

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Султанбеков Радэль Рамилевич



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

Специальность 25.00.19 – Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов,
баз и хранилищ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Щипачев А.М.

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕЗЕРВУАРАХ.....	12
1.1 Накопление отложений при хранении углеводородов в резервуарах.....	12
1.2 Требования к качеству судовых остаточных топлив.....	17
1.3 Проявление несовместимости судовых остаточных топлив.....	21
1.4 Влияние высокомолекулярных соединений углеводородов на стабильность и совместимость.....	29
1.5 Анализ существующих способов для определения совместимости и стабильности остаточных топлив.....	35
1.6 Выводы к главе 1.....	40
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СУДОВЫХ ТОПЛИВ.....	42
2.1 Объекты экспериментальных исследований.....	42
2.2 Методы определения физико - химических показателей качества судовых топлив.....	43
2.3 Методы определения группового и индивидуального состава углеводородов.....	48
2.3.1 Метод хромато-масс-спектрометрии для определения группового и индивидуального состава углеводородов.....	48
2.3.2 Метод SARA-анализа для определения компонентного группового состава судовых топлив.....	49
2.4 Рентгеноструктурный анализ образованного осадка топлив.....	50
2.5 Микроструктурный анализ морфологии общего осадка топлив.....	51
2.6 Метод определения содержания общего и неорганического углерода.....	51
2.7 Определение элементного состава осадков топлив.....	52
2.8 Разработка способа для определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси.	52
2.9 Совершенствование метода оценки стабильности смеси судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы.....	57
2.10 Выводы к главе 2.....	59
ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ И ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ.....	60
3.1 Определение группового и индивидуального состава остаточных топлив.....	60

3.2 Корреляционно-регрессионный анализ полученных экспериментальных данных индивидуального влияния асфальтенов и н-парафинов в топливной смеси на активность осадкообразования.....	61
3.3 Определение зависимостей индивидуального влияния асфальтенов и н-парафинов в топливной смеси на активность осадкообразования.....	65
3.4 Разработка номограммы и программ для расчета активности осадкообразования.....	77
3.5 Выводы к главе 3.....	81
ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРФОЛОГИИ, ГРУППОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОСАДКОВ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ	83
4.1 Определение группового состава углеводородов в общем осадке остаточных топлив.....	83
4.2 Определение неорганических микропримесей в осадке остаточных топлив.....	85
4.3 Определение содержания углерода, водорода, азота и кислорода в составе полученного осадка	90
4.4 Определение морфологии и структуры осадка.....	92
4.5 Выводы к главе 4.....	94
ГЛАВА 5 ОБОСНОВАНИЕ эффективности ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО СПОСОБА И ПОЛУЧЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ НА АКТИВНОСТЬ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ В РЕЗЕРВУАРАХ.....	96
5.1 Влияние температурных режимов хранения судовых остаточных топлив на осадкообразования при проявлении несовместимости	96
5.2 Влияние времени хранения несовместимых компонентов судовых остаточных топлив на активность образования осадков	98
5.3 Расчет влияния осадка остаточных топлив на напряженно-деформированное состояние резервуара методом конечных элементов.....	100
5.4 Техничко-экономический анализ разработанного способа совместимости и стабильности компонентов топливной смеси.....	105
5.5 Разработка рекомендаций для морских топливных терминалов при транспортировке и хранении судовых остаточных топлив «Терминал-Р»	109
5.6 Выводы к главе 5.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент на изобретение	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения (ООО «КОНТУР СПб»).....	133

ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Требования к судовым остаточным топливам по ГОСТ Р 54299-2010 и ГОСТ 32510-2013.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Топлива судовые остаточные (международный стандарт ISO 8217).. <td>136</td>	136

ВВЕДЕНИЕ

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. Поэтому 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 международного 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 индивидуального 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

На различных этапах развития нефтегазовой отрасли в решение проблем образования осадков, потери стабильности и проявления несовместимости углеводородов вклад внесли как отечественные, так и зарубежные ученые.

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 «incompatibility» («несовместимость»), чтобы описать резкое увеличение осадка, наблюдаемое при смешении «чистых», с низким содержанием общего осадка топлив. Также исследованиями проявления несовместимости при смешении топлив занимались Байли (Bailey D.R.), Буллин (Bullin J.A.), Голлин (Gollin G. J.), Холмс (Holmes J.W.), Вурхиес (Voorhies A.) 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 мицело- и осадкообразование, в разное время трудились

Андерсен (Andersen S. I.), Асеведо (Acevedo S.), Гареев М. М., Гафнер В.В., Головкин 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., Шей (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 осадкообразования, 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 все еще не разработаны, отсутствуют зависимости взаимного влияния состава углеводородов на образование осадков и многие исследователи ограничились лишь общими рекомендациями для сохранения качества.

Цель диссертационной работы:

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 н-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 составляет 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 (Приложение А).

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» (Приложение Б).

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 (Приложение В).

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:

1. 4-ая Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии» на базе Альметьевского государственного нефтяного института. Тема доклада: «Исследование несовместимости нефтепродуктов при смене нефтепродукта в резервуарах при приемо-сдаточных операциях». Россия, г. Альметьевск, 26-28 октября 2018 г.

2. III Международная молодежная конференция «Tatarstan UpExPro 2019» на базе Казанского федерального университета. Тема доклада: «Сохранение качества нефтепродуктов при эксплуатации вертикальных стальных резервуаров для хранения нефтепродуктов». Россия, г. Казань, 14-17 февраля 2019 г.

3. II Международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица». Тема доклада: «Влияние совместимости нефтепродуктов при смешении в резервуарах на качество при сливо-наливных операциях». Россия, г. Ханты-Мансийск, 21-22 февраля 2019 г.

4. 70-ая Международная конференция, посвященная Дню горняка и металлурга на базе Фрайбергской горной академии. Тема доклада: «Смешение высоковязких нефтепродуктов с продуктами переработки шин и резины». Германия, г. Фрайберг, 5-7 июня 2019 г.

5. Стендовый доклад на III Российско-Британском сырьевом диалоге. Тема доклада: «Осадкообразование при смешении высоковязких нефтепродуктов в резервуарах и определение их влияния». Россия, г. Санкт-Петербург, 22-24 октября 2019 г.

6. XII Российско-германская сырьевая конференция. Тема доклада: «Влияние отложений при хранении высоковязких нефтепродуктов на надежность вертикальных стальных резервуаров». Россия, г. Санкт-Петербург, 27-29 ноября 2019 г.

7. XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» на базе Санкт-Петербургского горного университета. Тема доклада: «Влияние стабильности остаточных топлив на осадкообразование при хранении в резервуарах». Россия, г. Санкт-Петербург, 15 – 17 апреля 2020 г.

8. XIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов "Актуальные проблемы науки и техники - 2020". Тема доклада: «Осадкообразование при хранении остаточных и смесевых топлив в резервуарах» на базе

Уфимского государственного нефтяного технического университета. Россия, г. Уфа, 25-29 мая 2019 г.

9. XVI Международная конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» на базе Санкт-Петербургского горного университета. Тема доклада: «Исследования состава осадка смеси остаточных топлив». Россия, г. Санкт-Петербург, 17 – 19 июня 2020 г.

10. XV Международная учебно-научно-практическая конференция "Трубопроводный транспорт - 2020". Тема доклада: «Влияние эксплуатационных режимов хранения смесевых и остаточных топлив на проявление несовместимости» на базе Уфимского государственного нефтяного технического университета. Россия, г. Уфа, 18-19 ноября 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 о государственной регистрации программы для 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.

Благодарности

Автор выражает благодарность и признательность научным руководителям: к.т.н., доценту Назаровой М.Н. и д.т.н., профессору кафедры транспорта и хранения нефти и газа (ТХНГ) Щипачёву А.М. За помощь и советы при подготовке и проведении научных исследований – к.т.н., исполнительному директору Научного центра «Проблемы переработки минеральных и техногенных ресурсов» Рудко В.А. и к.т.н., ассистенту кафедры ТХНГ Белоусову А.Е.. А также коллективу испытательной лаборатории ООО «КОНТУР СПб» и всем членам кафедры ТХНГ за консультацию при проведении лабораторных экспериментов и помощь в работе над диссертацией.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕЗЕРВУАРАХ

1.1 Накопление отложений при хранении углеводородов в резервуарах

В процессе хранения нефти и нефтепродуктов в резервуарах происходит накопление осадков, которые могут включать механические примеси, тяжелые компоненты углеводородов, парафины, воду, металлы и т.д. Для снижения образования количества осадка при хранении и повышения эффективности при борьбе с отложениями, необходимо определить основные физико-химические свойства и характеристики, морфологию и состав осадка, а также установить основной механизм закономерности проявления данного процесса [36].

Основные факторы, которые влияют на накопление осадков можно разделить на физические и химические.

К физическим факторам относятся влияние температур, времени хранения, давления. Все эти факторы способствуют расслоению и осаждению тяжелых компонентов нефти и нефтепродуктов [40].

К химическим факторам относятся нарушения равновесия и стабильности углеводородных систем, а именно из-за «возникновения прочных межмолекулярных взаимодействий, вызванных изменением структурно-группового состава и взаимного соотношения концентраций высокомолекулярных соединений, что приводит к образованию ассоциатов молекул, объемных коллоидных частиц различной формы и структуры» [30, 31]. В результате происходит активное образование и накопление осадка.

Поэтому для исследований отложений, необходимо разделять процесс осадкообразования и процессы накопления при эксплуатации резервуаров. Именно такой подход позволит более детально рассмотреть данную проблему и получить точные и полезные данные по результатам исследования.

В составе мазутов, судовых остаточных и печных топлив содержатся широкий спектр углеводородов, поэтому при длительном хранении, происходит естественное расслоение, возникающее из-за разности физических свойств компонентов группового состава, размеров и плотности [10]. Вода, которая может содержаться в нефтепродуктах, влияет на скорость накопления отложений из-за коалесценции капель, которые образуются в водяные линзы. Также дополнительным условием, влияющим на накопление отложений, являются взаимодействие механических примесей с частицами парафинов,

асфальтенов и смол, они обволакивают механические примеси, все это приводит к значительному увеличению их размеров и скорости осаждения [25, 32].

График изменения плотности во времени в придонном осадке при хранении нефти представлен на рисунке 1.1.

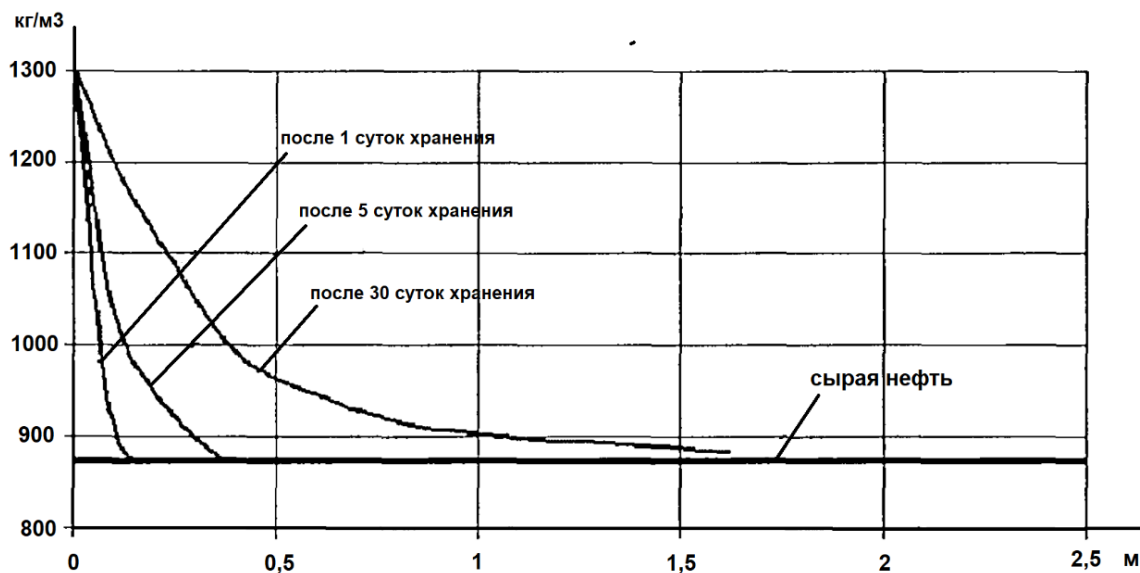


Рисунок 1.1 - Изменение плотности в придонном осадке во времени при хранении нефти

Практические данные полученные при эксплуатации резервуарных парков на нефтеперекачивающих станциях (НПС) показывают, что в среднем уровень отложений в вертикальных стальных резервуарах (РВС) находится в диапазоне от 0,7 до 1,2 м и соответствует примерно 6-18% от объема резервуара [11]. Однако накопление отложений в некоторых случаях может достигать 25-30 % полезного объема резервуаров в год, что приводит к неэффективному использованию резервуарных парков.

Распределение отложений внутри резервуара представлено на рисунке 1.2 на примере РВС-20000.

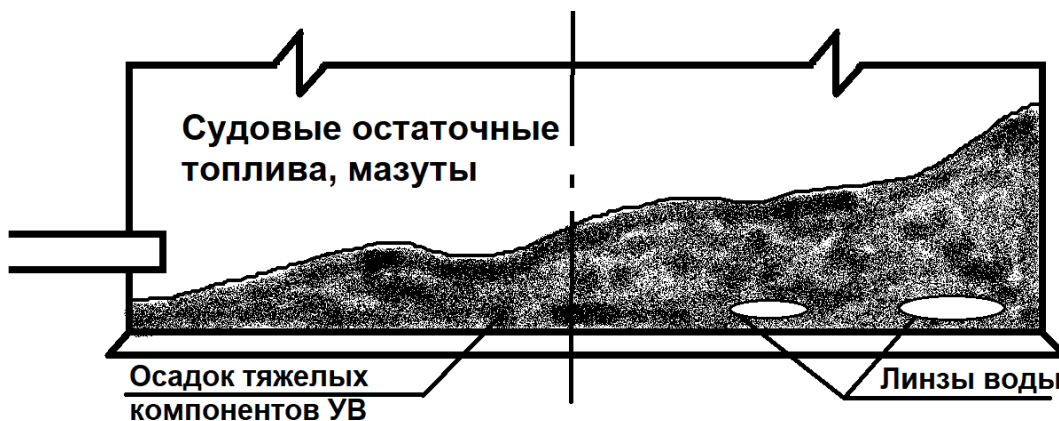


Рисунок 1.2 – Распределение отложений в резервуаре РВС-20000

Отложения осадков распределены не равномерно, приемо-раздаточные патрубки (ПРП) при технологических операциях размывают отложения, либо втягивают при выдачах, поэтому у ПРП наименьший уровень осадка [1]. У стенок на против ПРП уровень отложений наибольший. Наиболее плотный осадок находится на днище резервуара, которые в себя включают мех. примеси, подтоварную воду, асфальтосмолопарафинистые (АСПО) отложения и т.д. Высота твердого осадка в районе стенки в среднем может достигать 200-1400 мм.

Активное осадкообразование наблюдается при хранении нефти, мазутов, судовых, печных и остаточных топлив. Выполнено большое количество исследований осадкообразования при хранении нефти, однако исследований осадков при хранении мазута и остаточных топлив практически не проводилось, и на практике данные по отложениям темных нефтепродуктов принято получать на основе корреляции с нефтями.

В работах Кононова О. В. [37, 38, 39] рассмотрены отложения, образованные при хранении нефти, добываемая на месторождениях Татарстана. Им было исследовано содержание отложений и определено количество механических примесей, которое составило 52 – 88 %, а количество углеводородов в среднем 14 - 42 %. Определено, что в составе углеводородов в основном содержатся смеси асфальтенов, парафинов, воды и масел. Автором отмечено негативное влияние воды, солей хлора и серы содержащихся в составе отложений на коррозионную активность металла РВС, в первую очередь днища и нижнего пояса стенки [11].

Исследования процесса накопления осадка в резервуарах занимались Г.Э. Лерке и В.П. Свиридов. Изучение донных отложений были проведены в промышленных условиях на производственном объекте нефтепровода «Дружба», а именно на НПС в резервуарах типа ЖБР-30000, транспортируемое сырье – смесь ромашкинской и кулешовской нефти.

Выявлено, что при донном вводе ПРП в резервуарах большого объема интенсивность накопления донного осадка высокая, так как при приеме в резервуар скорость нефти не способна оказать сильного влияния на размыв отложений, поэтому осадок охватывает все днище.

При установленном ПРП через боковую стенку в резервуарах, влияние скорости движения нефти на донные отложения более значительны. Расчеты выполненные Г.Э. Лерке показывают, что скорость движения нефти у противоположной стенки по отношению к ПРП для резервуаров типа ЖБР - 0,05-0,14 м/с, а для РВС – 0,11-0,18 м/с. При этом для взвешивания донных осадков необходима скорость 0,2-0,3 м/с, а значит скорости движения нефти ниже требуемых и значимого влияния не оказывают [41].

Также Г.Э. Лерке и В.П. Свиридовым были исследованы составы донных осадков и их свойств [6, 9, 21, 41, 75, 76]. По структуре отложения можно распределить на два основных типа, первый тип – это рыхлые, а второй тип – уплотненные.

Рыхлые отложения – это выпавшие в осадок частицы, которые содержат включения дисперсной среды. Уплотненными называют отложения, которые подвергались процессу старения при длительном хранении. Был определен состав уплотненных донных осадков, а также показатели плотности и вязкости, отбор производился в резервуаре типа ЖБР-30000, где осуществлялось хранение ромашкинской и мухановской нефти (Таблица 1.1) [95].

Таблица 1.1 – Состав и свойства отложений в ЖБР-30000

Наименование	Время хранения, мес.	ρ_{20} , кг/м ³	ν_{20} , 10 ⁻⁶ м ² /с	Механические примеси, %	Вода, %	Асфальтены, %	Смолы, %	Смолисто-асфальтеновые вещества, %	Парафины, %
Ромашкинское месторождение									
Нефть	9	860	21,8	0,048	0,05	4,48	13,6	18,08	4,97
Отложения		890	9000	0,63	1,4	13,98	13,41	27,39	18,3
Мухановское месторождение									
Нефть	3	843	9,7	0,054	0,02	1,67	10,2	11,87	6,28
Отложения		898	3655	0,3	1,5	28,36	10,72	39,08	12,57
Отложения	2	890	2592	0,289	2,5	22,93	10,55	33,43	13,56
Отложения	1,5	886	828	0,207	1,4	21,10	10,46	31,56	15,99

Согласно представленным данным, содержание в донных отложениях механических примесей превышает в 4 – 10 раз, парафина 2 – 3 раза, САВ – 1,5 – 3,3 раза чем в нефти. Также стоит отметить, что значения плотности и вязкости в осадке резко возрастают, что говорит о более уплотненной структуре.

Троновым В.П. были выполнены и опубликованы результаты исследования, в котором показано влияние асфальтенов, смол и парафинов на осадкообразование, а именно, установлено что смолы не являются самостоятельным источников формирования отложений [90]. Асфальтены являются продуктом полимеризации смол, они образуют крупные агломераты, которые могут выпадать в осадок и участвуют в формировании плотных отложений. Активность осадкообразования увеличивается при присутствии

парафинов. В результате данные компоненты приводят к активному осадкообразованию [90, 91].

Исследователями Юрицыным В.Я., Соколовой А.Г., Гафнер В.В. и Калачаевой В.Г. выполнялись исследования образования высокомолекулярных органических соединений, асфальтено-смолистых веществ и алканов, а также изучение физико-химических свойств отложений образующихся на стенках нефтяных резервуаров [36].

Замеры объема отложений парафинов осуществлялись в резервуарном парке, состоявшем из 5 резервуаров, которые предназначены для хранения нефти добываемая в месторождениях Западного Казахстана. Результаты измерений показали, что в верхней части резервуара в осенний и зимний период наблюдается максимальные отложения в стороне, которая не прогревается солнцем в интервале от 8 до 11 м от днища (Таблица 1.2) [36].

Таблица 1.2 – Результаты измерений толщины отложений на стенках резервуаров

Резервуар, №	Месяц	Толщина отложений, см, в зависимости от расстояния от крыши резервуара, м						Объем отложений, м³	Потери нефти, т
		1	2	3	4	5	6		
11	декабрь	0	1,4	1,9	2,1	-	-		
	январь	0	1,6	3,2	2,0	1,2	1,2	9,245	7,3
12	декабрь	0	1,6	1,9	2,1	-	-		
	январь	0,5	2,0	2,0	1,3	1,5	2,0	8,67	7,55
13	декабрь	-	1,0	1,4	1,09	-	-		
	январь	-	2,0	2,1	2,5	2,7	1,7	12,52	10,0
14	декабрь	-	0,8	0,9	1,2	-	-		
	январь	-	-	1,7	1,8	2,5	1,6	5,22	4,1
15	декабрь	-	1,2	1,7	2,0	-	-		
	январь	0,5	2,8	2,5	3,0	1,5	1,5	12,4	9,9

Измерения толщин отложений на стенках РВС № 11 - 15 в период с декабря по январь позволяют определить скорость образования отложений, которая составила 0,2-1 см/мес. Из-за увеличения объема отложений, полезные объемы резервуаров снизились на 4-10 т. Коэффициент оборачиваемости резервуаров в сутки равен 3, поэтому в осенний и зимний период разница при учете нефти составила около 200 т для каждого резервуара. Авторами изучен состав представленных парафиновых отложений (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Состав парафиновых отложений

Парафиновые отложения из резервуара	Масла, масс. %	Смолы, масс. %	Асфальтены, масс. %	Парафины, масс. %	Мех. примеси, масс. %	Температура плавления парафинов, °С	Кислотное число, КОН/г
№11	3	30	38	28	1	68,2	-
№12	17	24	25,5	32	0,4	51,8	17,6
№14	3	3,2	51,2	40	2,2	60	-

Результаты показали, что содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) существенно в резервуарах различается, что связано с массой механических примесей и толщиной отложений. В составе отложений зафиксированы высокоплавкие парафины нормального строения с молекулярной массой $C_{30} - C_{35}$ и с температурой плавления $T_{пл}=51,8-69,2$ °С [43]. В рамках выполненных исследований обнаружено, что в резервуарах, содержащие механические примеси, в том числе продукты коррозии, образовывалось большее количество отложений.

