 до 70 % масс., асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс с шагом 0,5 % масс.

2. Установлены закономерности: при увеличении н-парафинов до 67-70 % масс. в составе судовых остаточных топлив количество осадков достигает максимальных значений и остается на одном уровне; зафиксировано, что максимальные значения осадка зависят от содержания асфальтенов.

3. Установлены зависимости образования осадков при проявлении несовместимости от времени хранения от 6 до 42 часов при температурах 40 и 50 °С и при температуре 100 °С от времени хранения от 6 до 30 часов, а также от температуры хранения от 30 до

100 °С в течении 24 часов.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Впервые установлена закономерность влияния содержания n-парафинов в диапазоне от 55 до 70 % масс. в составе судовых топлив при содержании асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс. с шагом 0,5 % масс. на образование осадков.

2. Предложено внедрение параметра «индекс совместимости» в метод оценки стабильности судовых топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы, для более точного определения граничных условий стабильности, учитывающий начальное содержание общего осадка в судовых топливах.

3. Определено, что неорганические примеси в осадке представлены только производными серы и содержатся в количестве 2,61% масс., при содержании серы в топливной смеси равной 0,60 % масс.

4. Разработан (патент РФ №2733748) способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси.

5. Внедрены разработанный способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси, а также полученные зависимости влияния состава на образование осадка в судовых остаточных топливах в производственный процесс морского топливного терминала компании ООО «КОНТУР СПб».

6. Разработан алгоритм расчета основных показателей качества топливной смеси и реализован в программе для ЭВМ (Свидетельство регистрации ЭВМ № 2020613357) с целью с возможностью их использования на производственных объектах транспорта и хранения.

**Методология и методы исследований.** При выполнении диссертационной работы использовался комплексный способ исследований, теоретический и экспериментальный, который выполнен в соответствии со стандартными методами, а также с применением специально разработанных экспериментальных методик. Обработка всех полученных экспериментальных данных проведена с использованием методов математической статистики.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Разработанная методика испытаний для определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси до смешения в резервуарах и хранилищах, позволяющий определять количественную характеристику осадкообразования, благодаря

термостатированию и определению разницы веса фильтров до и после фильтрации.

2. Установлены зависимости и получена номограмма влияния парафинов нормального строения и асфальтенов в составе судовых остаточных топлив на образования осадков при содержании парафинов нормального строения от 55 до 70 % масс., асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс.

**Достоверность полученных результатов** работы подтверждена теоретическими и экспериментальными исследованиями с использованием современного высокотехнологичного оборудования лаборатории «Инновационных технологий нефтепереработки», «Центра коллективного пользования» Санкт-Петербургского горного университета, производственной лаборатории компании ООО «КОНТУР СПб», а также высокой сходимостью расчетных величин с экспериментальными данными, воспроизводимостью полученных результатов.

**Апробация диссертационной работы.** Основные положения, результаты теоретических и экспериментальных исследований, выводы и рекомендации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях, форумах и симпозиумах, в том числе: в международной научно-практической конференции «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии» (Россия, г. Альметьевск, АГНИ, 2018 г.), международной конференции «TatarstanUpExPro 2019» (Россия, г. Казань, КФУ, 2019), международном научно-практическом форуме «Нефтяная столица» (Россия, г. Ханты-Мансийск, Правительство ХМАО – Югры, 2019 г.); международной конференции «Freiberg - St. Petersburg Colloquium of Young Scientists» (Германия, г. Фрайберг, Фрайбергская горная академия, 2019 г.); Российско-Британском сырьевом форуме (Россия, г. Санкт-Петербург, СПГУ, 2019 г.); Российско-Германском сырьевом форуме (Россия, г. Санкт-Петербург, СПГУ, 2019 г.); Всероссийском конференции-конкурсе «Актуальные проблемы недропользования» (Россия, г. Санкт-Петербург, СПГУ, 2020 г.); международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы науки и техники - 2020" (Россия, г. Уфа, УГНТУ, 2020 г.); международном форуме «Актуальные проблемы недропользования» (Россия, г. Санкт-Петербург, СПГУ, 2020 г.); международной учебно-научно-

практической конференции «Трубопроводный транспорт – 2020» (Россия, г. Уфа, УГНТУ, 2020 г.).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 17 печатных работах, в том числе в 3 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 5 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus; получен 1 патент на изобретение и 1 свидетельство регистрации ЭВМ.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 170 наименований. Материал диссертации изложен на 136 страницах машинописного текста, включает 37 таблиц, 66 рисунков и 5 приложений.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приводится общая характеристика работы, обосновывается ее актуальность, определяются цель, идея, задачи, излагаются научная новизна, защищаемые научные положения и практическая значимость.