На основе этих данных можно предположить, что механические примеси и металлические включения, образованные в результате коррозии, становятся центрами кристаллизации для парафинов, что способствует укрупнению дисперсионных систем смолисто-асфальтеновых веществ [61]. По результатам представленных исследований, можно сделать вывод, что при хранении нефти на осадкообразование в первую очередь влияет состав, который под воздействием температурных факторов и времени хранения происходит расслоение нефтяных смесей, в первую очередь осаждаются механические примеси, асфальтены, парафины, вода и тяжелые компоненты [59].

Стоит отметить, что исследований образования осадка при хранении темных вязких нефтепродуктов, а именно мазутов и остаточных топлив, которые используются в качестве судовых, котельных и печных топлив недостаточно для определения процесса осадкообразования из-за проявления несовместимости. Так как многие исследования фиксируют факт осадкообразования и направлены в первые очередь на совершенствования методов очистки резервуаров.

1.2 Требования к качеству судовых остаточных топлив

Качество остаточных топлив для судовых установок регламентированы международными нормативными документами: ISO 8217, ГОСТ Р 54299, ГОСТ 32510, а флотские мазуты согласно ГОСТ 10585 (Приложение Г и Д) [48].

Судовыми остаточными топливами (marine residual fuels) называют смеси компонентов углеводородов, являющимися остатками, полученными после прямой перегонки и продуктов, полученных методами вторичной переработкой нефтяного сырья.

Необходимо более подробно рассмотреть основные показатели качества остаточных топлив, а также их влияние на физико-химические и эксплуатационные свойства.

Плотность – является важным параметром для определения количества при хранении и товаротранспортных мероприятиях, а также при эксплуатации судовых и технологических установок. Плотность характеризует химические свойства и фракционный состав топлив. При высоких значениях плотности (более 991 кг/м³) затрудняется отстаивание воды, а также это свидетельствует, что в топливе присутствуют тяжелые компоненты углеводородов, которые негативно влияют на самовоспламеняемость, приводит к неполному сгоранию топлив и к усилению нагарообразования в топливной системе силовых установок.

Вязкость – в судовых остаточных топливах оценка производится показателем кинематической вязкости при 50 °С. Кинематическая вязкость является показателем величины внутреннего трения частиц флюидов, в следствии их взаимных перемещений. Благодаря показателю вязкости определяют качество распыления, смесеобразования и сгорания топлива в установках.

Вода является побочным продуктом, который накапливается при транспорте и хранении топлив. Максимально допустимое содержание в судовых топливах - 0,5%. Содержащаяся вода негативно влияет на эксплуатационные характеристики топлив, а именно на распыливание форсунками и понижает теплоту сгорания. Присутствие воды в топливах способствует к повышению коррозионной активности металлов и коагуляции асфальтосмолистых соединений, которые выпадают в осадок, а также возможному возникновению водной эмульсии, которая усложняет процесс сепарирования.

Соединения серы при сгорании вступают в реакцию с водяными парами и образуют кислоты, что приводит к сильному коррозирующему эффекту, нагарообразованию, а также сера оказывает крайне негативное последствие на окружающую среду. Предельное содержание серы в судовых топливах составляет 0,5 %.

Температура застывания характеризует потерю текучести и зависит от химического состава топлив, а именно от содержания высокомолекулярных парафиновых углеводородов, которые имеют высокую температуру плавления. Данный параметр важен при транспортировке, хранении и применении топлив в зимних условиях.

Температура вспышки позволяет определить температуру, при которой пары топлив при нагревании образуют паровоздушную смесь, которая вспыхивает при воздействии пламени. Данный показатель в первую очередь характеризует огнеопасность топлив и детонационную способность топлив. По требованию ISO 8217 температуры вспышки в закрытом тигле в судовых топливах не должна быть ниже 60 °С, а по ГОСТ Р 54299-2010 и ГОСТ 32510-2013 температура вспышки не должна быть ниже 61 °С.

Зольность представляет собой несгораемый остаток, где присутствуют тяжелые компоненты топлив, механические примеси и такие металлы как цинк, ванадий, железо, кальций, натрий, магний, никель свинец, и др. Зольность негативно влияет на топливную систему и способствует нагарообразованию.

Общий осадок после старения топлив показывает активность осадкообразования, в осадок уходит тяжелые органические и неорганические компоненты топлив. Предельное содержание общего осадка в топливах 0,1 %. Общий осадок негативно влияет на эксплуатационные свойства топлива, забивает фильтры, засоряет топливную систему и способствует износу оборудования.

Качество топлив строго определено нормативными документами, так как они напрямую влияют на экологию и на техническое состояние оборудования, стоит отметить, что в первую очередь нормируются показатели качества топлив, а не состав углеводородов, поэтому необходимо учитывать влияние состава при транспорте и хранении остаточных топлив.

На накопление осадка при хранении остаточных топлив в первую очередь влияют следующие показатели качества: содержание механических примесей, общего осадка, металлов и воды [35, 71]. Также на практике часто наблюдается активное осадкообразование по причине потери стабильности из-за проявления несовместимости топлив. При этом требований к предельному содержанию в топливах асфальтенов, ароматических углеводородов, парафинов, нафтенов и т.д. в составе судовых топлив в регулирующих нормативных документах нет, а предъявляются только требования по показателям качества.

Требования существуют только к основным физико-химическим показателям качества остаточных нефтяных топлив относятся плотность, кинематическая вязкость, температура вспышки и застывания, зольности, содержание воды, серы и общего осадка. Необходимо подробнее рассмотреть влияние показателей качества топлив на эксплуатационные свойства.

Значения кинематической вязкости определяет марку в судовых остаточных топливах. Сегодня, согласно ISO 8217 существуют 11 марок судовых остаточных топлив:

RMA 10, RMB 30, RMD 80, RME 180, RMG 180, RMG 380, RMG 500, RMG 700, RMK 380, RMK 500, RMK 700. Число в марках топлив указывает на предельное содержание кинематической вязкости при 50 °С. Так как именно вязкость является универсальным показателем, который косвенно показывает фракционный состав топлив и уровень глубины переработки. Также показатель вязкости является важной характеристикой как для котельных, так и для судовых топлив, потому что от нее зависит работа котельных и судовых установок. Вязкость влияет на процесс сгорания и строго контролируется при эксплуатации топливных установок регулированием температуры, так как данный показатель влияет на надежность и долговечность топливной системы [79].

Зачастую, при соответствии показателей качества международных требованиям, топлив в качестве судовых топлив могут использоваться и котельные, печные топлива. К таким топливам относятся марки котельных топлив IFO 380, IFO 180, LS 380, LS 180 (Таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Марки котельных топлив

Марка топлив	Название	Основные характеристики
IFO 380	Среднее котельное топливо (intermediate fuel oil)	Максимально допустимая кинематическая вязкость при 50 °С составляет 380 мм ² /с
IFO 180	Среднее котельное топливо (intermediate fuel oil)	Максимально допустимая кинематическая вязкость при 50 °С составляет 180 мм ² /с
LS 380	Низкосернистое среднее котельное топливо (low-sulfur intermediate fuel oil)	Максимально допустимая кинематическая вязкость при 50 °С составляет 380 мм ² /с, содержание серы ниже 1,5 %
LS 180	Низкосернистое среднее котельное топливо (low-sulfur intermediate fuel oil)	Максимально допустимая кинематическая вязкость при 50 °С составляет 180 мм ² /с, содержание серы ниже 1,5 %

Вязкость влияет на скорость осаждения механических примесей при хранении, к примеру, время осаждения неорганических частиц, при увеличении вязкости в 2 раза также в 2 раза возрастает. Показатель вязкости также влияет на отстаивание воды, особенно при подогреве хранимого продукта. Согласно Правилам Регистра нагрев топлив не может быть выше 90 °С из-за опасности начала кипения воды. Дополнительно стоит отметить, что температура подогрева должна осуществляться до значений на 15 °С ниже температуры вспышки хранимого продукта.

При возникновении эмульсионной воды величина вязкости увеличивается. К примеру, при 10 % содержании водной эмульсии вязкость может быть выше на 15 – 20 % от первоначальных значений.

1.3 Проявление несовместимости судовых остаточных топлив

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 «incompatibility» («несовместимость»), чтобы описать резкое увеличение осадка, наблюдаемое при смешении «чистых» топлив с низким содержанием общего осадка [134].

Данная проблема стала крайне актуальной и исследователями были выполнены лабораторные опыты для изучения проявления несовместимости, однако точных, надежных и практически применимых способов для предсказания и понимания процесса потенциальной несовместимости смесей не разработаны.

В последние годы, в мире установилась тенденция более глубокой переработки нефти, для использования остаточных продуктов крекинг-процессов. Однако вместе с углублением переработки качество топлива снижается из-за увеличения доли асфальто-смолистых продуктов в составе тяжелых топлив [82, 87, 127].

Сегодня из-за сложностей переработки и нехватки низкосернистых топлив (VLSFO) активно ведется подготовка смесевых топлив бункеровочными компаниями [58]. При смешивании разных видов топлив есть риск выпадения общего осадка. Общий осадок – это показатель качества, характеризующий сумму нерастворимых в парафиновом растворителе органических веществ, которые отделяются от образца при его фильтровании. Смеси нефтепродуктов являются несовместимыми, если при их смешивании происходит выпадение осадков.

Содержащиеся в мазутах и остаточных топливах соединения асфальтенов способствуют проявлению несовместимости и образованию осадков при смешении топлив, так как асфальтены становятся центрами коагуляции высокомолекулярных соединений [73].

Высокий показатель общего осадка в нефтепродуктах негативно влияет на работу двигателей и топливной системы, способствует их износу и нарушению работы, а также приводит к засорению фильтров и сепараторов [87]. Также выпадение общего осадка способствует активному накоплению «мертвого» остатка в резервуарах, что может привести к ухудшению качества сливаемых нефтепродуктов и снизит полезный объем резервуаров [17, 82]. Допустимое содержание общего осадка регламентируются стандартами, в России это ГОСТ Р 50837.6-95, который соответствует международным

стандартам ASTM D4870-IP 375, IP 390 и ISO 10307. В топливах содержание общего осадка должна не превышать - 0,1 % [87].

Изучением данной проблемы занимались в специально созданной компании “Soluble Solutions”, которым руководил профессор Ирвинг Вийе (Irving A. Wiehe) [166 - 168]. Исследователи определили больше 100 несовместимых компонентов нефти, которые представлены на рынке США. Однако по причине коммерческой тайны, основная информация (виды, физико-химические свойства, качественные характеристики) не могут быть раскрыты, и информация в открытом доступе отсутствует.

В 1990 году было рассмотрено судебное дело, связанное с недостоверностью учета углеводородов из-за проявления «несовместимости» [102]. После этого прецедента были пересмотрены стандарты, методики и нормативные документы, где уже учитывалось негативное влияние проявления «несовместимости» нефти и топлив.

Ранее, при рассмотрении арбитражных претензий, связанных с учетом при транспорте нефти и топлив, существовало всего 2 категории потерь, это потери из-за погрешностей измерений, а также реальные потери.

До этого времени, проблемы связанные с учетом УВ разделялись на две основные категории. Первая категория – это потери, которые вызваны погрешностью измерений, вторая категория – это фактические потери. Таким образом арбитражным судом Тесоро в США (Tesoro, S.M.A. № 2587) в 1990 году было принято решение, что в правовую практику внедряется новая категория грузовых потерь - «потеря объема при смешении» [19]. При проявлении несовместимости происходит уменьшение общего объема из-за осадкообразования, который вызывает резкое увеличение плотности данного осадка. А при расчетах массы показатель плотности осадка не учитывается, только смеси жидкости, показатель которого ниже. При этом не происходит физической потери углеводородов, общая масса остается такой же, она не меняется [98].

Для определения и оценки стабильности и совместимости топлив в основном применяют метод по ГОСТ Р 50837.7 «Метод определения стабильности и совместимости по пятну». Сущность метода - визуальная оценка пятна на хроматографической бумаге, полученный каплей подготовленной пробы в рамках методики испытания и последующее сравнение со стандартными пятнами. Однако данный метод не обладает высокой точностью и имеет большую погрешность.

Известны методы определения толуольного и ксилольного эквивалента по ГОСТ Р 50837.3 и ГОСТ Р 50837.4 соответственно, которые позволяют судить о стабильности топлив. Благодаря определению толуольного и ксилольного эквивалента производится оценка стабильности дисперсной системы и степени ароматичности топлив,

позволяющая сохранить асфальтены во взвешенном состоянии в дисперсной системе топлив.

Стандартные методы не позволяют с высокой точностью дать оценку совместимости и стабильности топлив до фактического смешения, поэтому широкого применения на производстве данные методы не получили [54 - 56].

Холмс и Буллин [115] для определения влияния состава нефтепродуктов на несовместимость исследовали 5 разных видов остаточного топлива (А, В, С, D, E) и определено содержание в них асфальтенов, парафинов и ароматики (Таблица 1.7):

Таблица 1.7 – Характеристики состава остаточных топлив

Топлива	Асфальтены, масс. %	Парафины, масс. %	Ароматика, масс. %
A	17	39	47
B	0	84	16
C	0	60	40
D	0	82	18
E	0	60	40

Данные пробы топлив смешивались между собой в разных вариациях, после чего добавлялся углеводородный растворитель н-гептан, который оказывает влияние на осаждение асфальтенов и тяжелых компонентов топлив. Параметры смесей и их совместимости представлен в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Проявление несовместимости в исследованных смесях топлив

Смеси	Проявления «несовместимости»
A-B-C	Абсолютная несовместимость. Образование большого количества смолистых твердых осадков при смешении.
A-B A-C A-D A-E	Существенная несовместимость при некоторых композициях смесей.
A — н-гептан	В смеси с составом гептан/топливо=1,7/1 осаждается мелкий, рыхлый порошок. При составе гептан/топливо=2,0/1 от 5% до 10% смеси выпадало в виде смолистого осадка.
B — н-гептан C — н-гептан D — н-гептан E — н-гептан	Проявления «несовместимости» отсутствуют. Осадок не образуется ни при каких составах смесей.

На основе полученных результатов лабораторных испытаний, авторы определили, что осадкообразование наблюдается при смешении топлив с содержанием асфальтенов в диапазоне от 3 до 5 % и с высоким содержанием парафинов в составе топлив [19, 115].

На сегодняшний день, все еще отсутствуют достоверные теории описывающих процесс активного образования осадка из-за проявления несовместимости. Однако молекулярная природа данного процесса на молекулярном уровне достаточно хорошо изучена.

Образование осадков из-за потери стабильности, возникающие смешением топлив, вызвано появлением сильных межмолекулярных взаимодействий в полученной смеси, которые приводят к образованию плотных надмолекулярных ассоциатов, а также твердых коллоидных частиц. Рассмотренная проблема «потери объема» [19], проявляется по причине образования твердых частиц коллоидов с высокими плотностями $\rho_{\text{колл}}$, которые замещают объемы смеси нефти и топлив ρ_1 , по факту получается ситуация, при которой объем продукта уменьшился, а масса осталась неизменной (Рисунок 1.3).

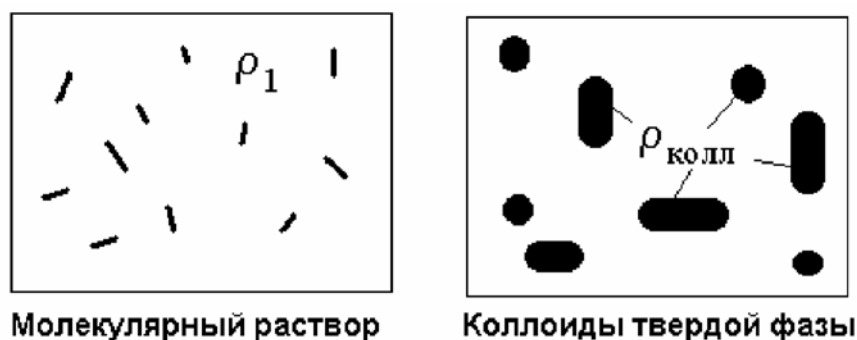


Рисунок 1.3 – Молекулярный раствор и коллоиды твердой фазы

При массовой доле ассоциирующихся молекул, которая будет равной ϕ , определение относительной потери объема (1.1) будет осуществляться по формуле:

$$\Delta V/V_1 = \phi ((\rho_1/\rho_{\text{колл}}) - 1) \quad (1.1)$$

Средняя плотность асфальтенов составляет 1200 кг/м^3 , также стоит отметить, что именно фракции асфальтенов наиболее склонны к образованию коллоидов и агрегированию в углеводородных системах. Согласно полученным авторами данным [165], примерно на 5 – 7 % наблюдается потери объема в смеси по причине проявления несовместимости, что близко к реальным значениям. Следствием «потери объема» является зависимость увеличения плотности смеси, обратно пропорциональная потере объема.

Выполнены большое количество работ по изучению коллоидных асфальтенов, среди которых выделяются две работы «Asphaltenes Fundamentals and Applications» авторов Шеу и Маллинз (Sheu and Mullins) 1995 года и книга «Нефтяные дисперсные системы» авторов Сюняева З.И. и др. 1990 года [151]. Однако, многие годы существующими моделями коллоидов асфальтенов, влияние самоассоциации взвешенных коллоидных асфальтенов и появление четко различимых нанокolloидных структур в нефтяных системах не учитывалось.

Авторами [101], определены асфальтены с диаметром около 2 – 10 нм в виде твердых квазисферических коллоидных частиц. В данных ранних моделях агрегирования сложные фазовые диаграммы отсутствовали и не было описания фазовых превращений в «критической границе», лишь показано потеря седиментационной устойчивости в нефтяных системах при осадкообразовании.

Авторами [18, 108] выполнены исследования и описание фазовой диаграммы нанокolloидов асфальтенов, на фазовой диаграмме хорошо различимые фазовые границы, которые получены разными исследователями. Авторы уточняют, что полученные значения критических параметров являются приблизительными, и необходимы дальнейшие уточнения.

Для получения четких границ фаз ассоциативных нанокolloидов асфальтенов, содержащихся в нефтяных системах, были использованы логарифмические масштабы, которые не перекрывают друг друга (Рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма ассоциативных нанокolloидов асфальтенов

На фазовой диаграмме четко показаны все шесть критических линий концентраций (1-6), а также критические температуры (I-V), которые разделяют области разных

нанофаз. Для более глубокого понимания данного процесса необходимо подробнее рассмотреть каждую границу фазовой диаграммы.

При концентрациях до фазовой границы 1 (от 5 до 10 мг/л), которая соответствует области «М», асфальтены представлены в виде мономеров. Строение асфальтенов в виде отдельных молекул представлены ниже (Рисунок 1.5) [147].

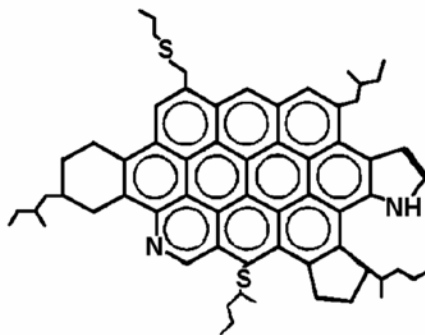


Рисунок 1.5 – Строение мономера асфальтена

Если концентрация асфальтенов превышает границы 1, то происходит формирование нанофазы олигомеров, т.е. появление агрегатов, состоящих из нескольких молекул асфальтенов, которая отмечена областью «О» на фазовой диаграмме. Распространенным мнением является представление олигомеров в виде архипелага, с разветвленной структурой (Рисунок 1.6), где соединение осуществляется с помощью углеводородных цепочек [150].

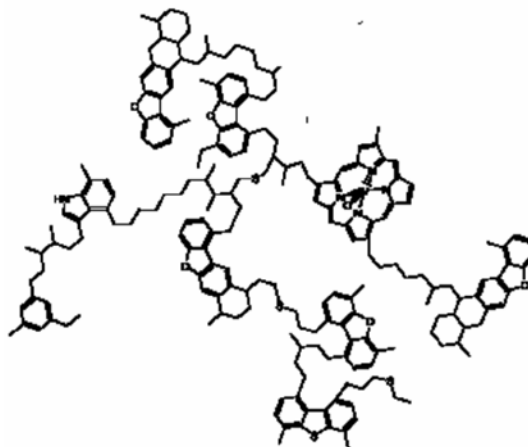


Рисунок 1.6 – Структура олигомера асфальтенов

Нанофаза формируется независимыми друг от друга частицами с диаметрами от 2 до 10 нм, которая соответствует области «НК» на фазовой диаграмме и представляются «нанокolloидами», при содержании асфальтенов от 0,1 до 0,15 г/л, соответствующая границе 2, и при содержании от 1,0 до 3,0 г/л – граница 3 а (Рисунок 1.4). Предположительно, область «НК» образовывается из-за «стэкинг» взаимодействии

мономеров асфальтенов, в результате формируются устойчивые агрегаты, около 4-6 молекул, так называемые «кристаллиты» (Рисунок 1.7), имеющие параллельные ароматические системы [169].