**В первой главе** рассмотрены основные причины образования и процесс накопления осадков при хранении углеводов, требования к качеству и проявление несовместимости судовых остаточных топлив, влияние высокомолекулярных соединений углеводов на стабильность и совместимость. Обобщен опыт применения способов и методик определения совместимости и стабильности топливных компонентов, описаны преимущества и недостатки применения рассмотренных способов.

**Во второй главе** приводится краткое описание лабораторного оборудования и методик проведения экспериментальных исследований, использованных при изучении состава, физико-химических свойств образцов судовых остаточных топлив и осадка.

Лабораторные исследования проводились по программе, которая включала в себя этапы по определению физико-химических свойств, группового и индивидуального состава судовых остаточных топлив, также изучение морфологии, группового и элементного состава образцов осадка, полученных из-за проявления несовместимости топлив. Также изучен и усовершенствован метод

оценки стабильности смеси судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы, благодаря внедрению в понятие оценки стабильности судовых остаточных топлив индекса совместимости, становится возможным учет показателя общего осадка каждого компонента, что позволит получить достоверные критерии стабильности и совместимости.

Разработан и запатентован способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси. Представленный способ благодаря разработанному алгоритму проведения лабораторных испытаний и расчету индекса совместимости позволяет определить стабильность и совместимость топлив до фактического смешения топлив в резервуарах и хранилищах, а также позволяет определить количественную характеристику осадкообразования.

Способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси осуществляется следующим образом. На начальном этапе определяется значение общего осадка каждой пробы согласно ГОСТ 33360-2015, далее смешивается необходимое количество проб топлив в требуемом соотношении и тщательно перемешивается. После, полученную смесь топлив помещают в коническую колбу и подсоединяют к ней конденсаторную трубку для предотвращения испарений и помещают в баню, нагретую до температуры 100 °С, где проба выдерживается в течении 24 часов для термического старения. После осуществляют фильтрацию топливной смеси через фильтры. Перед каждым испытанием два фильтра  $m_2$  и  $m_4$  высушивают и взвешивают.

После фильтрации, просушки и охлаждения фильтров определяется массовая доля осадка.

Массовую долю осадка  $S_c$ , %, вычисляют по формуле (1):

$$S_c = \frac{(m_5 - m_4) - (m_3 - m_2)}{10m_1}, \quad (1)$$

где  $m_5$ - масса верхнего фильтра после фильтрации, мг;  
 $m_4$ - масса верхнего фильтра перед фильтрацией, мг;  
 $m_3$ - масса нижнего фильтра после фильтрации, мг;  
 $m_2$  - масса нижнего фильтра перед фильтрацией, мг;  
 $m_1$ - масса образца, г.

Сходимость (повторяемость)  $r$  определяется (2):

$$r = 0,123\sqrt{X}, \quad (2)$$

где  $X$ - среднеарифметическое значение двух определений, % масс.

Массовую долю осадка записывают как среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений с точностью до 0,01%.

Индекс совместимости (ИС) смеси топлив определяется если значение общего осадка смеси ( $S_c$ ) выше значения, чем среднее значение общего осадка компонентов смеси плюс значение сходимости. Формула расчета ИС (3) представлена ниже:

$$ИС = S_{cp} + r, \quad (3)$$

где  $S_{cp}$  – среднее значение общего осадка компонентов топливной смеси, % масс.

Если  $S_c \geq ИС$ , то смесь топлив не совместима;

Если  $S_c < ИС$ , то смесь топлив совместима и стабильна.

Представленный способ позволяет определить совместимость топливной смеси и количественную характеристику активности осадкообразования до фактического смешения в резервуаре.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований по изучению физико-химических свойств, группового и индивидуального состава судовых остаточных топлив, полученных зависимостей влияния n-парафинов и асфальтенов в составе топливной смеси на осадкообразование.

Для проведения исследований взяты пробы судовых остаточных топлив следующих марок:

- Проба №1 – Компаунд масел смазочных марка А вид 1 (КМС);
- Проба №2 – Топливо для судовых установок ТСУ-80 (RMD-80);
- Проба №3 – Топливо для судовых установок ТСУ-380 (RMG-380);
- Проба №4 – Мазут топочный 100, малозольный (RMK-700).

Выполнен анализ группового углеводородного состава проб с использованием современных методов, а именно SARA анализ и хромато-масс-спектрометрия. Результаты представлены в таблице 1. Таблица 1 – Анализ группового углеводородного состава топлив

Пробы топлив	Асфальтены, % масс.	Н-алканы, % масс.	Изо-алканы, % масс.	Нафтены, % масс.	Алкены, % масс.	Аромат. УВ, % масс.	Смолы, % масс.
№1	-	71,93	18,35	2,62	5,55	1,55	-
№2	-	38,68	55,09	4,95	-	1,28	-
№3	2,53	54,14	22,74	5,43	0,57	14,12	0,47
№4	7,15	51,15	20,71	4,37	0,41	15,70	0,51

Согласно полученным результатам по определению группового состава проб № 1, 2, 3 и 4, приготовлено 112 композиций топливных смесей с содержанием асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс., и одновременно с содержанием н-парафинов от 55 до 70 % масс. По итогам выполненных расчетов, были запланированы и выполнены 7 серий однофакторных экспериментов благодаря разработанному способу. В первой серии лабораторных экспериментов содержание асфальтенов в топливной смеси составляла 0,5 % масс., при этом содержание н-парафинов менялась от 55 до 70 %. И так по аналогии выполнены серии испытаний при содержании асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс. с шагом 0,5 %. Для каждой топливной композиции испытания проводились дважды, а результат записан как среднее арифметическое двух испытаний при условии соответствия сходимости между измерениями. Результаты содержания осадка в смеси топлив представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние н-алканов и асфальтенов на осадкообразование

Н-алканы, % масс.	Асфальтены, % масс.						
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
55	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
56	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
57	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
58	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,11
59	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,05	0,21
60	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06	0,12	0,39
61	0,02	0,02	0,04	0,08	0,12	0,33	0,85
62	0,05	0,07	0,09	0,17	0,32	0,65	1,54
63	0,13	0,17	0,22	0,47	0,62	1,28	2,49
64	0,20	0,23	0,35	0,69	1,10	2,22	3,50
65	0,25	0,41	0,62	0,98	1,73	3,08	3,75
66	0,29	0,57	1,01	1,52	2,48	3,19	3,68
67	0,33	0,71	1,19	2,18	2,55	3,25	3,70
68	0,39	0,89	1,59	2,20	2,59	3,22	3,60
69	0,47	1,11	1,56	2,22	2,63	3,22	3,58
70	0,58	1,06	1,54	2,17	2,57	3,17	3,61

Выполненные лабораторные исследования позволили определить активность образования осадков в топливной смеси, благодаря аппроксимации получены линейные зависимости влияния н-парафинов и асфальтенов на процесс образования осадков.

Согласно полученным данным (Таблица 3), коагуляция и осаждение наблюдается при увеличении содержания н-парафинов, а затем происходит насыщение и содержание осадка достигает максимальных значений и остается на одном уровне с учетом погрешности, вне зависимости от увеличения н-алканов в составе.