Рисунок 1.7 - Типичная форма НК со структурой «кристаллитов»

При содержании асфальтенов от 7 до 10 г/л (граница 3b), 20 – 35 г/л (граница 4), 70-90 г/л (граница 5) и от 140 до 160 г/л (граница 6) флоккулировавшие нанокolloиды имеют разные состояния и соответствуют на фазовой диаграмме области «ФНК» (Рисунок 1.4).

Как показано ниже (Рисунок 1.8), нанокolloиды при флоккулировании могут увеличатся до десятков нанометров, зона между границами 3b и 4 на фазовой диаграмме.

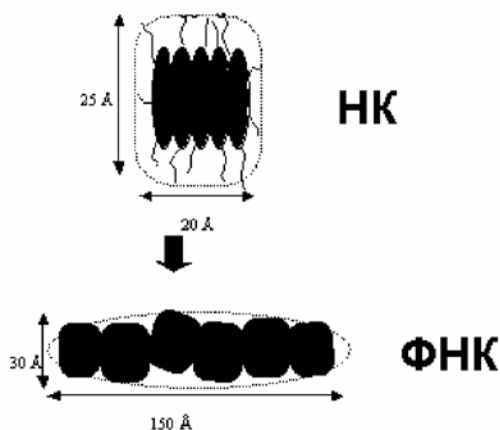


Рисунок 1.8 – Размеры «ФНК» в пределах границ (3b) и (4) в фазовой диаграмме

В области границ 4 и 5, отсутствуют изменения в самой структуре ФНК, однако можно наблюдать процессы начала взаимодействий, влияющие на показатели вязкости в жидкой среде, а именно на её увеличение. В результате образуются рыхлые фрактальные объекты в коллоидной системе асфальтенов (Рисунок 1.9), структура которых показана ниже [19, 108].

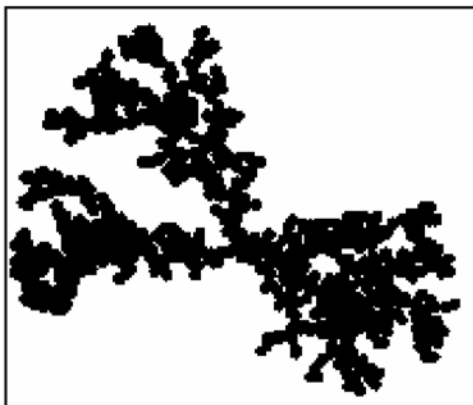


Рисунок 1.9 – Рыхлые фрактальные объекты в системе асфальтенов

Размеры частиц взвешенных коллоидов асфальтенов составляют больше 0,1 мкм, зона между границами 5 и 6 в фазовой диаграмме (Рисунок 1.4 и 1.10). Сформированные структуры имеют схожие с гелями пространственно-упорядоченный вид. В данной области температур и содержания асфальтенов становится возможным выпадение коллоидной фазы асфальтенов в осадок из-за потери седиментационной стабильности и устойчивости.

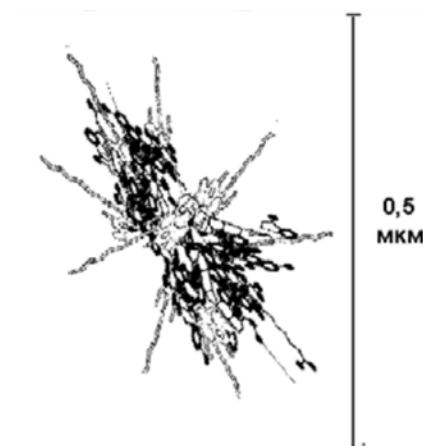


Рисунок 1.10 – Крупная коллоидная частица асфальтенов

В настоящее время мало изучены молекулярные процессы протекающие на границах критических температур, которые связаны с фазовыми изменениями взвешенных коллоидов асфальтенов.

Влияние температур нефтяной среды при концентрации асфальтенов в диапазоне 7 – 35 г/л приводит к изменению размеров основных коллоидных частиц (Рисунок 1.11) [164].

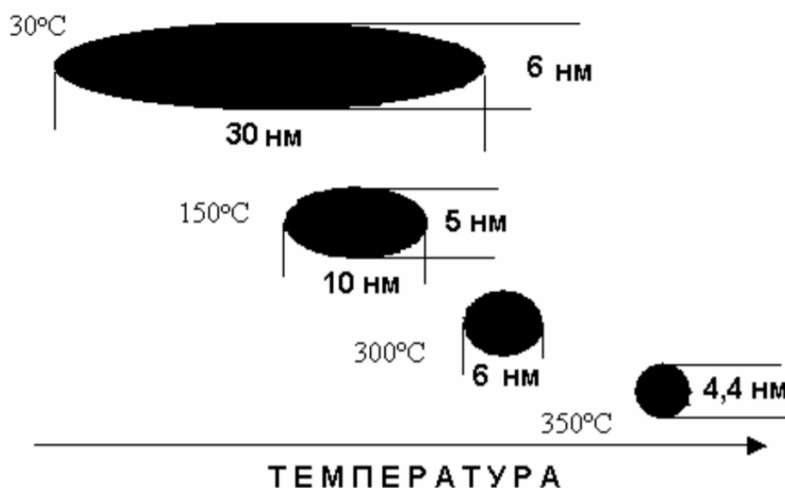


Рисунок 1.11 – Изменение размеров коллоидных частиц асфальтенов при изменении температур нефтяной среды.

Данная проблематика имеет практическую важность и крайне актуальна, поэтому необходимы лабораторные исследования разнообразных углеводородных смесей для получения точных эмпирических корреляций влияния компонентов состава в нефтяных и топливных системах на проявление несовместимости, которые помогут прийти к более глубокому пониманию процесса осадкообразования из-за потери стабильности коллоидов асфальтенов.

1.4 Влияние высокомолекулярных соединений углеводородов на стабильность и совместимость

Высокомолекулярные гетероатомные соединения (ВМГС) согласно исследованиям У. Ричардсона [146] и М. Маркуссона [44, 133] делятся по группам в зависимости от того, как они растворяются в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. Те, что не растворимы ни в каком из растворителей, представляют собой карбоиды. Карбены это высокомолекулярные гетероатомные соединения нефти, не растворимые в CCl_4 , алканах и бензоле и, однако они способны растворяться в CS_2 . Эти вещества в нефтяных крекинг остатках могут составлять до 2% масс. В битумах они наблюдаются всего лишь в объеме десятых долей процента, а в мазутах и гудронах их нет вовсе.

Сергиенко С.Р. предложил [71, 74], считать все составляющие углеводородов с молекулярными массами больше 400 а.е.м и кипящие при температурах более 350-400 °С, высокомолекулярными.

Вследствие расширения возможностей техники и появления аналитических методов нового поколения значительно возросла область выявляемых высокомолекулярных алканов [96, 103, 104, 105, 139, 140]. Их изучение, в частности высокомолекулярных твердых углеводородов C_{40+} , (в зарубежных источниках к ним

применяется термин «воски» (waxes)), теперь доступно по причине использования для таких способов измерения как высокотемпературная газовая хроматография, а также жидкостная хроматография. Эти методы позволяют изучить УВ, которые несут в молекуле до 120 атомов углерода [15, 60, 116].

Алканы – это хорошо изученный класс углеводородов. Доступные возможности газо-жидкостной капиллярной хроматографии дают возможность определить гомологический ряд алканов в молекуле с числом атомов углерода вплоть до 40.

Поскольку алканы нормального строения преобладают среди высокомолекулярных углеводородов, образующих коагулят, то их характеристики во многом определяются характеристиками н-алканов. В соотношении с другими классами углеводородов, они обладают небольшой вязкостью, небольшой плотностью, и их показатели преломления минимальны. На температуры плавления и застывания твердых алканов, в связи с тем, что они кристаллически, существенно влияют параметры упаковки молекул в кристаллической решетке. Температура плавления выше, температура застывания ниже, а упаковка в кристалл легче и прочнее - в зависимости от того, насколько молекулы симметричны. [89, 94]. Однако такое – простое - строение молекул обеспечивает более тесную упаковку в том случае, если имеется достаточная подвижность в период трансформации вещества из жидкого в твердое состояние. По сравнению с нормальными парафинами, молекулы с боковыми цепями менее подвижны, и имеют слабую способность к ориентировке. Так же боковые цепи препятствуют плотной упаковке молекул. А тем же молекулам, у которых множественные боковые цепи еще сложнее составить правильно оформленные структурные единицы, поэтому, значительный молекулярный вес не мешает им оставаться жидкими при комнатной температуре [24, 60, 77].

ВМГС, которые находятся в осадке и которые растворимы в ацетилацетоне, углероде 14, сероуглероде, в таких жидкостях, как низшие арены представляют из себя асфальтены. А соединения, подверженные электростатическому взаимодействию между частицами растворённого вещества и растворителя являются мальтенами, т.е. высококипящими компонентами нефтяных остатков. Их разделяют с помощью метода самопроизвольного увеличения концентрации газовых примесей у поверхности раздела двух фаз.

Средняя молекулярная масса нефтяных смол 400-1500 а.е.м. они способны к размягчению в инертной атмосфере при температурах от 35 до 90 °С. Плотность таких веществ $\sim 900 \text{ кг/м}^3$ [26, 62, 92]. Больше, нежели смолы, полярными и высокомолекулярными компонентами нефти являются асфальтены, они представляют собой вещества темного цвета, обладающие твердостью и хрупкостью, и они так же

приобретают мягкость в инертной атмосфере при 200 - 300 °С и становятся пластичными. Плотность асфальтенов около 1100-1200 кг/м³. Они неподвержены плавлению при температуре равной и выше 300-400 °С, вместо этого в таких условиях они образуют углерод и летучие продукты при разложении. Их частицы обладают молекулярно-массовым распределением, таким образом молекулярная масса находится в зависимости от протекания процесса ассоциации. Она может составлять от 1000 до 5000 а.е.м [62]. Следует отметить, что исследования авторов [137] показали, что молекулярные массы асфальтенов могут иметь гораздо более низкие показатели - 750-800 а.е.м.

Массу высокомолекулярных гетероатомных соединений составляют: атомы углерода - 78-89 %, атомы водорода - 8-11 %. Асфальтены и смолы содержат основную часть гетероэлементов, которые есть в нефти и составляют до 14 % масс. Стоит отметить, что также входят такие элементы как N (азот) и составляет не более 4 %, O₂ (кислород) – не более 5 %, S (сера) – не более 9 % и содержится множество различных атомов, относящихся к металлам – это металлы ванадия, никеля, железа, цинка, хрома, марганца и натрия [28]. Различить смолы и асфальтены по гетероатомным составляющим невозможно. Смолистые фракции содержат до 46 % атомов серы от всей массы их в нефти, и до 70 % атомов азота. Набор гетероатомов совпадает с набором, свойственным для НМС нефти [3, 8, 12, 13, 26, 52]. Молекулы асфальтенов включают в себя атомы азота, серы и смол, находящихся в составе гетероароматических фрагментов основного, нейтрального и металлокомплексного характера. Что касается серы, то ее частицы находятся в молекулах смол, асфальтенов, тиольных групп - тиолы являются аналогами серы спиртов, то есть сера занимает место кислорода в гидроксильной группе спирта, и в сульфидных мостиках, которые являются связью между атомами серы и сшивают молекулы [34]. Сульфоксидные группы обнаруживаются в соединениях углеводородов, растворимых в органических растворителях – т.е. в природных битумах, которые образуются из нефтей на местах выхода породы на поверхность. А также, в окисленных остатках сернистых нефтей. Такое обнаружение возможно при помощи инфракрасного спектра [26, 52, 62].

Эфирные соединения в асфальтенах и смолах выполняют, как и сульфидные атомы серы, так называемую «сшивающую» функцию. Долго оставались неопределенными молекулярные массы у асфальтенов и смол из-за того, что эксперименты давали колеблющийся результат даже для одного и того же образца при разных методах измерения [124].

Использовались различные методы для исследований растворов, такие как эбуллиоскопический, сущность метода основана на выполнении измерений температуры

кипения растворов и определении разницы по сравнению с температурой кипения чистого растворителя [156], противоположный ему криоскопический, сущностью данного метода является измерение снижения точки застывания раствора по сравнению с чистым растворителем [20,51]. Осмометрия - совокупность методов, при которых измерения проводят с помощью приборов - осмометров различных конструкций [5, 106, 114, 155]; также использовался так называемый хроматографический метод гель-фильтрации, который основан на разделении смеси веществ за счет фильтрации через специальные ячеистые гели, благодаря различию в молекулярных массах каждого из веществ происходит их разделение [23, 63, 74, 97, 111, 136]; вискозиметрический метод, представляющий собой измерения вязкости растворов ВМС различных концентраций [106]; ультрацентрифугирование - метод разделения и исследования высокомолекулярных соединений. Сейчас окончательно ясно, что эти расхождения в величинах молекулярных масс ВМГС можно объяснить высокой склонностью молекул к ассоциации, особенно при разбавлениях. Средние молекулярные массы смол и асфальтенов могут достигать 1500 и 5-6 тысяч а.е.м. [23, 26]. Для смол из большого разнообразия сырых нефтей и нефтяных остатков при измерениях с использованием криоскопии в нафталине значения равны или меньше 1200 а.е.м., для асфальтенов – равны или меньше 3500 а.е.м. Для подавляющего большинства таких образцов — до 1100 и 2260 а.е.м. соответственно [26].

Выделяется «пачечно-блочный» тип строения и «сферически-симметричный» тип строения смолисто-асфальтеновых веществ [92].

В асфальтенах, и в смолах образуются частицы с пространственно-упорядоченной, квазикристаллической, но несовершенной («прототурбостратной» [64]) макроструктурой - эти сведения о макроорганизации молекул ВМГС дал рентгенодифракционный анализ (РДА). Эти макрочастицы имеют слоистое строение, отсюда само за себя говорящее название «сендвичевая», они складываются из так называемых «двухмерных листов», у которых значения диаметра примерно составляют $L_a = 8,5 \text{ \AA}$, они в свою очередь способствуют к образованию слоев от 4 до 6, и толщина этой «пачки» составляет в среднем $L_c = 10-20 \text{ \AA}$, где расстояние между слоями примерно равняется $d_m = 3,5-3,7 \text{ \AA}$ [7, 27, 29, 46, 64, 142, 145]. В основе данных «листов» содержатся полиареновые ядра, которые окаймлены между собой на расстоянии $d_{\gamma'} = 5,5-6,0 \text{ \AA}$ насыщенными фрагментами.

Из-за широкого разнообразия взаимодействий между молекулами, высокомолекулярные гетероатомные соединения нефти придают нефтям, битумам, остаточным продуктам переработки, растворам асфальтенов и смол такие свойства неустойчивых полидисперсных составов. Многие авторы работ, посвященных этому

вопросу особое внимание уделяют теме о природе этих межмолекулярных сил [16, 26, 89, 93]. В асфальтеновом ассоциате проявляются: ориентационное взаимодействие, которое состоит в том, что дипольная молекула, ориентируется в поле другой дипольной молекулы, такое взаимодействие уменьшается с ростом температуры; и индукционное, или деформационное, взаимодействие диполя с неполярной молекулой [119].

Есть четыре уровня с систематизации асфальтенов по структуре:

- 1) мицеллы из агрегатов;
- 2) агрегаты из пачек;
- 3) пачки из структурных единиц с определенными параметрами;
- 4) молекулярно-диспергированное состояние.

Основной недостаток моделей, которые строятся на изучении углового распределения интенсивности рассеяния веществом рентгеновского излучения - завышение степени упорядоченности асфальтенов, из-за этого они рассматриваются как кристаллы. Последние исследования выявили завышенную роль псевдокристаллитов асфальтенов и при методе интегрального структурного анализа.

Разделяют по принципу действия близкодействующие и дальнодействующие силы:

- Близкодействующие силы – силы, которые передаются благодаря «посредникам», к ним относят электростатические силы;
- Дальнодействующие силы проявляются без участия дополнительных «посредников», а на прямую через «пустоту».

Сближению асфальтеновых пластин способствуют дальнодействующие силы, а именно: [44]:

- 1) Совместное формирование блочной структуры, благодаря π -взаимодействию ароматических фрагментов асфальтенов и молекул смол;
- 2) Взаимодействие при участии гетероатомов, вызванных из-за водородных связей;
- 3) Радикальное взаимодействие между двумя неспаренными электронами.

Молекулы асфальтенов не могут взаимодействовать из-за алкильных заместителей, где отсутствует один водород, также стоит отметить, что их расположение не всегда по краям молекулы. В свою очередь при наличии плоской ароматической площадки адсорбируются плоские ароматические фрагменты молекул асфальтенов и смол. Под влиянием электростатики атомы (за исключением углерода и водорода) ориентируют молекулы смол [44].

Асфальтеновым ассоциатом называют структуру, которая состоит из молекул асфальтенов и смол, где имеются межмолекулярные взаимодействия дальнего порядка и усиливающаяся силами ближнего порядка. Это приводит к тому, что нефтяные

структуры располагаются параллельно [129].

Современное развитие и расширение теории межмолекулярных взаимодействий асфальтенов в углеводородных системах предполагает относить их к не смешивающимся системам, с относительно крупными частицами, так как практически отсутствуют химические реакции [132]. В них дисперсная фаза из не углеводородных высокомолекулярных соединений нефти диспергирована в дисперсионной среде высококипящих нефтяных остатков и включает в себя парамагнитные и диамагнитные молекулы. Взаимодействия парамагнитных и спин-поляризованных молекул порождает взаимодействия молекул нефтяных дисперсных систем. Тогда сложная структурная единица является составляющей системы сферически-симметричной формы [138]. Ее параметры зависят от формирующих ее молекул и пропорций между структурными группами, которые образуют дисперсную фазу и среду. Если рассматривать этот процесс с точки зрения «мицеллярной» теории, то:

- асфальтены содержатся в форме коллоидных частиц;
- смолы содержатся в виде растворенных в углеводородной среде соединений и сорбированных на поверхности асфальтеновых мицелл [45].

Явления парамагнетизма можно объяснить как раз этим. «Свободные устойчивые радикалы, которые группируются в смолисто-асфальтеновых веществах, помогают стабилизации надмолекулярных образований. Длительная «жизнь» парамагнитных молекул связана с образованием сольватной оболочки из диамагнетиков. Это уменьшает силы притяжения парамагнитных молекул и осложняет процесс их рекомбинации при температурных воздействиях» [50, 77, 93].

Диамагнитные молекулы, как и УВ представляют из себя основу смол. Если происходят незначительные энергетические влияния, они переходят в триплетное состояние (бирадикалы) или диссоциировать на радикалы. Таким образом, между асфальтенами и смолами есть генетическая связь [62, 91, 93]. Смолы, в следствии возможности гомолитических процессов, являются причиной появления асфальтенов. А асфальтены, из-за молекул ближайшего окружения – вероятное следствие появления смол [149]. Есть еще некоторые факты, свидетельствующие о наличии генетической связи между асфальтенами, смолами и нефтяными маслами: и те и другие, полученные из одного вида нефти, имеют одинаковые элементы, различаются только количественными показателями, во время трансформации из масел в смолы и асфальтены увеличиваются конденсированные циклы, количество гетероатомов, размер молекулярной массы, сокращается соотношение атомов водорода к количеству атомов углерода в молекуле (Н/С), сокращается процент нафтенового и алифатического углерода и одновременно

увеличивается число метильных групп [50, 153]:

- асфальтены - это продукты конденсации смол [20];
- смоляные, отчасти масляные фракции допускают взаимное алкилирование по реакции Фриделя - Крафтса в мягких условиях с участием разнообразных каталитических систем, включающих в себя ионы металлов, которые находятся в смолах и асфальтенах [72].

Можно утверждать, что смолисто-асфальтеновые вещества из-за образования осадка несут важные роли. Они относятся к поверхностно-активным веществам, а значит являются химическими соединениями, которые концентрируются на поверхности раздела термодинамических фаз и вызывают снижение поверхностного натяжения. А также, они формируют осадок если стабильность дисперсной системы нарушается [50, 154].

1.5 Анализ существующих способов для определения совместимости и стабильности остаточных топлив

В связи с ужесточением требований по содержанию серы из-за внедрения Международной морской организацией (ИМО) новой конвенции, где допустимое содержание серы в судовых топливах снизилось в 7 раз, с 3,5 % до 0,5 % масс. доля смесевых топлив в мире резко увеличилась, что привело к острой проблеме потери качества из-за проявления несовместимости компонентов топливных смесей [65].

Несмотря на существующие исследования образования осадка физико-химическими методами, вопрос о причинах, характеристиках образования коагулятов и того, как влияют концентрации высокомолекулярных компонентов продолжает оставаться нерешенным — это связано с большим спектром возможного состава, межмолекулярных взаимодействий и взаимных переходов асфальтено-смоло-парафиновых веществ. Необходимо рассмотреть стандартные тесты, позволяющие в готовой смеси нефтепродуктов определить несовместимость.

Первый способ - это «метод по пятну» по ГОСТ Р 50837.7. Осуществляется метод следующим образом: сначала на переносится капля топливной смеси на хроматографическую бумагу, далее сушат и производят визуальную оценку (цвет, диаметр, равномерность) полученного пятна. Очень важно для исследования: находятся ли в центре пятна, выпадающие осадком коллоидные частицы и примеси; содержит ли кайма коллоидные частицы во взвешенном состоянии; как выглядит зона диффузии. Оценку «несовместимости» смеси получают, сравнивая пятна от капли с существующими эталонами.

Для определения точности и применимости метода выполнены опытные испытания определения совместимости согласно данному методу, а именно взята известная несовместимая смесь в соотношении 1:1 пробы № 3 - топливо для судовых установок (RMG-380), и пробы № 1 компаунд масел смазочных марка А вид 1 [80, 84].