Таблица 3 – Влияние н-алканов и асфальтенов в составе топлив на осадкообразование

Уравнение зависимости	Достоверность аппроксимации $R^2$	Содержание асфальтенов, % масс.	Содержание н-алканов, % масс.
$y = 0,06 \cdot x - 3,6611$	0,9805	0,5	62 - 70
$y = 0,139 \cdot x - 8,5962$	0,9798	1,0	62 - 70
$y = 0,2536 \cdot x - 15,758$	0,9702	1,5	62 - 68
$y = 0,374 \cdot x - 23,135$	0,9615	2,0	62 - 67
$y = 0,4511 \cdot x - 27,599$	0,9632	2,5	61 - 67
$y = 0,5796 \cdot x - 34,953$	0,9606	3,0	60 - 66
$y = 0,66 \cdot x - 39,101$	0,9640	3,5	59 - 65

Зависимости представлены линейными уравнениями в диапазоне коагуляции. Трехмерная визуализация полученных результатов исследований представлена ниже (Рисунок 1).

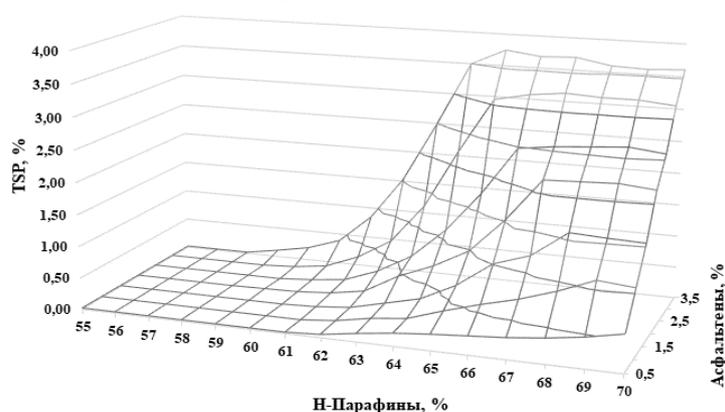


Рисунок 1 – Трехмерная визуализация экспериментальных данных

Также, стоит отметить полученную тенденцию, а именно, что максимальные значения осадка TSP зависят от содержания асфальтенов и не значительно их превышают в пределах 10 %. Это можно объяснить тем, что асфальтены в полной мере выпадают в осадок, где также присутствуют тяжелые компоненты топлив. Для

численного подтверждения данной гипотезы, выполнен корреляционно-регрессионный анализ полученных численных данных, взяты данные максимальных значения TSP при содержании асфальтенов 0,5 - 3,5 % масс. Полученные результаты показывают высокую зависимость и значения достоверности R близки к 1.

Благодаря полученным экспериментальным данным, становится возможным определение зависимостей влияния состава топливных смесей на осадкообразование. Однако представленные данные характеризуют зависимости только при конкретных содержаниях состава топливных композиций, что на практике тяжело применимо, поэтому необходимо разработать инструмент, позволяющий определять активность осадкообразования при разных значениях n-парафинов и асфальтенов в данных диапазонах.

Для получения универсального инструмента, который позволит определить проявление несовместимости компонентов топливной смеси при разных значениях n-алканов (55 – 70 % масс.) и асфальтенов (0,5 – 3,5 % масс.) разработана номограмма, на основе экспериментальных данных (Рисунок 2).

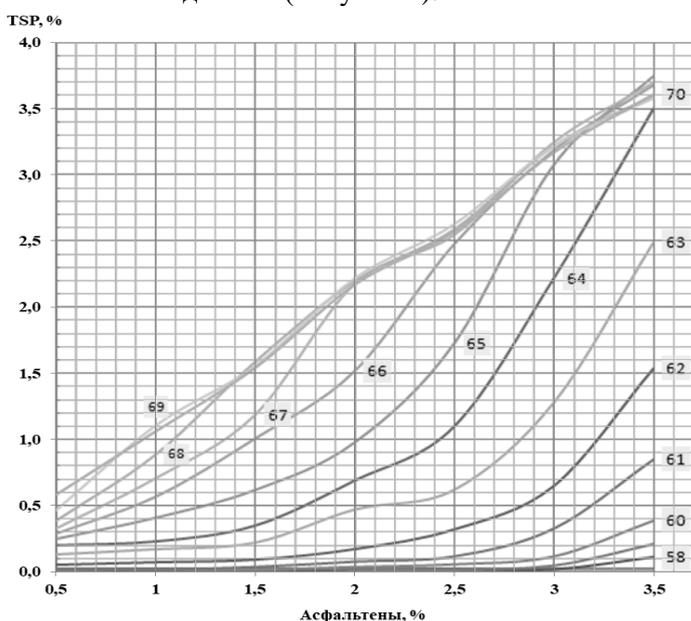


Рисунок 2 – Номограмма влияния асфальтенов и n-парафинов на активность образования осадков

Номограмма построена с помощью программного комплекса MS Excel, на основе полученных экспериментальных данных. По оси X представлены значения асфальтенов в % масс., а по оси Y данные по содержанию осадка TSP в %, линейными графиками представлены n-парафины в составе топливной смеси, тем самым становится возможным определение промежуточных значений и определения содержания осадка.