Сущность данного метода – это смешение необходимых компонентов топлив, после переносят каплю на бумажный фильтр и проводят визуальную оценку ядра и его окраску, далее сравнивают пятно со стандартными пятнами. На основе данного метода разработаны несколько международных технических нормативных документов, рассмотрим один из них, а именно ГОСТ Р 50837.7 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения стабильности и совместимости по пятну».

«Метод по пятну» осуществляется следующим образом: пробы компонентов топлив необходимо перемешать и подогреть до жидкого состояния, если проба застыла. Далее пробы смешивают в соотношении 1 к 1 в лабораторном стакане, после чего с помощью стеклянной палочки перемещают каплю данной смеси на хроматографическую бумагу и осуществляют её сушку при 100 °С в течении 1 часа (Рисунок 1.12). Следующим этапом является оценка полученного и высушенного пятна. Оценка выполняется сравнением со стандартными пятнами и присваивается номер от 1 до 5. Если полученное пятно соотносится к номеру от 1 до 3, то топливо считается стабильным, если номер от 4 до 5, то смесь топлив оценивается как несовместимые [77, 96].

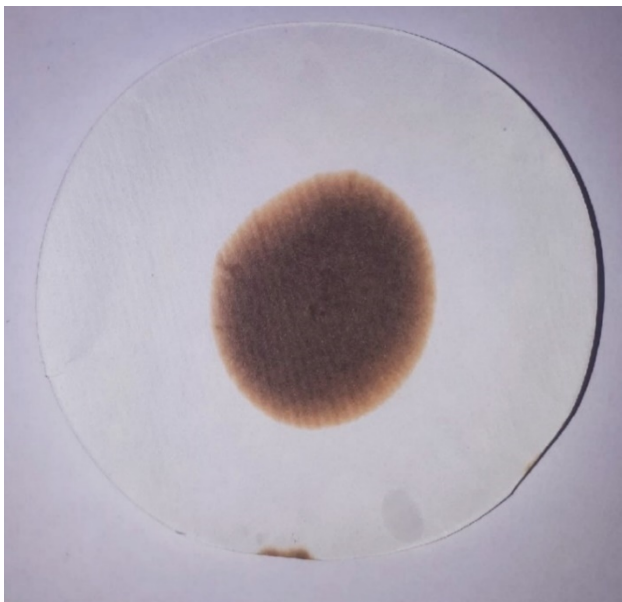


Рисунок 1.12 – Определение стабильности и совместимости по пятну

Выполнены лабораторные испытания для определения стабильности и совместимости топлив согласно методу по ГОСТ Р 50837.7 заранее известных несовместимых компонентов топлив, которые описаны выше. Полученное пятно на хроматографической бумаге соответствует номеру 3, как видно (Рисунок 1.12) пятно

однородное, и четкое расслоение пятна отсутствует. А более светлые оттенки полученные по краям пятна вызваны растеканием топлива. Отсюда следует, что топлива совместимы и стабильны. Однако зная, что данная смесь топлив склонна к осадкообразованию и несовместима, можно сделать вывод, что данный метод не обладает высокой точностью и достоверностью при определении совместимости и стабильности остаточных топлив, также метод имеет высокую погрешность, из-за субъективности визуальной оценки вида пятна [2].

Также стали появляться тесты, с помощью которых можно дать прогноз того, как проявится несовместимости в смесях, которые основывались на способе титрования Хейтхауза [113]. Где несовместимость смеси характеризуют массой исходной нефти или нефтепродукта (M_n , г), объемом растворителя – ксилола ($V_{ксил}$, мл) и объемом н-гептана ($V_{гепт}$, мл) [19,109]. Далее выполняют расчеты величин условных координат (1.2 и 1.3) следующим образом.

$$Y = V_{ксил} / (V_{ксил} + V_{гепт}); \quad (1.2)$$

$$X = M_n / (V_{ксил} + V_{гепт}). \quad (1.3)$$

По результатам расчетов, строят график зависимости $Y(X)$ для смесей топлив или нефтей (Рисунок 1.13).

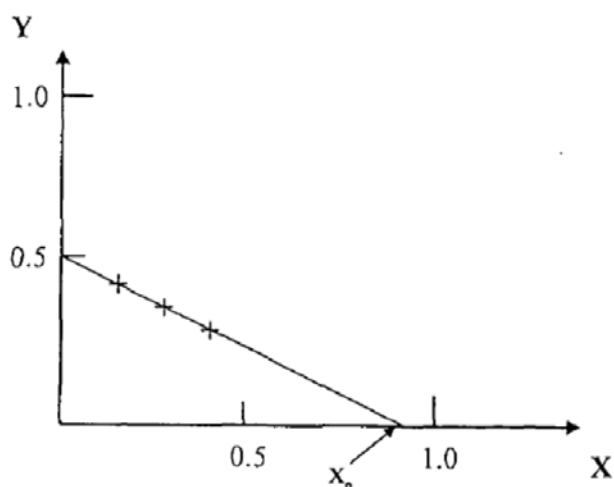


Рисунок 1.13 – график зависимости $Y(X)$ для прогнозирования осадкообразования

Для выявления несовместимости, производят расчет «Р-значения» (1.4), для этого определяется значение координаты X_0 для исходной нефти или нефтепродукта:

$$P = 1 + 1/X_0 \quad (1.4)$$

«Р – значение» - дает возможность определить степень «несовместимости» нефтепродукта. Для этого используют растворы нефти или нефтепродуктов в растворителе с соотношениями = 4/1, 4/2 и 4/3. Асфальтены переходят в состояние осадка при участии парафинового осадителя. Потом проводят сам тест и регистрируют осадок по

концентрическим кольцам, или же оптическим методом.

Существует похожий «Стандартный метод испытаний по способу автоматизированной титриметрии Хейтхауза», который включен в стандарт США. В данном методе в качестве растворителя используется толуол вместо ксилола. «Совместимыми» считаются нефти и нефтепродукты с $P \approx 4$. «Несовместимость» характерна для нефтепродуктов и нефтей с $P \approx 2$ [109, 141].

Как вариант используют не «Р-значение» а «толуольный эквивалент» (toluene equivalent). В таком случае к раствору добавляют осадитель (в данном случае н-гептан) пока асфальтены не формируют осадок. По объемам толуола $V_{\text{тол}}$ и гептана $V_{\text{гепт}}$ вычисляют «толуольный эквивалент» T.EQ.(1.5).

$$T.EQ. = [V_{\text{тол}} / (V_{\text{тол}} + V_{\text{гепт}})] \cdot 100\% \quad (1.5)$$

Важно отметить, что, соотношение частей нефти к толуолу, соотносится как 1/5.

Аналогичной характеристикой является «ксилольный эквивалент» (xylene equivalent). Основное отличие только в использовании ксилола вместо толуола [109, 121].

«Толуольный эквивалент» и «Р-значение» имеют линейную связь (Рисунок 1.14).

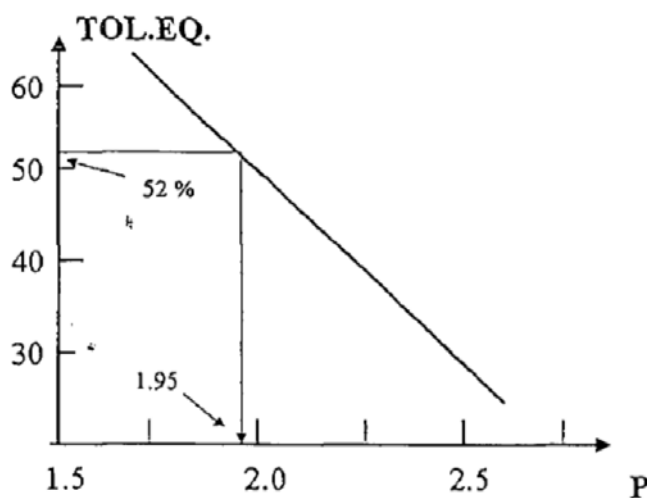


Рисунок 1.14 – Линейная связь толуольного эквивалента и «Р-значения»

Для определения совместимости компонентов при смешении, компанией Baker Petrolite (США) разработан метод определения «индекса стабильности асфальтенов» ASI (Asphaltene Stability Index). По их методу в образец постепенно порционно добавляют осадитель (нормальный пентан). Далее, для выявления размера индекса американцы рекомендуют измерить величину проходящего инфракрасного излучения сквозь образец в специальной оптической кювете с образцом нефти. Таким образом становится понятно насколько интенсивность излучения зависит от объема осадителя (пентана) к массе нефти Вп/Мн. На рисунке 1.15 это изображено на примере нефтей разных марок – А и В [19, 107].

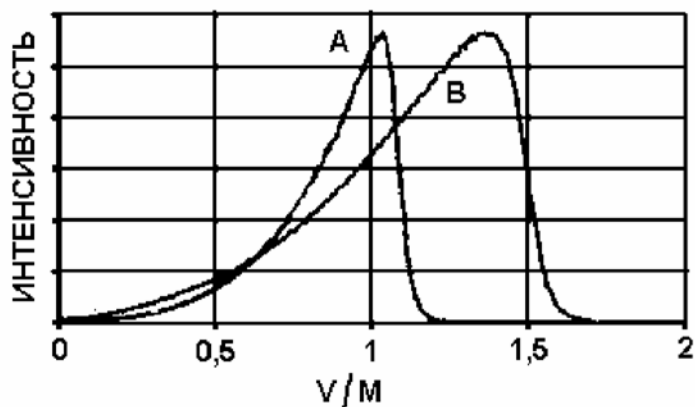


Рисунок 1.15 - Интенсивность излучения от объема осадителя к массе нефти A и B

В соответствии с графиком из-за того, что нормальный пентан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ невидим в инфракрасном излучении, сначала излучение возрастает. Затем из-за осадка происходит помутнение образца, и сила излучения начинает убывать. Показатель, который соответствует перегибу графика $-V_{\text{п}}/M_{\text{п}}$, - носит определение «индексом стабильности асфальтенов» ASI. Для нефтей на рисунке: $\text{ASIA} = 1,03$ и $\text{ASIB} = 1,36$. ASI совпадает с величиной $1/X_0$, определяемой вычислением «Р-значения», а значит определяется по формуле (1.6):

$$\text{ASI} = P - 1 \quad (1.6)$$

Если ASI больше 2,5, то это говорит об отсутствии проблем при смешении. Высокие риски осадкообразования при $\text{ASI} \approx 0 \div 1,5$.

Так же принято, что при отношении AC/C (где AC – асфальтены, C – смолы) больше 0,35 есть высокая вероятность проявления несовместимости при смешении.

Из представленных выше способов наиболее популярными являются способы определения толуольного и ксилольного эквивалента, рассмотрим их наиболее подробно.

В России на основе этих способов известны методы определения толуольного по ГОСТ Р 50837.3 и ксилольного эквивалента по ГОСТ Р 50837.4, которые дают информацию о стабильности и совместимости топливных систем.

Толуольный и ксилольный эквиваленты применяются в качестве критериев для понимания и определения стабильности дисперсной структуры, а также являются критерием степени ароматичности топлив, что в свою очередь способствует сохранению асфальтенов во взвешенном виде, не давая выпадать в осадок [117, 129].

Критерием стабильности для смеси компонентов судовых остаточных топлив являются значения:

- Для ксилольного эквивалента - меньше или равна 25/30;
- Для толуольного эквивалента - не более 30.

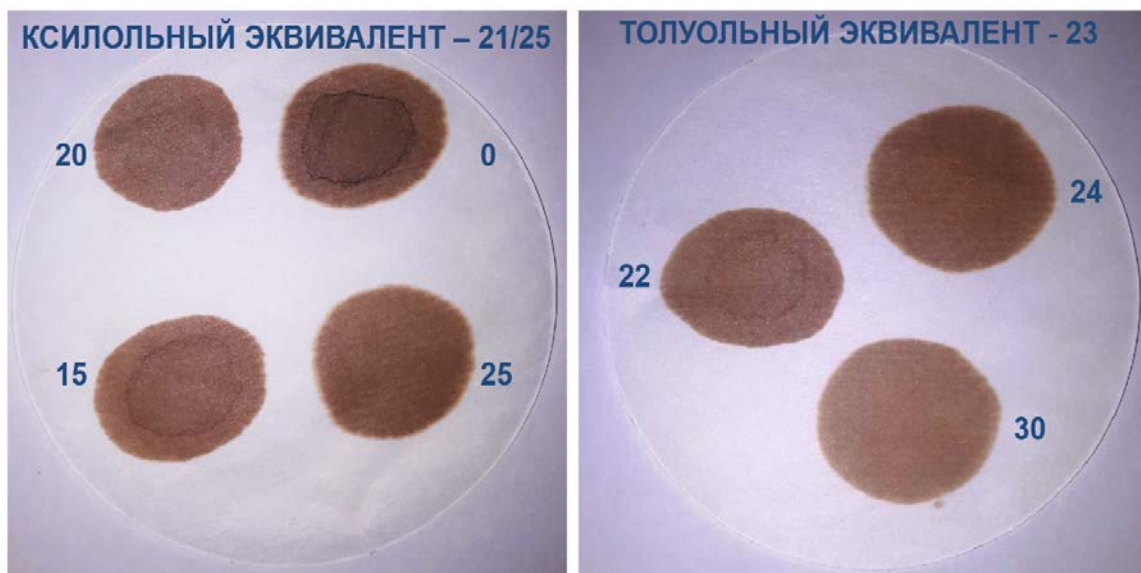


Рисунок 1.16 - Определение ксилольного эквивалента – слева, толуольного эквивалента – справа

Выполнены лабораторные опыты для определения ксилольного и толуольного эквивалента (Рисунок 1.16). Определен ксилольный эквивалент равный 21/25 и толуольный эквивалент 24, значит по результатам данного метода топливная система стабильна.

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод, что данные методики являются недостаточно точными и в выполненных опытах видно, что полученный результат ошибочен. Общий недостаток данных способов определения стабильности - это низкая точность, а также высокая погрешность вызванная субъективностью визуальной оценки пятен [14, 87, 144]. Рассмотренные методы по результатам выполненных лабораторных испытаний оценки стабильности и совместимости топлив показали, что данные способы не обладают высокой точностью и имеют большую погрешность.

1.6 Выводы к главе 1

1. С 1 января 2020 года вступили в силу Приложения VI МАРПОЛ 73/78 к Конвенции «Правила предотвращения загрязнения атмосферы с судов», в результате обозначены экологические требования по выбросу загрязнений с судов. Требования устанавливают сокращение содержания серы в судовом топливе, в зонах SECA до 0,1 %, а в открытом море – до 0,5 %, в связи с чем, резко возросла доля смесевых судовых остаточных топлив и также возросли риски проявления «несовместимости» компонентов топлив, что может обернуться для бункеровочных компаний высокими издержками.

2. Проанализированы и установлены основные факторы, которые влияют на осадкообразование, а именно физические и химические. К физическим факторам относят

влияние температур, времени хранения, давления, которые способствуют расслоению и осаждению тяжелых компонентов остаточных топлив.

К химическим факторам относят нарушения равновесия и стабильности углеводородных систем, которые вызваны изменением структурно-группового состава, а также изменением концентраций высокомолекулярных соединений. В результате проявления несовместимости, наблюдается активное образование и накопление осадка.

3. В результате анализа литературных источников установлены основные факторы, влияющие на совместимость и стабильность остаточных топлив, а именно влияние взаимной концентрации парафинов нормального типа, асфальтенов и смол.

4. Проанализированы существующие методы, метод «по пятну» по ГОСТ Р 50837.7 и ксилольно-толуольные методы по ГОСТ Р 50837.3 и ГОСТ Р 50837.4. Выявлены недостатки методов и не возможность определения количественной характеристики осадкообразования, а значит, необходима разработка нового способа определения совместимости и стабильности топлив, позволяющий с высокой точностью определять количественную характеристику осадкообразования до фактического смешения в резервуарах.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СУДОВЫХ ТОПЛИВ

2.1 Объекты экспериментальных исследований

В работе в качестве объектов исследования использовали судовые остаточные топлива марок КМС, ТСУ-80, ТСУ-380 и М 100 (Рисунок 2.1). Пробы отобраны по ГОСТ 2517 с танков накопителей и ж/д цистерн. Выбор представленных судовых остаточных топлив обусловлен различием группового состава, что позволяет получить необходимый состав топлив при смешении для определения влияния каждой группы состава остаточных топлив на совместимость и стабильность топливной системы. Так в составе топлива марки ТСУ-80 преобладают парафины изо строения, а в топливе марки КМС парафины нормального типа, в марках топлив ТСУ-380 и М 100 присутствуют более тяжелые компоненты, включая асфальтены и смолы. Комбинирование состава позволяет определять влияние каждого компонента на стабильность топливной системы [85].

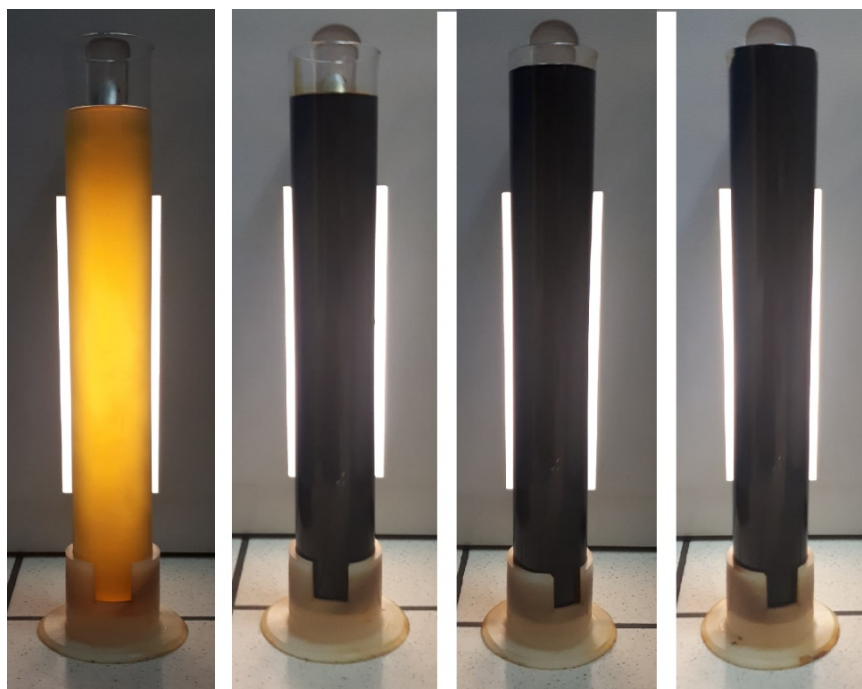


Рисунок 2.1 – Образцы судовых остаточных топлив, пробы № 1, 2, 3, 4

Лабораторными методами определены показатели качества проб судовых топлив. Для простоты маркировки и проведения исследований компоненты распределены по номерам:

- 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).

Результаты выполненных лабораторных испытаний арбитражными методами представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Показатели качества остаточных топлив

Наименование показателя	Ед. изм.	НД на метод испытаний	Результат проба №1	Результат проба №2	Результат проба №3	Результат проба №4
Плотность при 15 °С	кг/м ³	ISO 12185	833,5	901,0	956,0	976,0
Кинематическая вязкость при 50 °С	мм ² /с	ГОСТ 33 ISO 3104	12,1	34,5	321,5	680,1
Температура вспышки в закрытом тигле	°С	ГОСТ Р ЕН ISO 2719 ISO 2719	181,0	110,0	98,0	110,0
Массовая доля серы	%	ГОСТ Р 51947 ISO 8754	0,004	0,046	1,276	2,668
Температура потери текучести	°С	ASTM D 6749	26,0	10,0	16,0	20,0
Массовая доля воды	%	ГОСТ Р 51946 ISO 3733	отс	отс	0,05	0,1
Содержание общего осадка (<i>Total Sediments Accelerated</i>)	%	ГОСТ Р 50837.6 ISO 10307-2	0,01	0,01	0,02	0,03
Содержание общего осадка (<i>Total Sediments Potential</i>)	%	ГОСТ Р 50837.6 ISO 10307-2	0,01	0,01	0,02	0,04

По результатам лабораторных испытаний проб для определения показателей качества, представленные топлива по классификации ISO 8217, ГОСТ Р 54299-2010 и ГОСТ 32510-2013 соответствуют маркам RMD 80 – проба №1 и 2, RMG-380 – проба №3 и RMK 700 – проба №4.

2.2 Методы определения физико - химических показателей качества судовых топлив

Для определения основных показателей качества судовых топлив, а именно плотности, кинематической вязкости, температуры вспышки в закрытом тигле, содержании серы и воды, температуры потери текучести и содержание общего осадка, использовались современные методики и соответствующие им лабораторное оборудование.

Определение плотности остаточных топлив осуществлялась по методике согласно ISO 12185, с помощью автоматического плотномера DMA 4100 М фирмы AntonPaar. Порядок измерения плотности заключается в следующем, образец помещают в

U-образную трубку из боросиликатного стекла, где создаются колебания с определенной частотой, после стабилизации колебания свободно затухают. Полученные данные профиля позволяют определить с высокой точностью значения плотности.

Вязкость определялась с помощью автоматического вискозиметра Stabinger SVM 3000, фирмы Anton Paar (Рисунок 2.2) согласно методике по ГОСТ 33 и ISO 3104. Прибор позволяет измерять динамическую и кинематическую вязкость, а также плотность топлив. Измерение осуществляется с помощью измерения скорости вращения внутреннего ротора, который помещен во внешний ротор, который вращается с постоянной скоростью и заполнен измеряемым образцом. Получаемый сигнал частоты вращения внутреннего измерительного ротора позволяет определить динамическую вязкость, определение плотности осуществляется параллельно с помощью U-образной трубки, что позволяет прибору рассчитать кинематическую вязкость образцов.



Рисунок 2.2 – Вискозиметр Stabinger SVM 3000 и плотномер DMA 4100 М

Массовая доля серы в составе топлив измеряли благодаря рентгеновскому энергодисперсионному анализатору серы Спектроскан S (Рисунок 2.3), по методу согласно ГОСТ Р 51947 и ISO 8754. Принцип работы прибора основан на регистрации амплитуды спектра флуоресцентного излучения серы, а значит используются квантовые свойства рентгеновского излучения. Для определения содержания серы в полученном образце осадка топлив вызванный несовместимостью осадок был растворен в толуоле в пропорции 1 г образца и 20 г толуола. После выполнены измерения и выполнен расчет содержания серы в образце.



Рисунок 2.3 - Рентгеновский энергодисперсионный анализатор серы Спектроскан S

Для определения *массовой доли воды* в топливе использовали способ по ГОСТ Р 51946 и ISO 3733, содержание воды определяется путем нагрева образца с нерастворимым в воде растворителем (ксилол, нефраз и т.д.) в колбе, испарения растворителя и воды конденсируются и улавливаются в градуированной ловушке, а лишний растворитель возвращается в перегонную колбу.

Температура вспышки в закрытом тигле является одним из важных параметров. Для его определения используется автоматический аппарат марки ТВЗ-ЛАБ-12 (Рисунок 2.4) компании АО «ЛОИП». Данный показатель определяется по методу Пенски-Мартенса в соответствии с ГОСТ Р ЕН ИСО 2719 и ISO 2719. Метод основан на нагревании и одновременном перемешивании образца и определении температуры, при котором пары смешиваясь с окружающим воздухом вспыхивают при воздействии пламени, данную вспышку фиксирует датчик.



Рисунок 2.4 – Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ-ЛАБ-12

Для определения *содержания общего осадка* применялась методика по ГОСТ Р 50837.6, ГОСТ 33360 и ISO 10307-2 с помощью специальной аппаратуры, а именно фильтровальной установки, масляной бани, вакуумного насоса, парогенератора, весов и специальной лабораторной посуды. Сущность метода заключается в определении массы промытого и высушенного фильтра с полученным осадком после фильтровании образца и с предварительным старением при помощи специальной аппаратуры. Возможно определение двух показателей общего осадка, они различаются методами выдержки проб. Первый способ с предварительным химическим старением TSA (total sediment accelerated): пробу выдерживают при 100 °С после добавления гексадекана (цетана) в количестве 1 см³ на 10 г образца. Второй способ с предварительным термическим старением TSP (total sediment potential), выдержка в масляной бане при 100 °С в течении 24 часов, данный способ наиболее близок к реальным условиям и является арбитражным методом. После выполняется расчет содержания общего осадка, зная вес фильтров до и после фильтрации, а также массы профильтрованного образца.

Показатели температуры потери текучести, а также температуры застывания определялись благодаря автоматическому аппарату ТПЗ-ЛАБ-12 фирмы АО «ЛОИП» (Рисунок 2.5) согласно ASTM D 6749 и ASTM D 7683. Аппарат автоматически устанавливает и поддерживает температуру и тем самым охлаждая пробу подается воздух через стеклянную трубку в образец создавая давление и в момент застывания давление нарастает, тем самым датчик определяет температуру потери текучести, застывания [47].

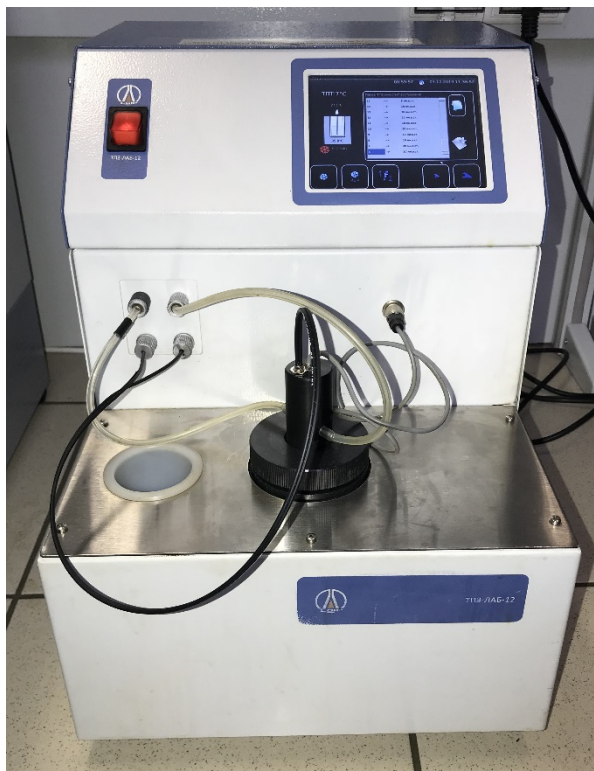


Рисунок 2.5 – Автоматический прибор ТПЗ-ЛАБ-12

Для выделения и определения количества **асфальтенов** применялся метод согласно ASTM D 6560– 17, прецизионность метода обеспечивается в диапазонах содержания асфальтенов по массе от 0,5 % до 30 %. Сущность метода – отделение асфальтенов благодаря нагреванию смеси пробы с гептаном, где осажденные частицы остаются в фильтровальной бумаге (Рисунок 2.6). После удаления парафинов дальнейшее выделение асфальтенов осуществляется с помощью горячего толуола, далее растворитель выпаривается и становится возможным выделение и определение количества асфальтенов.



Рисунок 2.6 – Определение содержания асфальтенов в судовых остаточных топливах

Зольность судовых остаточных топлив определялся в соответствии ГОСТ 1461-75 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности». Сущность метода: сжигание определенной массы образца топлив и в последующем прокаливании остатка при температуре 775 ± 25 °С.

Представленные методы соответствуют требованиям нормативных документов и являются арбитражными, то есть позволяют с высокой точностью определять показатели качества топлив с использованием современных автоматических приборов. Все лабораторные испытания выполнены с помощью исправных и поверенных лабораторных приборов и оборудования.

2.3 Методы определения группового и индивидуального состава углеводов

2.3.1 Метод хромато-масс-спектрометрии для определения группового и индивидуального состава углеводов

Для определения группового и индивидуального углеводородного состава компонентов судовых остаточных топлив и полученного осадка применялся газовый хромато-масс-спектрометр (ГХМС) GCMS-QP2010 SE фирмы Shimadzu (Рисунок 2.7) [66]. Сущностью метода ХМС является испарение образца и его смешение с инертным газом-носителем, далее в хроматографической колонке происходит разделение образца на компоненты с последующей ионизацией молекул и получением спектра, благодаря разделению величины отношения массы к заряду и детектированием ионов [120, 170].



Рисунок 2.7 - Газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010 SE Shimadzu

Образцы судовых топлив (10 мкл) были растворены в толуоле (1 мл), далее 1 мкл полученной смеси ввели в колонку ГХМС. В качестве инертного газа-носителя применялся гелий (He). Основные параметры съемки представлены ниже (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Параметры измерения на ГХМС GCMS-QP2010 SE Shimadzu

Параметры съемки	Значения
Температура испарителя	280 °C
Температура интерфейса	280 °C
Температура колонки	50 °C
Скорость газа в колонке	1 мл/мин
Скорость нагрева до 290 °C	10 °C/мин
Время выдержки изотермы 290 °C	30 мин

С помощью данных библиотеки масс-спектров NIST MS 2011 проводилась идентификация соединений с учетом индексов удержания, рассчитанные по н-алканам. По общему ионному току (TIC) проанализированы и обработаны хроматограммы, где учитывались нормировки по площади в программе GSMS-solution (Shimadzu) [53, 66, 68, 69].

Для определения качественного и количественного состава углеводородов, входящих в состав осадка топлив был приготовлен 10% раствор осадка в толуоле. Условия съёмки: газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra, газ носитель – гелий, колонка HP-5MS 30м-0,25мм-0,25мкм, начальная температура 100 °С (выдержка 10 минут), конечная температура 280 °С (выдержка 15 минут), скорость нагрева 5 °С/мин; температура инжектора 280°С, объем вводимой пробы 1 мкл, без деления потока, скорость потока газа носителя по колонке 1 мл/мин, съёмка на масс-детекторе в режиме сканирования от $m/z = 20$ до $m/z = 600$.

2.3.2 Метод SARA-анализа для определения компонентного группового состава судовых топлив

SARA – анализ основан на разделении исследуемых нефтепродуктов на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены исходя из их полярности и растворимости (Рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Схема разбавление остаточных топлив для определения группового состава топлив

Анализ группового углеводородного состава топлив выполнены на газовом хроматографе «Градиент-М» с использованием детектора по теплопроводности, с помощью

метода жидкостно-адсорбционной хроматографии на стеклянных колонках диаметром 1,2-1,4 мм и высотой 30 см [66].

По представленному методу, для отделения асфальтенов добавлялся н-гептан в соотношении 1:40 по массе. Далее оставшиеся мальтены разделяются благодаря пропусканию через хроматографическую колонку с адсорбентом. Адсорбентом являлся модифицированный силикагель марки АСК, который предварительно прокален в течении 4 часов при 150 °С. В качестве элюатов применялась смесь разных растворителей, режим подачи - градиентно-вытеснительный. Данный метод позволяет определить исследуемые образцы на парафино-нафтяные, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены.

2.4 Рентгеноструктурный анализ образованного осадка топлив

Рентгеноструктурный анализ образцов осадка смеси судовых остаточных топлив выполнен с применением рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (CuK α -излучение, 2,7 кВт) с использованием метода поликристалла (Рисунок 2.9). Шаг сканирования - 0,02°, время накопления - 2 с [66, 110, 127].



Рисунок 2.9 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000 Shimadzu.

Для подробной оценки тонкой структуры осадка после термического старения по ГОСТ 33360 был использован рентгеноструктурный метод и были определены межплоскостные расстояния по величине дифракционных максимумов (002) и (110), также размеры области когерентного рассеяния в направлениях осей «с» (средняя высота кристаллитов L_c) и «а» (средний диаметр гексагональных слоев L_a) [78, 125, 127].

2.5 Микроструктурный анализ морфологии общего осадка топлив

Для изучения морфологии полученных после термического старения, фильтрации и сушки осадков смеси остаточных топлив использован метод сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора Tescan Vega 3 LMH [33, 127] (Рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 - Прибор Tescan Vega 3 LMH

Для получения электронно-микроскопического изображения частиц осадка использовался режим сканирования «Resolution» во вторичных электронах.

Основные характеристики сканирования:

- 20 кВ - ускоряющее напряжение;
- 100 мкс/пк - скорость сканирования;
- 120 мкА - ток эмиссии.

Результаты исследований представлены в виде СЭМ-изображений [66, 68].

2.6 Метод определения содержания общего и неорганического углерода

Использование современных инструментальных методов исследования углеводородов позволяет получать результаты в сжатые сроки, с высокой точностью и воспроизводимостью. Для определения содержания общего и неорганического углерода применялся прибор Shimadzu TOC-V с приставкой для анализа твердых образцов SSM 5000A. Для определения содержания общего углерода навеска пробы полностью сжигается, а содержание отходящего углекислого газа определяется при помощи ИК-ячеек. Для определения неорганического углерода в лодочку с пробой дозируется 25%

фосфорная кислота. При этом разрушаются карбонаты, а выделяющийся при этом углекислый газ также анализируется при помощи ИК-ячеек.

В качестве стандартного образца для калибровки прибора по общему углероду, использовался стандартный образец LECO 502-092 с аттестованным значением содержания углерода 41,07 %. Калибровка осуществлялась по пяти навескам одного стандартного образца. Коэффициент детерминации (R^2) калибровочного графика составил 0,9999.

2.7 Определение элементного состава осадков топлив

Для определения содержания углерода, азота и водорода применялся элементный анализатор LECO CHN-628 (Рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 - Элементный анализатор LECO CHN-628

Принцип работы прибора: проба с образцом переносится в автозагрузчик, где осуществляется её продувка от атмосферных газов и далее сжигание в печи. Далее из выделившихся газов удаляется влага в термоэлектрическом кулере и улавливается в балластной емкости, где определяется аликвотный объем. После чего ИК-ячейками определяется содержание водорода и углерода, а ячейкой теплопроводности – содержание азота.

Определены значения зольности осадков топлив по ГОСТ 1461. Содержание кислорода в полученном осадке рассчитано по ИСО 17247:2013.

2.8 Разработка способа для определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси.

В главе 1 обозначена проблема определения совместимости до смешивания нефтепродуктов в резервуарах, а также определения количественной характеристики осадкообразования. Рассмотрены существующие методы определения совместимости (см. п 1.4) применяемые на практике. По результатам практических и лабораторных исследований, данные способы имеют недостаточную точность и не позволяют определить количественную характеристику осадкообразования, в связи с чем необходима

разработка нового способа для определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси [83].

Для точного определения совместимости до смешения топлив, с учетом всех компонентов и их соотношения в топливной смеси, был разработан способ для определения совместимости и стабильности топлив до смешения на резервуарах на основе ГОСТ 33360-2015, который соответствует требованиям практики и позволяет определять количественную характеристику осадкообразования. Разработан и запатентован алгоритм проведения лабораторных испытаний и расчет индекса совместимости [81, 82].

Принципиальное отличие используемого метода состоит в том, что возможно определение совместимости и стабильности до фактического смешения в резервуарах и количественной характеристики активности осадкообразования. Для определения совместимости нескольких видов топлив в первую очередь необходимо выполнить испытания для определения общего осадка согласно методу по ГОСТ Р 33360-2015 для каждого компонента смеси, которые планируются для смешивания. Далее, после определения общего осадка по каждому из компонентов, следует тщательно смешать компоненты топлив в нужной пропорции и затем выполнить испытания для определения общего осадка приготовленной смеси нефтепродуктов [82, 88].

Опыты проводились на лабораторной установке Total Sediment Tester компании Seta Clean (Рисунок 2.12), к которому подключен вакуумный насос, схема аппарата в сборе представлен на рисунке 2.13 [82].



Рисунок 2.12 - Лабораторная установка Total Sediment Tester фирмы Seta Clean и масляная баня фирмы Huber

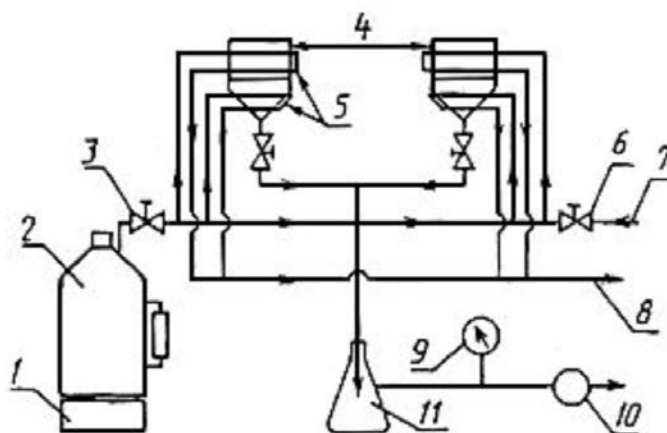


Рисунок 2.13 - Схема установки для фильтрации:

1 - источник нагрева; 2 - генератор пара; 3 - пар; 4 - фильтровальный блок; 5 - охлаждающие трубки; 6 - холодная вода; 7 - подвод охлаждающей смеси; 8 - фенольная линия; 9 - вакуумный манометр; 10 - вакуумный насос; 11 - колба Бюхнера

Также использовалась масляная баня фирмы Huber для старения образцов (Рисунок 2.14) и весы с точностью 0,01 и 0,0001 г. Вся лабораторная посуда и реактивы соответствуют требованиям ГОСТ 33360-2015 [82, 86].

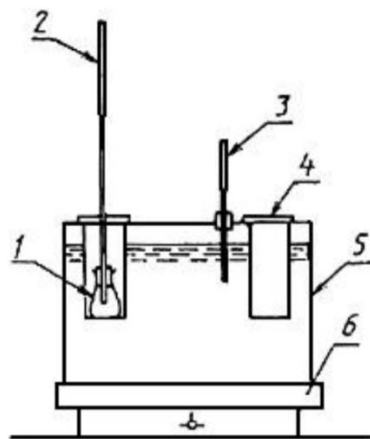


Рисунок 2.14 - Баня для старения образца

1 - колба; 2 - вакуумный конденсатор; 3 - термометр; 4 - стакан: диаметр 55 мм, высота 120 мм; 5 - масляная баня; 6 - нагревательная плитка

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 до гомогенного состояния. При застывании проб с остаточными топливами, перед

испытанием разогреваются, температура нагревания должна быть на 15 °С выше температуры плавления образца, но не должна превышать 80 °С, после разогрева пробы тщательно перемешиваются. После, полученную гомогенную смесь топлив помещают в коническую колбу и подсоединяют к ней конденсаторную трубку для предотвращения испарений и помещают колбу с образцом в баню, нагретую до температуры 100 °С, где проба выдерживается в течении 1 часа при ускоренном химическом старении или в течении 24 часов при термическом старении. 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 (2.1).

Массовую долю осадка S_c , %, вычисляют по формуле

$$S_c = \frac{(m_5 - m_4) - (m_3 - m_2)}{10m_1}, \quad (2.1)$$

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 - расхождение результатов испытаний, полученных на одинаковой аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода (2.2), может превышать следующее значение только в одном случае из двадцати.

$$r = 0,123\sqrt{X}, \quad (2.2)$$

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 (2.3) представлена ниже:

$$ИС = S_{cp} + r, \quad (2.3)$$

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

Если $S_c \geq \text{ИС}$, то смесь топлив несовместима;

Если $S_c < \text{ИС}$, то смесь топлив совместима и стабильна.

Были проведены опыты определения совместимости по представленному способу. В качестве образцов были взяты те же пробы, которые были исследованы существующими методами определения совместимости и стабильности топлив (п. 1.5), а именно проба № 1 и 3, соотношение смешения также 1:1. Согласно способу определен показатель общего осадка каждого компонента смеси после термического значения (TSP). Получены значения, проба №1 – TSP=0,01% и проба №3 – TSP=0,02%.

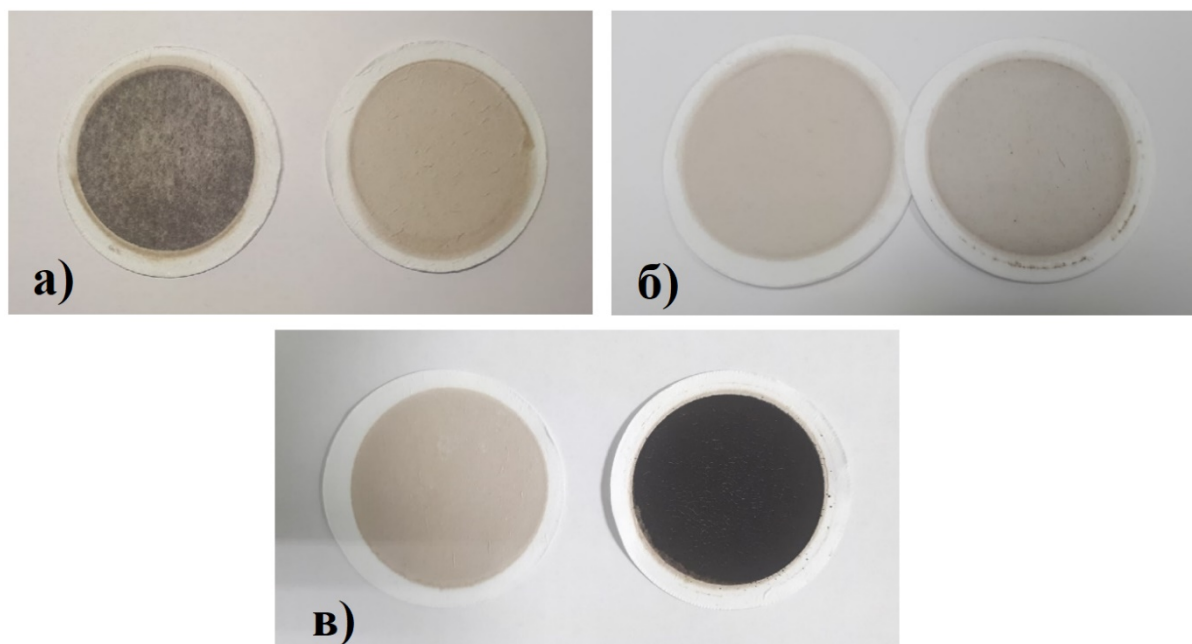


Рисунок 2.15 – Фильтры после определения общего осадка TSP.

а) Топливо для судовых установок (RMG-380); б) Компаунд масел смазочных марка А вид 1. в) смесь топлива для судовых установок (RMG-380) и компаунда масел смазочных марка А вид 1 при соотношении 1:1

На рисунке 2.15 показаны фильтры после термостатирования и фильтрации 10 г. образцов топливной смеси, и как видно фильтры чистые и осадок минимальный, однако после смешения происходит потеря стабильности дисперсной системы и коагуляция молекул, что привело к выпадению соединений асфальтенов в осадок. Среднее арифметическое двух измерений по определению количества общего осадка в смеси составляет 0,17 %.

Отсюда $r = 0,123\sqrt{\bar{X}} = 0,05\%$, а значит $\text{ИС} = S_{\text{ср}} + r = \left(\frac{0,02+0,01}{2}\right) + 0,05 = 0,065$.

В результате $0,17 \geq 0,065$, т.е. $S_c \geq \text{ИС}$, отсюда следует что данная смесь топлив несовместима, что вызывает активное осадкообразование.

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

2.9 Совершенствование метода оценки стабильности смеси судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы

При смешении трех и более компонентов, важно сохранить качество основных показателей судовых топлив в требуемых пределах, для этого необходима разработка наглядного метода оценки, с учетом совместимости и стабильности топлив. Метод оценки стабильности судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы применим как при селективном компаундировании, так и при технологических операциях, а именно при перекачках в резервуары, где осуществляется смешение разных партий и видов топлив [122]. Данный метод используется при смешивании трех или более компонентов. Если количество смешиваемых топлив превышает три, то компоненты с близким углеводородным составом объединяются, чтобы в результате были получены три смеси топлив.