Для удобного применения на практике, в программном комплексе MS Excel благодаря нахождению функции двух переменных методом аппроксимации, на основе полученных данных, разработана программа расчета. Также на основе метода k-ближайших соседей (K-nearest neighbor) разработана программа для расчета показателя осадка TSP в топливной смеси по данным содержания n-алканов и асфальтенов на языке программирования Python с уровнем достоверности аппроксимации  $R^2=0,985$ .

**В четвертой главе** приводится изучение осадка, для определения морфологии, элементного и группового состава и физико-химических свойств.

Определен групповой состав осадка топлив. Из характера полученной хроматограммы, выделен неразделенный пик в виде гауссиана, который показывает о наличии сложной смеси высокомолекулярных соединений, выкипающих до 300 °С, попавшая в колонку, но не была учтена при расчете углеводородного состава. Исследования состава осадка показывают, что данные смеси высокомолекулярных соединений, предположительно относятся к асфальтенам и смолам. Доля в идентифицированном групповом составе n-парафинов в осадке составляет значительную часть – около 39 %.

Определен химический состав осадков, выпадающих при проявлении несовместимости остаточных топлив. По результатам определения химического состава осадка, можно говорить о том, что по отношению C:H =8,5:1 он занимает промежуточное значение между жидким нефтяными топливами и нефтяными углеродными материалами. Увеличение C:H происходит в связи с уменьшением концентрации H и увеличением C, что можно отнести к так называемой конденсации. Полиароматические углеводороды коагулируют в процессе образования осадка с увеличением молекулярной массы и представляют собой аморфный углерод.

Выполнены испытания для определения состава элементов неорганических веществ в осадке топлив. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что 100% неорганических веществ в полученном осадке приходится на производные серы. Определено содержание серы в исследуемом осадке – 2,61% масс., содержание в смеси топлив составляла 0,6% масс. Содержание серы в осадке в 4,35 раза выше, чем в смеси топлив.

Определен состав и структура осадков. Рентгенофазовый анализ позволил определить микроструктуры углеродных материалов. Общий осадок представляет собой аморфный углерод, со степенью кристалличности намного ниже, чем в идеальной структуре графита. Аморфную углеродную матрицу формируют кристаллиты, имеющие турбостратную структуру. Соотношение  $L_c$  к  $L_a$  составляет примерно 1 к 16, что говорит о сплюснутой структуре кристаллитов, которая указывает на начало перехода от жидкофазного состояния к аморфному твердофазному.

**В пятой главе** приводится обоснование применения разработанного способа и полученных зависимостей влияния состава судовых остаточных топлив на активность образования осадка при хранении и топливоподготовке.

Основными факторами влияния технологических параметров при эксплуатации резервуарных парков и хранилищ на активность образования осадков являются температура и время хранения. Для исследований влияния данных факторов выполнены лабораторные испытания. Получены зависимости образования осадков при проявлении несовместимости от температуры (30 - 100 °С) хранения в течении 24 часов, а также от времени хранения при температуре 100 °С (Рисунок 3)

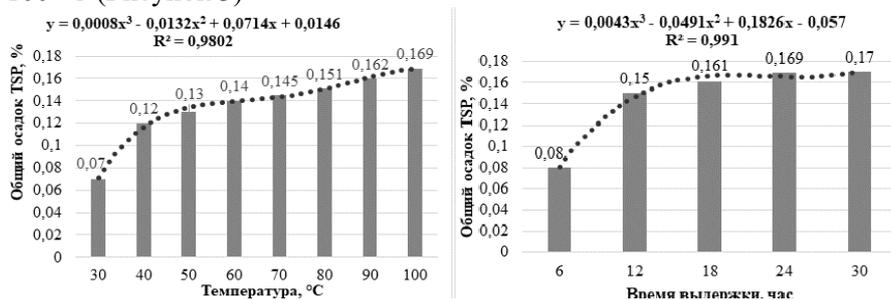


Рисунок 3 – Влияние температуры и времени хранения на осадкообразование при несовместимости остаточных топлив

Выполнены исследования влияния времени хранения смеси несовместимых остаточных топлив на осадкообразование. Выдержка смеси топлив осуществлялась в диапазоне времени от 6 до 42 часов и при температурах 40 °С и 50 °С. На практике в основном именно при данных температурных режимах осуществляются технологические операции в резервуарных парках при хранении остаточных топлив, так как данные температуры позволяют поддерживать текучесть и оптимальную вязкость. Полученные зависимости представлены на рисунке 4.

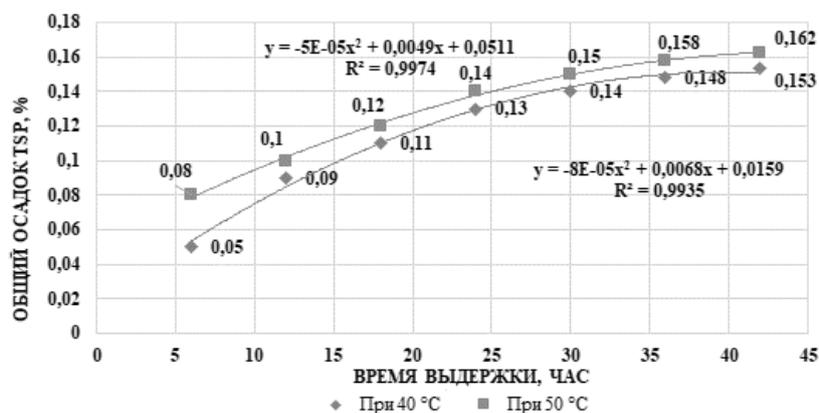


Рисунок 4 – Зависимости влияния времени выдержки от 6 до 42 часов на осадкообразование при температуре хранения 40 и 50 °С

Результаты технико-экономических расчетов показывают, что эффект дохода при первом же определении несовместимости разработанным способом является положительным и окупает все сопутствующие расходы. Также разработаны рекомендации для морских топливных терминалов при транспортировке и хранении судовых остаточных топлив «Терминал-Р», на основе нового способа и программ ЭВМ, для снижения рисков потери качества при хранении, перевалки и топливоподготовки на морских терминалах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая решает актуальную задачу сохранения качества судовых остаточных топливах при хранении и снижении осадкообразования путем применения разработанного лабораторного способа определения совместимости и стабильности компонентов топлив и полученных зависимостей влияния

содержания н-парафинов и асфальтенов на образования осадков из-за проявления несовместимости топлив.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Разработан и запатентован способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси. Представленный способ благодаря разработанному алгоритму проведения лабораторных испытаний и расчету индекса совместимости позволяет определить стабильность и совместимость топлив до фактического смешения топлив в резервуарах и хранилищах, а также позволяет определить количественную характеристику осадкообразования.

2. Получены зависимости влияния асфальтенов и н-парафинов в составе топливной смеси на осадкообразование экспериментальным путем, выполнен корреляционно-регрессионный анализ полученных данных. Разработана номограмма зависимости образования осадка в топливной смеси, от концентрации н-парафинов и асфальтенов в составе топлив, при содержании н-парафинов от 55 до 70 % масс., асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс.

3. Разработаны программы расчета активности осадкообразования в программном комплексе MS Excel благодаря нахождению функции двух переменных методом аппроксимации и на языке программирования Python на основе метода k-ближайших соседей (K-nearest neighbor), а также программа расчета основных показателей качества в смеси топлив, получено свидетельство регистрации ЭВМ.

4. Усовершенствован метод оценки стабильности смеси судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы, благодаря внедрению индекса совместимости - критерия оценки, учитывающий показатели общего осадка каждого компонента.