Предложенный Гиббсом Д.У. [112] концентрированный равносторонний треугольник, с расположением на вершинах А, В и С чистых компонентов, на каждой стороне АВ, ВС и СА двухкомпонентные системы, внутри треугольника определяются трехкомпонентные системы отмечаемые точками (к примеру, точки 1 и 2), позволяет графически изобразить состав трехкомпонентных конденсированных систем. Предложенный способ анализа физико-химических свойств на основе данного метода был сформулирован Курнаковым Н.С., который заключается в построении диаграмм «состав-свойство» [130].

Нанесенная сетка в треугольнике и цифры на его сторонах показывают относительное массовое содержание компонентов в смеси топлив. Если провести через точки внутри треугольника прямые, параллельные его сторонам, то можно определить содержание каждого из компонентов в данной системе [42]. Также, если провести любую прямую из вершины треугольника, то концентрации двух противолежащих компонентов будут постоянны. Для примера данного свойства показаны точки 1 и 2, которые лежат на прямой из вершины А (Рисунок 2.16).

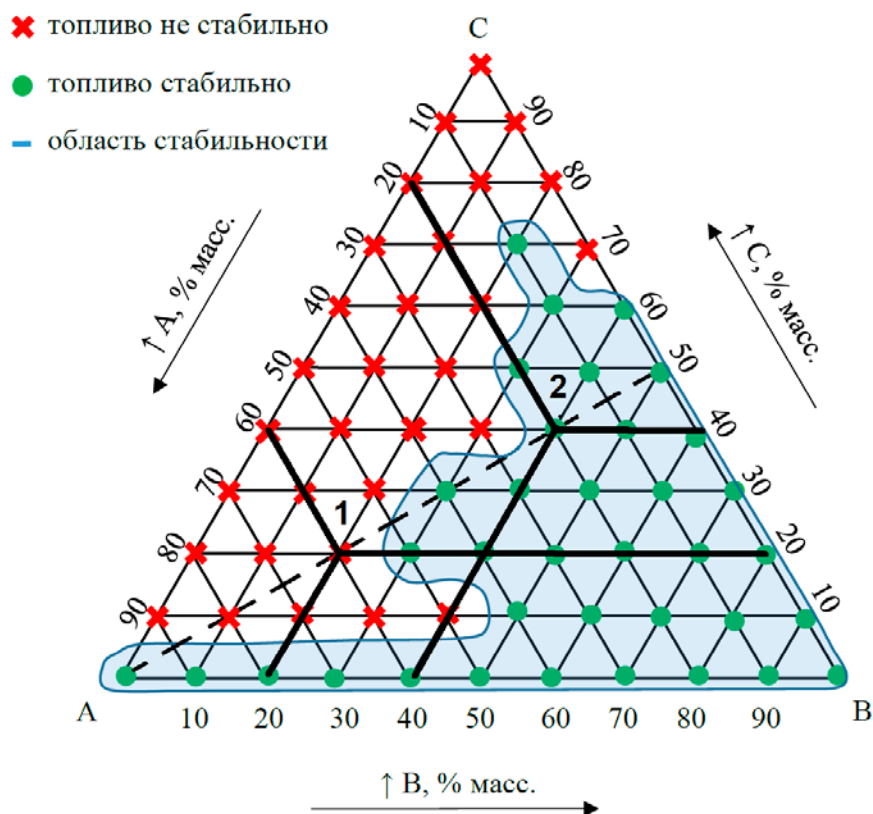


Рисунок 2.16 - Трехкомпонентная фазовая диаграмма стабильности судового остаточного топлива A – B–C.

Метод оценки стабильности позволяет установить области стабильности и определить граничное содержание каждого компонента топлив в многокомпонентной смеси с учетом использования несовместимых компонентов, где также учитываются остальные требования по качеству к судовым топливам, такие как плотность, вязкость, содержание серы и т.д.

Метод оценки стабильности топлив на основе трехкомпонентной фазовой диаграммы, представленный авторами [67, 68, 122] является наглядным и позволяет подобрать наиболее оптимальные соотношения при смешении топлив. Однако, критерием совместимости в данном методе оценки авторы [49, 67, 122] приняли в соответствии с ИСО 10307-2:2009, который регламентирует определение несовместимости топлив, если значения общего осадка больше 0,1%. Если же значения ниже данного показателя, то принимается, что топливная композиция совместима и стабильна. То есть при смешении топлив со значением выше 0,1 % данный метод не позволит оценить стабильность топлив.

Разработанный способ [57], где в качестве оценки стабильности топлив применяется показатель индекса совместимости (п. 2.7). Данный индекс учитывает

показатели общего осадка каждого компонента, что позволит получить достоверные критерии показателя стабильности и совместимости судовых топлив.

2.10 Выводы к главе 2

1. В качестве объектов для диссертационных исследований выбраны судовые остаточные топлива согласно ISO 8217 марок RMD 80 – проба №1 и 2, RMG-380 – проба №3 и RMK 700 – проба №4, так как благодаря комбинированию становится возможным приготовление топливных композиций с требуемым составом.

2. Разработан и запатентован лабораторный способ для определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси, позволяющий определять количественную характеристику осадкообразования до фактического смешения топлив в резервуарах.

3. Предложено внедрение индекса совместимости в качестве критерия оценки, учитывающий показатели общего осадка каждого компонента, при оценке стабильности смеси судовых остаточных топлив с использованием трехкомпонентной фазовой диаграммы.

4. В качестве методов определения физико-химических показателей качества топлив в рамках диссертационных исследований были использованы арбитражные методы согласно Российским и международным нормативным документам. Для определения группового и индивидуального углеводородного состава судовых остаточных топлив применялись методы хромато-масс-спектрометрии и SARA-анализа.

5. Для определения группового углеводородного и элементного состава осадка судовых остаточных топлив применялся, элементный анализатор LECO CHN-628, прибор для определения содержания общего и неорганического углерода Shimadzu TOC-V, а также метод хромато-масс-спектрометрии.

6. В качестве методов оценки морфологии полученного осадка, образованного из-за проявления несовместимости судовых остаточных топлив применен метод сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурный анализ и были определены межплоскостные расстояния по величине дифракционных максимумов (002) и (110) и области когерентного рассеяния в направлениях осей «с» (средняя высота кристаллитов L_c) и «а» (средний диаметр гексагональных слоев L_a).

ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ И ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

3.1 Определение группового и индивидуального состава остаточных топлив

Для проведения диссертационных исследований были взяты судовые остаточные топлива марок КМС, ТСУ-80, ТСУ-380 и М 100 [161], которые соответствуют маркировкам, а именно:

- 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-спектрометрии (п. 2.3). Результаты представлены в таблице 3:1.

Таблица 3.1 – Анализ группового углеводородного состава проб топлив (% масс.)

Пробы топлив	Асфальтены, % масс.	Н-алканы, % масс.	Изо-алканы, % масс.	Нафтены, % масс.	Алкены, % масс.	АроматическиеУВ, % 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

По результатам определения группового углеводородного состава исследуемых проб судовых остаточных топлив, можно сделать вывод что пробы № 3 и 4 являются продуктами вторичных процессов нефтепереработки и содержат в своем составе асфальтены и смолы, а также более высокое содержание ароматических углеводородов по сравнению с остальными пробами. В пробе №1 высокое содержание алканов нормального типа, а в пробе № 2 изопарафинов. Пробы подобраны таким образом, чтобы можно было

смешением компонентов подбирать составы топливной смеси, с последующим определением совместимости и стабильности топлив.

3.2 Корреляционно-регрессионный анализ полученных экспериментальных данных индивидуального влияния асфальтенов и н-парафинов в топливной смеси на активность осадкообразования

Для определения экспериментальных зависимостей и достоверности экспериментальных данных, полученных на основе выполненных испытаний благодаря разработанному лабораторному способу, а именно взаимного влияния асфальтенов и н-алканов в составе топливной смеси на активность образования осадка, вызванный из-за проявления несовместимости, выполнен корреляционно-регрессионный анализ полученных данных.

Рассмотрим результаты первой серии испытаний при содержании асфальтенов 0,5 % масс. в топливных композициях (Таблица 3.2), выполненные в рамках планирования эксперимента.

Таблица 3.2 – Групповой состав и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 0,5 % масс. в топливной композиции

Н-парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Осадок TSP, %
54,91	34,05	4,00	0,02
55,92	32,93	4,01	0,02
56,94	31,82	4,01	0,02
57,95	30,71	4,01	0,02
58,95	29,61	4,01	0,02
59,95	28,51	4,01	0,02
60,94	27,42	4,02	0,02
61,93	26,33	4,02	0,05
62,92	25,25	4,02	0,13
64,06	24,00	4,02	0,20
65,04	22,93	4,02	0,25
66,01	21,86	4,02	0,29
66,98	20,80	4,02	0,33
67,94	19,74	4,02	0,39
69,03	19,02	3,59	0,47
70,05	18,66	2,85	0,58

Выполнен корреляционно-регрессионный анализ влияния каждого компонента группового состава на выходной параметр TSP, для определения их влияния на основе полученных экспериментальных данных.

Влияние н-парафинов на образование осадков. Выполнен расчет коэффициента корреляции r_{xy} (3.1) для значений н-парафинов и осадка TSP по данным таблицы 3.2 согласно формуле

$$r_{xy} = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum(y_i - \bar{y})^2}} , \quad (3.1)$$

где x_i — значения содержания н-парафинов, y_i — значения содержания осадка TSP, $\bar{x}$ и $\bar{y}$ — средние значения по x и y .

По результатам расчетов коэффициент корреляции составил $r_{xy} = 0,926$, значит связь сильная и зависимость прямо пропорциональная.

Для определения наличия связи между содержанием н-парафинов и осадка TSP выполнен расчет t-критерия Стьюдента.

Для расчета t-критерия Стьюдента применяется формула (3.2)

$$t_{\text{расч}} = \frac{r_{xy} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}} , \quad (3.2)$$

где n — число испытаний.

По результатам расчетов $t_{\text{расч}} = 9,1956$, далее необходимо соотнести полученные значения с табличными, который составляет $t_{\text{табл}} = 1,753$, а значит $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$, тем самым подтверждается зависимость между рассматриваемыми параметрами.

На основе полученного значения коэффициента корреляции $r_{xy} = 0,926$, который близок к единице, можно сделать вывод, что для получения зависимостей применима линейная модель.

Уравнение линейной регрессии (3.3) имеет следующий общий вид

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_k X_k , \quad (3.3)$$

где $a_1, a_2 \dots a_k$ — параметры, определяемые методом наименьших квадратов (МНК).

Результаты расчета регрессионного и дисперсионного анализа представлены на рисунке 3.1.

Как видно, значения детерминации R находятся в диапазонах от 0,848 – 0,926 и близки к единице, а значит имеют высокую достоверность.

F - параметр значимости, который показывает адекватность модели, если значение меньше 0,05, то модель является адекватной с вероятностью 0,95.

Благодаря полученным коэффициентам a и b получено уравнение регрессии (3.4) с величиной достоверности $R^2=0,858$, который имеет вид

$$Y = 0,0362 \cdot X - 2,0835 \quad (3.4)$$

Далее аналогично выполнен корреляционно-регрессионный анализ для других серий испытаний при содержании асфальтенов до 3,5 масс. полученные результаты показаны ниже (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Основные параметры корреляционно-регрессионного анализа при определении влияния n-парафинов на образование осадков для каждой серии испытаний

Параметры регрессии	Содержание асфальтенов						
	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Множественный R	0,92626	0,90391	0,90013	0,91593	0,92588	0,93388	0,9333
R-квадрат	0,85795	0,81706	0,81024	0,83893	0,85725	0,87213	0,87105
Нормированный R-квадрат	0,84781	0,80399	0,79669	0,82743	0,84706	0,86299	0,86184
Стандартная ошибка	0,07309	0,17739	0,28517	0,37568	0,45089	0,54709	0,61843
Значимость F	2,61E-07	1,57E-06	2,03E-06	6,36E-07	2,7E-07	1,24E-07	1,32E-07
t-статистика Стьюдента	9,1955	7,90744	7,73168	8,53936	9,16934	9,771534	9,724614
Коэффициент a	0,03618	0,07595	0,11961	0,17342	0,22342	0,29088	0,32741
Коэффициент b	-2,0835	-4,4144	-6,9552	-10,054	-12,905	-16,6776	-18,5138

Влияние изо-парафинов на образование осадков. Согласно теории химизма протекающих процессов при образовании осадков в углеводородных системах, изо-парафины практически никак не влияют на данный процесс [4, 73, 125, 135]. Согласно экспериментальным данным, данная теория полностью подтверждается, так как при максимальных значения изо-парафинов в составе топливной смеси, осаждение не наблюдается. Поэтому из-за низкого уровня значимости данный фактор не учитывался.

Влияние ароматических углеводородов на образование осадков. По представленному выше примеру выполнен корреляционно-регрессионный анализ для определения влияния ароматических УВ, следует отметить, что их доля в исследуемых смесях топлив была ниже 8,03 % масс. Основные результаты представлены ниже (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Основные параметры корреляционно-регрессионного анализа при определении влияния н-парафинов на образование осадков для каждой серии испытаний

Параметры регрессии	Содержание асфальтенов						
	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Множественный R	0,68820	0,63235	0,82178	0,94587	0,91331	0,87826	0,84665
R-квадрат	0,47361	0,39987	0,67532	0,89466	0,83413	0,77135	0,71681
Нормированный R-квадрат	0,43601	0,35701	0,65213	0,88714	0,82228	0,75501	0,69658
Стандартная ошибка	0,14070	0,32129	0,37303	0,30381	0,48604	0,73157	0,91647
Значимость F	0,00321	0,00858	9,42E-5	3,16E-8	7,83E-7	7,66E-6	3,53E-5
t-критерий Стьюдента	-3,5491	-3,05423	-5,3963	-10,9045	-8,3907	-6,87226	-5,95286
Коэффициент a	-0,4250	-0,83522	-0,5107	-0,43453	-0,4797	-0,55874	5,33741
Коэффициент b	1,84116	3,60417	3,16158	3,54363	4,08663	5,01986	-0,53663

Показатель расчета t-статистики Стьюдента показывает об отсутствии зависимостей между параметрами, а значит они независимы. Также в целом наблюдается низкий показатель достоверности данных, только в сериях испытаний при содержании асфальтенов 2 и 2,5 % масс. показатель достоверности R^2 приемлемый. Эти показатели

можно не учитывать, так как данный параметр сформировался при перераспределении материального баланса в составе топливных смесей при увеличении доли н-парафинов, в связи с чем снижалась доля ароматических УВ и определены данные значения. На основе полученных данных можно сделать вывод, что данный фактор не является достоверным, и в качестве оптимизации и упрощения его можно не учитывать.

3.3 Определение зависимостей индивидуального влияния асфальтенов и н-парафинов в топливной смеси на активность осадкообразования

Для проведения лабораторных экспериментов выполнены теоретические исследования влияния состава остаточных топлив на осадкообразование. Исходя из известных теоретических данных, на образование осадков в топливной системе, в первую очередь, влияет изменение концентрации н-алканов, а также содержащиеся в составе асфальтены. При планировании эксперимента учитывались теоретические сведения об отсутствии влияния изопарафинов на процесс потери стабильности асфальтенов, а также о минимальном влиянии ароматических углеводородов при её содержании в топливной системе менее 10% масс., выполненный корреляционно-регрессионный анализ подтвердил данные сведения, все эти факторы позволили оптимизировать количество необходимых лабораторных испытаний.

Согласно полученным результатам по определению группового индивидуального состава объектов исследования, а именно проб № 1, 2, 3 и 4, приготовлено 112 разных композиций топливных смесей с содержанием асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс., и одновременно с содержанием н-парафинов от 55 до 70 % масс. Также, следует отметить, что для получения необходимого состава в топливных смесях, добавлялись выделенные лабораторным способом асфальтены из проб № 3 и 4 согласно методике (см. п. 2.2). По итогам выполненных расчетов, были запланированы и выполнены 7 серий однофакторных экспериментов благодаря разработанному лабораторному способу. В первой серии лабораторных экспериментов содержание асфальтенов в топливной смеси соответствовала 0,5 % масс., при этом содержание н-парафинов менялась от 55 до 70 %. И так по аналогии выполнены серии испытаний при содержании асфальтенов 1,0 %, 1,5 %, 2,0 %, 2,5 %, 3,0 % и 3,5 % масс. Состав полученных топливных композиций, основные их показатели качества и полученные значения содержания осадка TSP, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 0,5 % масс. в топливной композиции

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
54,91	34,05	4,00	885,7	30,74	0,29	0,02
55,92	32,93	4,01	883,6	29,63	0,29	0,02
56,94	31,82	4,01	881,5	28,57	0,29	0,02
57,95	30,71	4,01	879,4	27,56	0,28	0,02
58,95	29,61	4,01	877,3	26,60	0,28	0,02
59,95	28,51	4,01	875,2	25,69	0,28	0,02
60,94	27,42	4,02	873,2	24,82	0,28	0,02
61,93	26,33	4,02	871,1	24,00	0,27	0,05
62,92	25,25	4,02	869,1	23,20	0,27	0,13
64,06	24,00	4,02	866,7	22,33	0,27	0,20
65,04	22,93	4,02	864,7	21,61	0,26	0,25
66,01	21,86	4,02	862,7	20,93	0,26	0,29
66,98	20,80	4,02	860,7	20,28	0,26	0,33
67,94	19,74	4,02	858,7	19,65	0,25	0,39
69,03	19,02	3,59	853,5	17,75	0,23	0,47
70,05	18,66	2,85	846,4	15,40	0,20	0,58

Для каждой топливной композиции лабораторные испытания проводились дважды, а результат записан как среднее арифметическое двух испытаний при условии соответствия сходимости между измерениями.

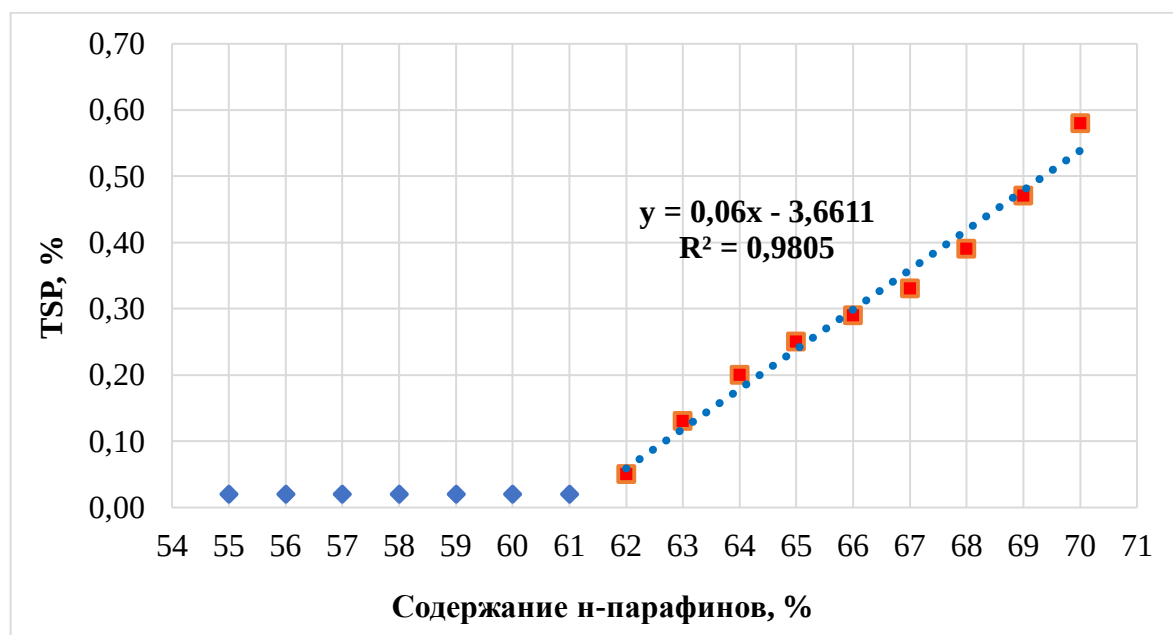


Рисунок 3.2 – Влияние н-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 0,5 % масс.

Выполненные лабораторные исследования на основе разработанного способа определения совместимости и стабильности топлив позволили определить активность образования осадков. В первой серии экспериментов содержание асфальтенов в составе топливных смесей составляла 0,5 % масс., менялось только содержание н-парафинов. Согласно полученным результатам (Таблица 3.5) процесс осаждения асфальтенов начинается при содержании н-парафинов 62 % масс., наиболее активное осадкообразование наблюдается при 70 % масс. содержании н-парафинов.

Видно (Рисунок 3.2), что при содержании н-парафинов от 55 до 61 % реакция не наблюдается. Аппроксимацией получены зависимости влияния парафинов нормального строения на осаждение агломератов асфальтенов и тяжелых УВ компонентов (3.5) с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9805$ (Рисунок 3.2) при диапазоне содержания в составе топлив н-парафинов 62 - 70 % масс., и содержании асфальтенов 0,5 % масс.

$$y = 0,06 \cdot x - 3,6611. \quad (3.5)$$

Следует отметить, что дополнительно выполнены лабораторные испытания, которые не входили в план экспериментов, а именно при содержании 71 % масс. парафинов нормального строения и получен следующий результат – 0,56 %, который показывает, что более высокие значения при увеличении доли н-парафинов не наблюдаются, так как происходит насыщение и максимальное осадкообразование.