5. Определено, что после достижения максимальных значений осадкообразования при дальнейшем увеличении содержания н-парафинов наблюдается насыщение и значения содержания осадка остается на одном уровне. Зафиксировано, что максимальные значения осадка TSP коррелируют с содержанием асфальтенов и не значительно их превышают в пределах 10 %.

6. Определен индивидуальный групповой состав осадка топлив. Установлено, что влияние парафинов нормального типа на осаждение асфальтенов и тяжелых углеводородов в остаточных топливах более существенно, чем считалось обычно. Доля в идентифицированном групповом составе n-парафинов в осадке составляет значительную часть – около 39 %. Содержание серы в исследуемом осадке – 2,61% масс., содержание в смеси топлив составляла 0,6% масс. Содержание серы в осадке в 4,35 раза выше, чем в смеси топлив.

7. Определен химический состав осадков, выпадающих при проявлении несовместимости остаточных топлив. По результатам определения химического состава осадка, можно говорить о том, что по отношению  $C:H = 8,5:1$  он занимает промежуточное значение между жидким нефтяными топливами и нефтяными углеродных материалами (например, нефтяным коксом). Полиароматические углеводороды коагулируют в процессе образования осадка с увеличением молекулярной массы и представляют собой аморфный углерод.

8. Получены зависимости образования осадков при проявлении несовместимости от времени хранения от 6 - 42 часов при температурах 40 и 50 °С и при температуре 100 °С от времени хранения от 6 до 30 часов, а также от температуры хранения от 30 до 100 °С в течении 24 часов.

9. Разработаны рекомендации для морских топливных терминалов при транспортировке и хранении судовых остаточных топлив «Терминал-Р», позволяющие снизить риски потери качества при хранении и перевалки топлив.

Перспективы дальнейшего развития темы заключаются в исследованиях влияния n-парафинов и асфальтенов на осадкообразования на других топливных композициях, а также в определении влияния остальных компонентов в составе топлив на проявление несовместимости. В дополнении необходимо разработать способ, позволяющий восстановить качество топливных смесей с высоким содержанием осадка.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Публикации в изданиях из Перечня ВАК:*

1. Султанбеков, Р. Р. Влияние условий хранения смеси остаточных топлив в резервуарах на осадкообразование / Р. Р. Султанбеков, А. М. Щипачев // Технологии нефти и газа. – 2021. – № 2(133). – С. 61-64. – DOI 10.32935/1815-2600-2021-133-2-61-64.

2. Султанбеков, Р. Р. Определение совместимости и стабильности остаточных топлив до смешения в резервуарах / Р. Р. Султанбеков, И.А. Шаммазов, А. М. Щипачев // Нефтегазовое дело. – 2021. - Т. 19. - № 3. – С. 128 – 137. DOI: 10.17122/ngdelo-2021-3-128-137.

3. Султанбеков, Р. Р. Влияние осадка остаточных топлив на напряженно-деформированное состояние вертикального стального резервуара / Р. Р. Султанбеков, А. М. Щипачев // Технологии нефти и газа. – 2021. – № 3(134). – С. 60-64. – DOI 10.32935/1815-2600-2021-134-3-60-64.

*Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:*

4. Sultanbekov, R. R. Preserving the quality of petroleum products when mixed in tanks / R. R. Sultanbekov, M. N. Nazarova // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019: Proceedings of the XV International Forum-Contest of Students and Young Researchers under the auspices of UNESCO, St. Petersburg, 2020. – P. 914-919. – DOI 10.1201/9781003014638-57.

5. Sultanbekov, R. The influence of total sediment of petroleum products on the corrosiveness of the metal of the tanks during storage / R. Sultanbekov, M. Nazarova // E3S Web of Conferences, Saint Petersburg: EDP Sciences, 2019. – № 01015. – DOI 10.1051/e3sconf/201912101015.

### *Патент:*

6. Патент № 2733748 Российская Федерация, МПК G01N 33/22, G01N 33/28, G01N 21/59. Способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси: № 2020114784: заявл. 27.04.2020; опубл. 06.10.2020 / Р. Р. Султанбеков, М. Н. Назарова, А. М. Щипачев. - 15 с.: ил. – Текст: непосредственный.