Далее, аналогично выполнены следующие экспериментальные исследования при разных содержаниях асфальтенов (Таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 1 % масс. в топливной композиции

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. Вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
55,06	30,94	6,45	902,0	48,37	0,53	0,02
55,93	30,00	6,45	900,2	46,70	0,53	0,02
56,96	28,87	6,44	898,0	44,71	0,53	0,02
58,00	27,75	6,44	895,8	42,87	0,52	0,02
59,03	26,63	6,44	893,6	41,13	0,52	0,02
60,03	25,50	6,43	891,5	39,50	0,52	0,02
61,04	24,40	6,43	889,4	37,93	0,51	0,02
62,05	23,32	6,43	887,2	36,46	0,51	0,07
63,05	22,22	6,42	885,1	35,06	0,50	0,17
64,05	21,13	6,42	883,0	33,74	0,50	0,23
65,05	20,05	6,42	880,9	32,48	0,50	0,41

Продолжение таблицы 3.6

65,98	19,72	5,80	874,5	27,90	0,47	0,57
67,07	19,35	4,95	867,0	23,53	0,43	0,71
68,00	19,05	4,30	860,6	20,48	0,40	0,89
69,02	18,68	3,53	853,4	17,65	0,37	1,09
70,00	18,88	2,65	846,2	15,26	0,21	1,06

При содержании асфальтенов равной 1,0 % масс. в топливной смеси, по мере увеличении доли н-парафинов, осаждение наблюдается уже при 62 %, далее активность осадкообразования увеличивается и при 69-70 % наблюдаются максимальные значения (Таблица 3.6).

Получена зависимость влияния н-парафинов на образование осадков (3.6) при значении достоверности аппроксимации $R^2=0,9798$ (Рисунок 3.3)

$$y = 0,139 \cdot x - 8,5962. \quad (3.6)$$

Данная область характеризует активность осаждения асфальтенов и тяжелых компонентов топлив из-за потери стабильности дисперсионной системы, химическая реакция начинать протекать от 62 % н-алканов, и при 69 – 70 % достигает пиковых значений с последующим насыщением.

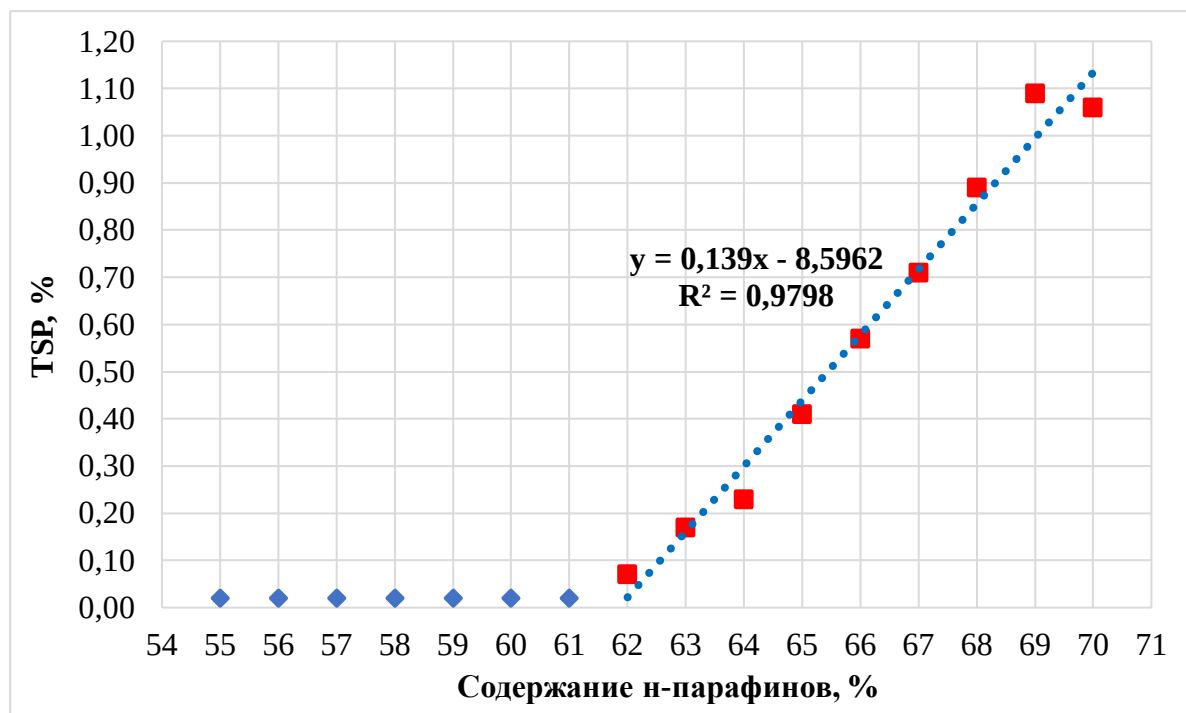


Рисунок 3.3 – Влияние н-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 1,0 % масс.

По результатам экспериментов (Таблица 3.7), при 62 % содержании алканов нормального типа в топливной смеси активность осаждения резко увеличивается, и при 68% достигает наибольших значений, далее количество осадка остается в таких же пределах (Рисунок 3.4).

Таблица 3.7 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 1,5 % масс. в топливной композиции

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. Вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
54,93	31,51	5,67	897,4	42,07	0,64	0,02
55,96	30,38	5,67	895,3	40,37	0,64	0,02
56,99	29,26	5,67	893,1	38,76	0,63	0,02
58,01	28,14	5,67	891,0	37,24	0,63	0,02
59,02	27,03	5,67	888,8	35,80	0,63	0,02
60,03	25,92	5,66	886,7	34,44	0,62	0,02
61,04	24,82	5,66	884,6	33,14	0,62	0,04
62,05	23,73	5,66	882,5	31,90	0,62	0,09
63,05	22,64	5,66	880,4	30,75	0,61	0,22
64,04	21,56	5,66	878,3	29,64	0,61	0,35
65,03	20,48	5,66	876,2	28,58	0,60	0,62
66,01	19,40	5,65	874,2	27,58	0,60	1,01
66,92	19,07	5,00	867,9	23,92	0,58	1,19
68,00	18,75	4,14	859,9	20,13	0,49	1,59
68,92	18,54	3,31	852,3	17,22	0,35	1,56
70,00	18,28	2,33	843,3	14,45	0,18	1,54

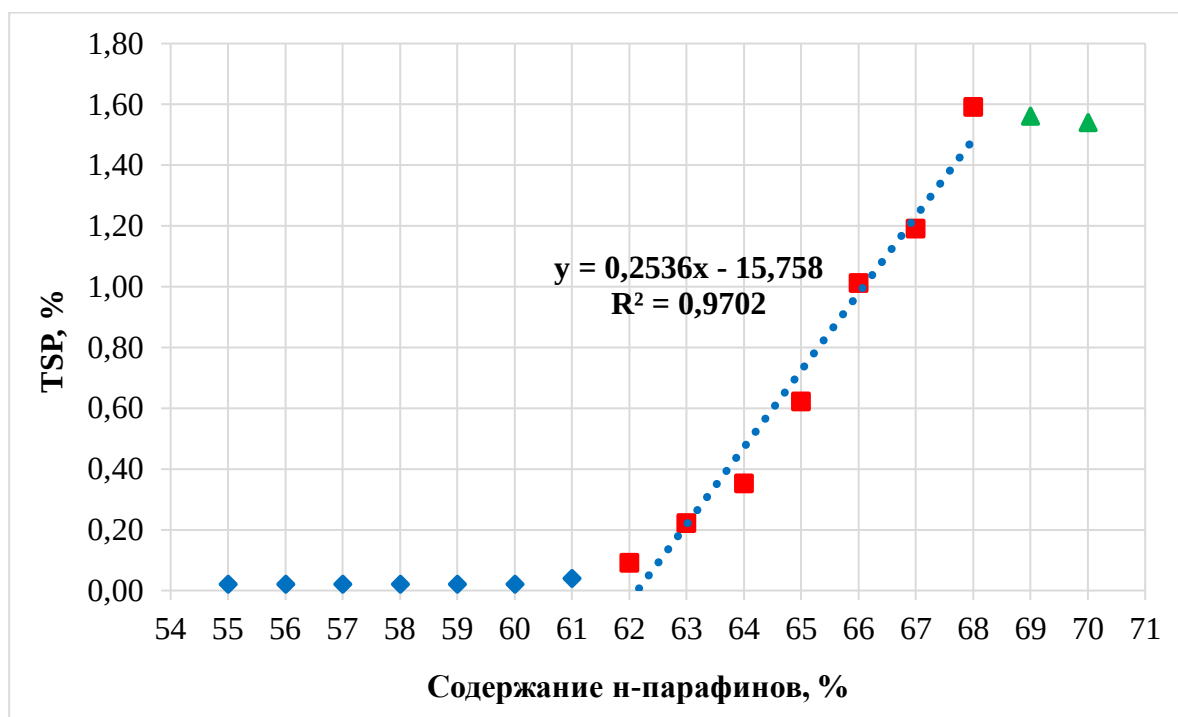


Рисунок 3.4 – Влияние н-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 1,5 % масс.

Зависимость (3.7), при $R^2 = 0,9702$, имеет следующий вид

$$y = 0,2536 \cdot x - 15,758. \quad (3.7)$$

Зависимости описываются линейной функцией при высоких (более 0,95 %) значениях величины достоверности аппроксимации R^2 .

При 2% содержании асфальтенов и 62 % н-алканов значение количества осадка TSP резко возрастает (Рисунок 3.5) и при концентрации от 67 % и выше достигает своих максимальных значений (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 2 % масс. в топливной композиции.

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. Вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
54,92	28,97	7,72	911,5	63,80	0,88	0,02
55,95	27,83	7,72	909,3	60,90	0,88	0,02
57,00	26,70	7,71	907,1	58,10	0,88	0,02
58,02	25,57	7,70	904,9	55,50	0,87	0,02
59,05	24,50	7,70	902,7	53,10	0,87	0,03
60,05	23,33	7,69	900,5	50,80	0,86	0,04
61,00	22,20	7,68	898,3	48,60	0,86	0,08
61,96	21,30	7,68	896,5	46,90	0,85	0,17
63,09	20,00	7,67	894,0	44,60	0,85	0,47
64,00	19,74	7,08	888,4	38,64	0,82	0,69
65,07	19,37	6,27	880,6	31,95	0,78	0,98
66,00	19,10	5,58	874,0	27,40	0,74	1,52
66,93	18,80	4,75	866,5	23,10	0,61	2,10
68,03	18,57	3,77	857,5	19,10	0,42	2,15
69,07	18,31	2,81	848,6	16,00	0,24	2,17
70,00	18,11	2,00	841,2	13,90	0,09	2,10

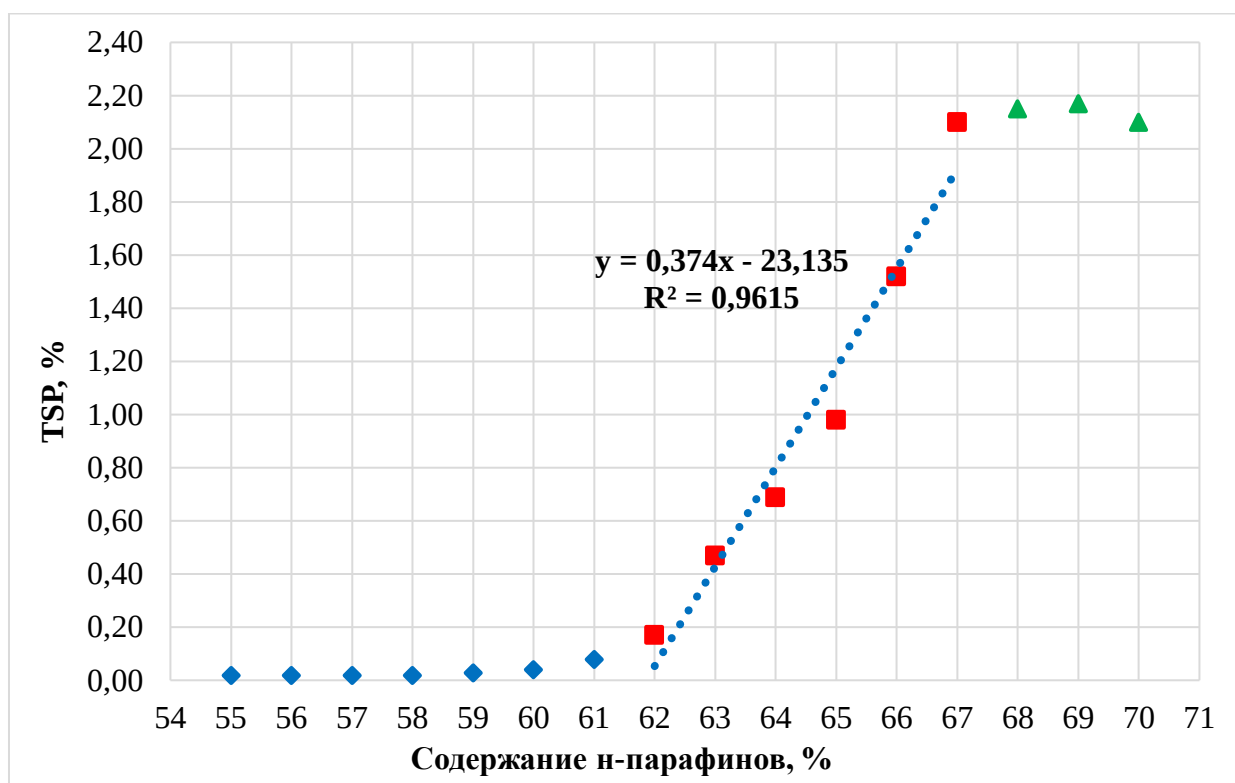


Рисунок 3.5 – Влияние н-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 2 % масс.

Аппроксимированная функция (3.8) при величине достоверности $R^2 = 0,9615$ имеет следующий вид

$$y = 0,374 \cdot x - 23,135. \quad (3.8)$$

По результатам проведенных испытаний наблюдается определенная тенденция, а именно при увеличении доли асфальтенов требуется меньшая концентрация н-парафинов в топливной дисперсной системе для проявления несовместимости и процесса осадкообразования.

Оговоренная ранее тенденция аналогично подтверждается и при концентрации асфальтенов равной 2,5 % (Рисунок 3.6), где увеличение значения TSP происходит при 60% содержании парафинов нормального типа (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 2,5 % масс. в топливной композиции

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. Вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
54,94	28,40	7,86	912,7	65,86	1,02	0,02
56,00	27,26	7,86	910,4	62,80	1,01	0,02
57,04	26,13	7,85	908,2	59,92	1,01	0,02

Продолжение таблицы 3.9

58,07	25,00	7,84	906,0	57,21	1,00	0,02
58,95	24,07	7,84	904,1	55,08	1,00	0,02
59,97	22,95	7,83	901,9	52,66	1,00	0,06
61,00	21,84	7,82	899,8	50,40	0,99	0,12
62,02	20,73	7,81	897,6	48,23	0,99	0,32
62,90	19,81	7,80	895,8	46,53	0,98	0,62
63,97	19,41	7,00	888,1	38,24	0,96	1,10
64,90	19,10	6,40	882,5	33,20	0,92	1,73
65,90	18,90	5,39	873,1	26,75	0,74	2,48
67,00	18,64	4,39	864,0	21,90	0,57	2,52
68,06	18,38	3,41	855,0	18,14	0,40	2,65
69,10	18,12	2,45	846,3	15,25	0,23	2,66
70,10	17,90	1,51	837,7	12,96	0,07	2,55

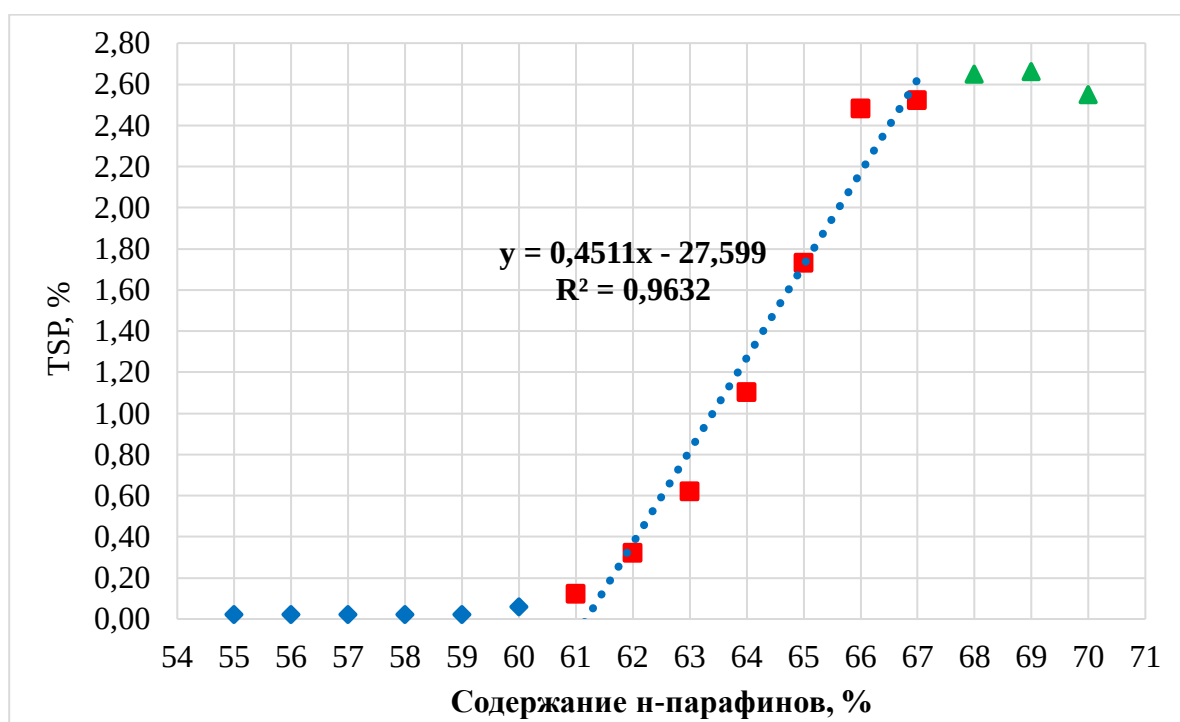


Рисунок 3.6 – Влияние н-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 2,5 % масс.

Функция при $R^2 = 0,9632$ имеет следующий вид (3.9)

$$y = 0,4511 \cdot x - 27,599. \quad (3.9)$$

Также экспериментальные данные показывают, что после достижения максимальных значений осадка их значения остаются на том же уровне. Это объясняется тем, что при достижении критической концентрации н-парафинов происходит полное осаждение асфальтенов и наблюдается так называемое «насыщение».

В данной серии экспериментов (Таблица 3.10) проявление несовместимости начинается при 60% содержания алканов нормального строения и максимальные значения наблюдаются от 65 – 66 % (Рисунок 3.7).

Таблица 3.10 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 3 % масс. в топливной композиции

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. Вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
54,95	27,80	8,03	914,2	68,70	1,18	0,02
56,00	26,70	8,02	911,9	65,40	1,17	0,02
57,05	25,52	8,01	909,7	62,40	1,17	0,02
58,07	24,40	8,01	907,4	59,50	1,16	0,02
59,08	23,30	8,00	905,2	56,90	1,16	0,05
60,00	22,34	7,99	903,4	54,73	1,15	0,12
61,00	21,23	7,99	901,2	52,33	1,15	0,33
61,91	20,31	7,98	899,4	50,43	1,14	0,67
63,05	19,42	7,61	894,4	44,65	1,11	1,35
63,90	19,30	7,23	890,7	40,60	1,07	2,22
65,00	18,91	5,87	878,6	30,26	0,82	3,08
66,09	18,67	4,87	869,3	24,51	0,63	3,18
67,02	18,45	4,02	861,5	20,72	0,47	3,28
67,94	18,24	3,19	853,9	17,70	0,32	3,27
68,90	18,05	2,40	846,4	15,25	0,16	3,23
70,00	17,90	1,52	837,7	130	0,05	3,17

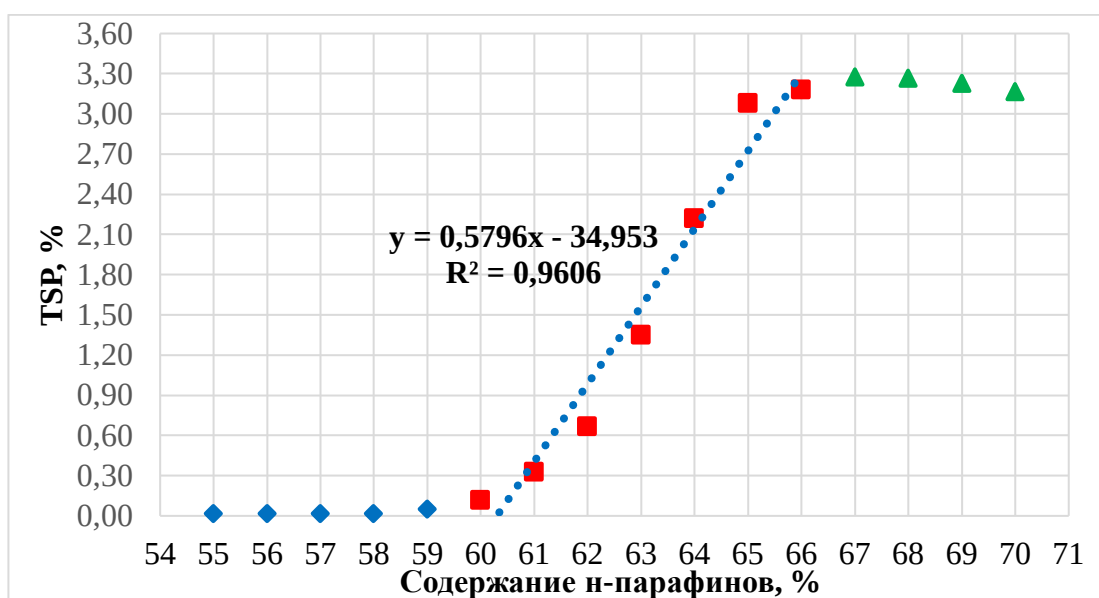


Рисунок 3.7 – Влияние н-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 3,0 % масс.

Получена зависимость (3.10) с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,9606$.
Линейная функция представлена ниже

$$y = 0,5796 \cdot x - 34,953. \quad (3.10)$$

Выполненные серии экспериментов показывают, что при увеличении содержания асфальтенов, «насыщение» и максимальное осадкообразование происходит при меньших значениях содержания н-алканов в топливной смеси.

При содержании 3,5 % асфальтенов в топливной системе активное осаждение осадка начинается при 59 % концентрации алканов нормального типа (Рисунок 3.8), а наибольшие значения TSP от 64 % масс. и выше (Таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Групповой состав, основные показатели качества и значения осадкообразования TSP при содержании асфальтенов 3,5 % масс. в топливной композиции

Н-Парафины, %	Изо-парафины, %	Ароматические УВ, %	Плотность ρ_{15} , кг/м ³	Кинем. Вязкость ν_{50} , мм ² /с	Сера, %	Осадок TSP, %
55,00	26,98	8,41	916,8	74,60	1,32	0,02
56,07	25,84	8,40	914,6	71,00	1,32	0,02
56,94	24,90	8,39	912,7	68,17	1,31	0,02
58,00	23,76	8,38	910,5	64,96	1,30	0,11
59,09	22,47	8,44	908,6	62,71	1,31	0,21
60,06	21,36	8,47	906,8	60,50	1,31	0,39
60,90	20,43	8,50	905,2	58,71	1,32	0,85
61,85	19,50	8,42	902,7	55,43	1,30	1,54
62,91	19,23	7,42	893,6	43,65	1,12	2,49
63,90	19,00	6,53	885,4	35,55	0,97	3,50
65,00	18,74	5,50	876,0	28,50	0,79	3,72
65,97	18,52	4,64	868,1	23,84	0,64	3,68
67,05	18,27	3,65	859,1	19,65	0,47	3,70
68,08	18,02	2,71	850,5	16,50	0,31	3,60
69,00	17,81	1,88	842,8	14,22	0,16	3,58
69,82	17,80	1,50	838,4	13,10	0,08	3,61

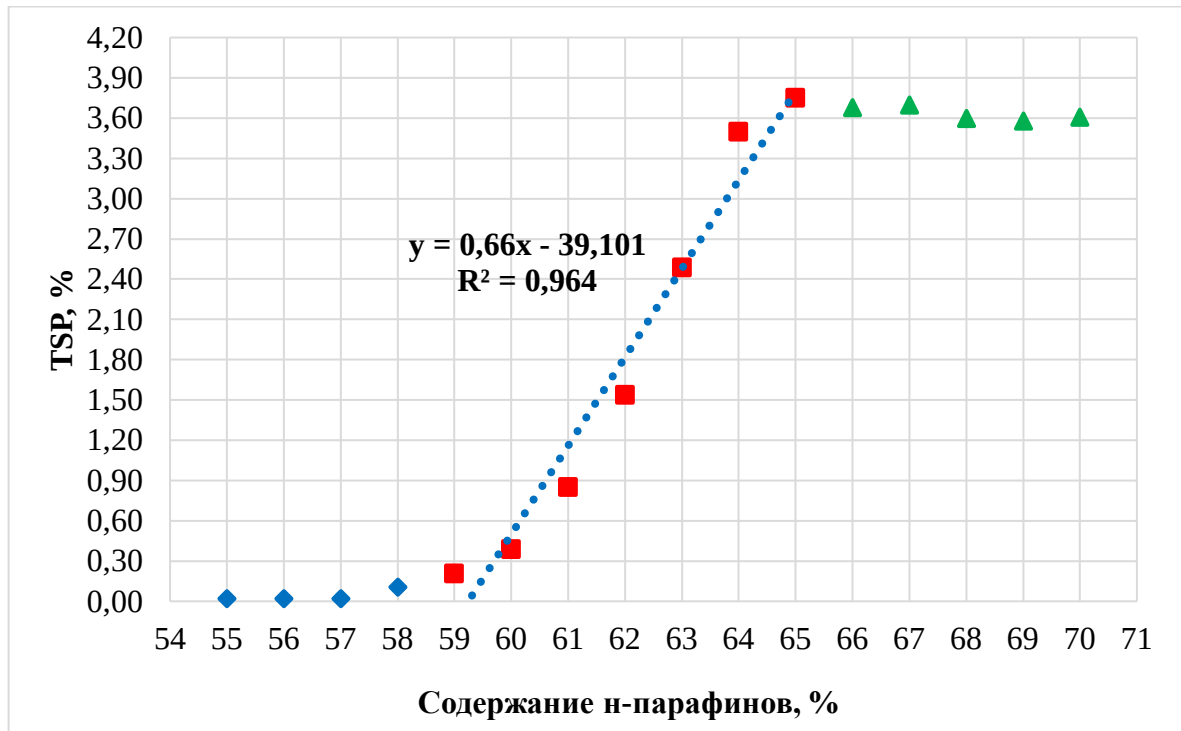


Рисунок 3.8 – Влияние n-парафинов на проявление несовместимости при содержании асфальтенов 3,5 % масс.

Для данной серии испытаний получена следующая функция (3.11) при $R^2 = 0,964$

$$y = 0,66x - 39,101. \quad (3.11)$$

В рамках планирования эксперимента выполнены 7 серий однофакторных экспериментов, благодаря разработанному лабораторному способу определения совместимости и стабильности топливных компонентов, по результатам выполненных исследований получены зависимости влияния n-парафинов на активность осадкообразования в топливных смесях при 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3% и 3,5% содержании асфальтенов. Трехмерная визуализация полученных результатов исследований представлена ниже (Рисунок 3.9).

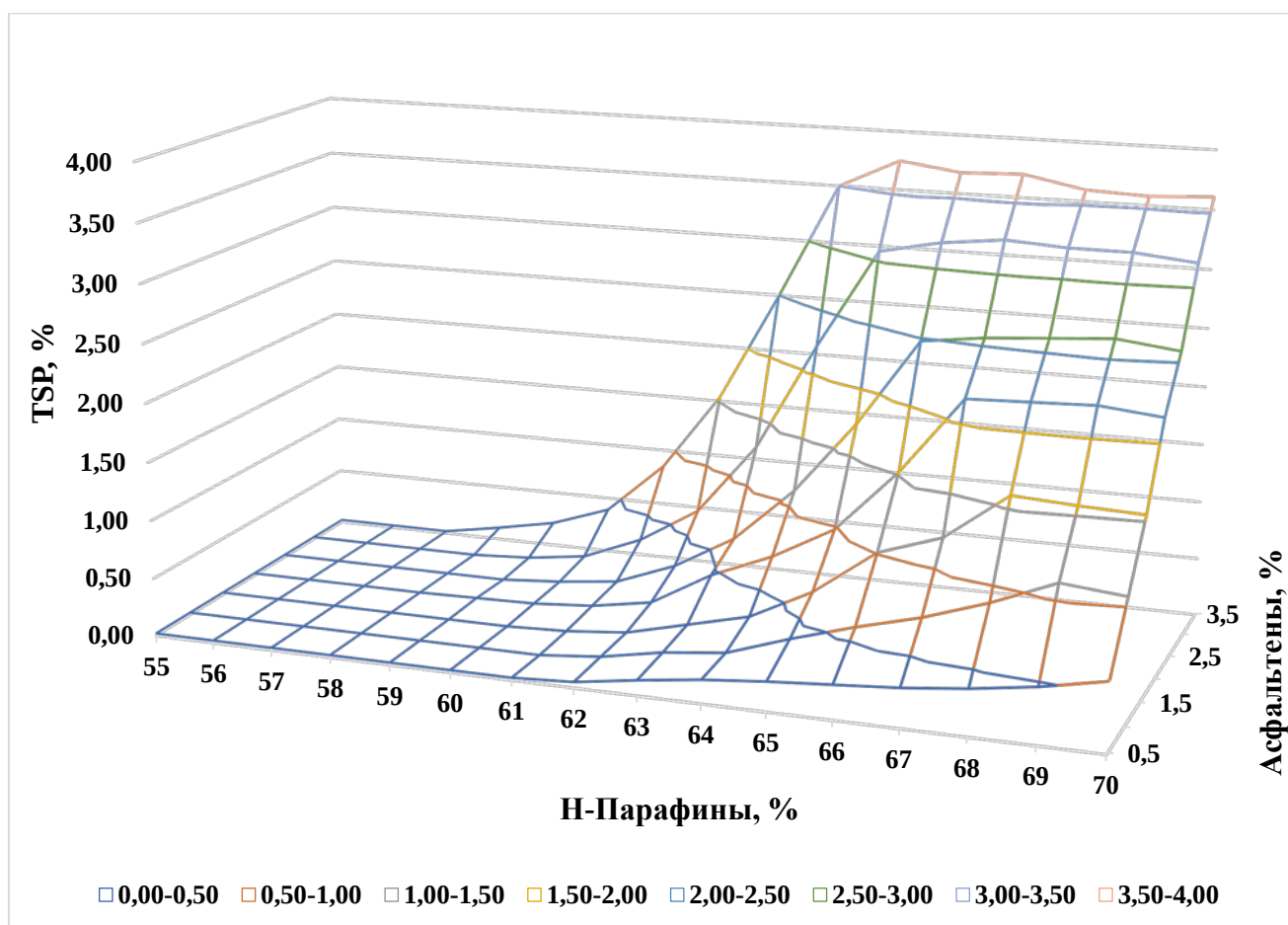


Рисунок 3.9 – Трехмерная визуализация модели полученных экспериментальных данных влияния н-парафинов и асфальтенов на проявление несовместимости

Численная интерпретация данной трехмерной модели влияния асфальтенов и н-парафинов на образования осадка представлена ниже, в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Показатели влияния н-парафинов и асфальтенов на осадкообразование

Асфальтены, % Н-парафины, %	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

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 н-парафинов и асфальтенах в рассматриваемых диапазонах.

Также, стоит отметить коррелирование максимального значения осадка TSP с содержанием асфальтенов, с их не значительным превышением порядка 10 % (Таблица 3.12). 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 (Таблица 3.13), 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.

Таблица 3.13 – Корреляционно-регрессионный анализ максимальных значений TSP и содержания асфальтенов

Множественный R	0,999471
R-квадрат	0,998943
Нормированный R-квадрат	0,998731
Стандартная ошибка	0,038477
Значимость F	1,24E-08
t-критерий Стьюдента	68,7256

3.4 Разработка номограммы и программ для расчета активности осадкообразования

Для получения универсального инструмента, который позволит определить проявление несовместимости компонентов топливной смеси при разных значениях н-алканов (55 – 70 % масс.) и асфальтенов (0,5 – 3,5 % масс.) в рассматриваемых диапазонах разработана номограмма, на основе экспериментальных данных (Рисунок 3.10).

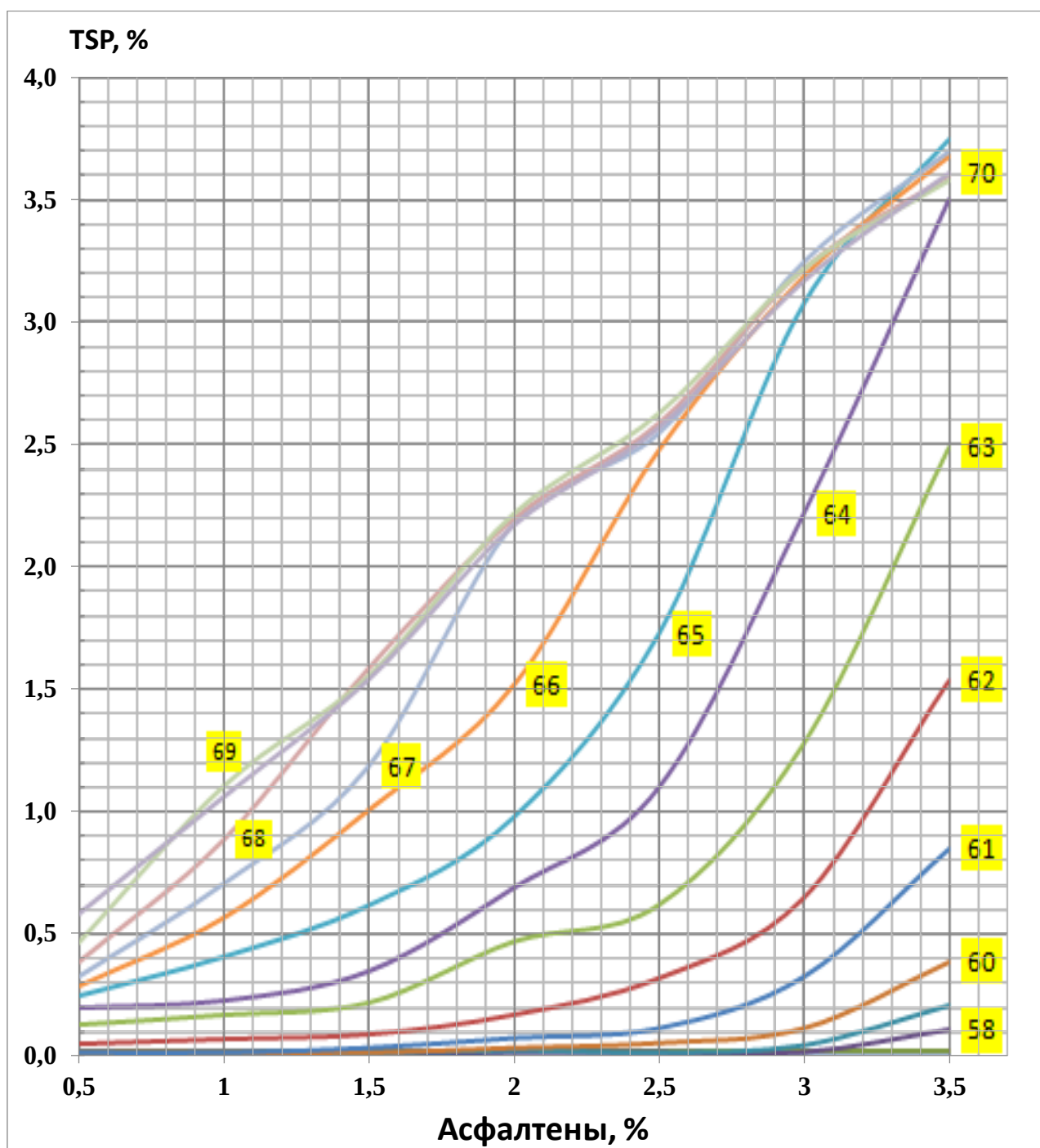


Рисунок 3.10 – Номограмма влияния асфальтенов и н-парафинов на активность образования осадков

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

Также в программном комплексе MS Excel, благодаря нахождению функции двух переменных методом аппроксимации, на основе полученных данных разработана

программа расчета, которая в удобном формате позволит получить результат при определенных приграничных условиях. Интерфейс программы показан ниже (Рисунок 3.11).

Z _i (TSP)	X _i (H-П)	Y _i (Ac)	Z _i (TSP)	X _i (H-П)	Y _i (Ac)	Z _i (TSP)	X _i (H-П)	Y _i (Ac)	Коэффициенты полиномов	
0,02	55	0,5	0,02	55	2	0,02	55	3	c5	1,37979E-05
0,02	56	0,5	0,02	56	2	0,02	56	3	c4	-0,004317372
0,02	57	0,5	0,02	57	2	0,02	57	3	c3	0,539342924
0,02	58	0,5	0,02	58	2	0,11	58	3	c2	-33,62096604
0,02	59	0,5	0,03	59	2	0,21	59	3	c1	1045,7328
0,02	60	0,5	0,04	60	2	0,39	60	3	b	-12982,6768
0,02	61	0,5	0,08	61	2	0,85	61	3	c5	-1,45769E-05
0,05	62	0,5	0,17	62	2	1,54	62	3	c4	0,004398865
0,13	63	0,5	0,47	63	2	2,49	63	3	c3	-0,529466689
0,20	64	0,5	0,69	64	2	3,50	64	3	c2	31,78137117
0,25	65	0,5	0,98	65	2	3,75	65	3	c1	-951,552874
0,29	66	0,5	1,52	66	2	3,68	66	3	b	11370,75688
0,33	67	0,5	2,10	67	2	3,70	67	3	c5	-3,45568E-05
0,39	68	0,5	2,15	68	2	3,60	68	3	c4	0,010430212
0,47	69	0,5	2,17	69	2	3,58	69	3	c3	-1,256033158
0,58	70	0,5	2,10	70	2	3,61	70	3	c2	75,44725714
									c1	-2260,92773
									b	27044,56899
									c5	-3,06224E-05
									c4	0,009024941
									c3	-1,059728953
									c2	61,9821813
									c1	-1805,977248
									b	20972,96536
									c5	2,98037E-05
									c4	-0,009957629
									c3	1,319732501
									c2	-86,78297763
									c1	2833,041401
									b	-36750,52777
									c5	0,000146766
									c4	-0,046307429
									c3	5,827974544
									c2	-365,6999217
									c1	11441,28875
									b	-142781,124
									c5	0,000212714
									c4	-0,066321024
									c3	8,249833221
									c2	-511,7808236
									c1	15833,44955
									b	-195445,7637

f(x)	
Y=0,5	0,579965
Y=1,0	1,076398
Y=1,5	1,51508
Y=2,0	2,041745
Y=2,5	2,477701
Y=3,0	3,1377
Y=3,5	3,666776

Y	Z(X)
0,5	0,5800
1	1,0764
1,5	1,5151
2	2,0417
2,5	2,4777
3	3,1377
3,5	3,6668

c5	-0,04604
c4	0,42916
c3	-1,44349
c2	2,170705
c1	-0,48258
b	0,435774

Ввод значений

X= 62,8

Y= 2,77

Z(X, Y)= 1,0202

Рисунок 3.11 - Нахождение функции двух переменных методом аппроксимации.

Для определения неизвестной функции двух переменных $Z = f(X, Y)$ необходимо по данным представленным в виде таблицы построить графики для известных значений Y, после построить наиболее точную линию тренда (полиномиальная в 5 степени, с величиной достоверности аппроксимации выше $R^2=0,99$). Следующим шагом является определение коэффициентов полинома и составление уравнения $Z = f(X)$ для каждой

кривой, далее составляется функция $Z = f(X, Y)$ и определение коэффициентов полинома для функции двух переменных, тем самым вводя любые значения n -парафинов (X) в пределах от 55 до 70 и асфальтенов (Y) от 0,5 до 3,5 в ячейки ввода значений, становится возможным определение значений TSP.

Также на основе метода k -ближайших соседей (K-nearest neighbor) разработана программа для расчета показателя осадка TSP в топливной смеси по данным содержания n -парафинов и асфальтенов в соответствующих пределах согласно исследованиям на языке программирования Python (Рисунок 3.12).

Method K-nearest neighbors:

```

In [6]: import pandas as pd
        from sklearn.neighbors import KNeighborsRegressor
        from sklearn.preprocessing import StandardScaler
        from sklearn.metrics import r2_score

In [7]: df = pd.read_csv('data.csv', sep=';')
        x = df[['x', 'y']]
        z = df['z']

Method K-nearest neighbors:

In [8]: # С нормализацией no StandardScaler
        scaler = StandardScaler()
        X_sc = scaler.fit_transform(x)
        model_knn = KNeighborsRegressor(n_neighbors=4)
        model_knn.fit(X_sc, z)
        z_pred = model_knn.predict(X_sc)
        r2_score(z, z_pred)

Out[8]: 0.9846084259800075

Новые значения x и y подставляйте сюда:

In [9]: x_new = 3.342
        y_new = 68.773
        new = scaler.transform([[x_new, y_new]])
        model_knn.predict(new)

Out[9]: array([3.505])

In [5]: df['z_pred'] = z_pred

In [48]: df.to_csv('z_pred.csv', sep=';', decimal=',')
  
```

Рисунок 3.12 – Программа расчета активности осадкообразования на основе метода K -ближайших соседей

Для повышения точности выполнена нормализация и взяты 4 ближайшие известные значения, т.е. $k=4$. Сущность метода – классификация объектов, которым принадлежит большее количество ближайших соседей в многомерном пространстве

признаков, сравнивающиеся с классифицируемым объектов, данный метод применяется в технологиях Data Mining. Математически, этот метод основан на измерении минимального расстояния от центра группы до каждого наблюдения, для этого определяется длины вектора (3.12):

$$a_i = \sqrt{(a_x - b_x)^2 + (a_y - b_y)^2}. \quad (3.12)$$

После определения длины каждого вектора и зная численные данные, задавая любые значения x (н-парафинов) и y (асфальтенов) интерполируя на основе известных данных «соседей» определяются требуемые значения z (содержание осадка TSP), данная модель имеет высокий уровень достоверности аппроксимации $R^2=0,985$.

3.5 Выводы к главе 3

1. Экспериментальным путем получены зависимости влияния н-парафинов в диапазоне от 55 до 70 % масс. в составе топливной смеси на осадкообразование при содержании асфальтенов от 0,5 до 3,5 % масс. с шагом 0,5 % масс. выполнен корреляционно-регрессионный анализ полученных данных.

2. При содержании н-парафинов менее 57 % масс. в топливной композиции проявление несовместимости не наблюдается;

3. При увеличении доли асфальтенов с 0,5 до 3,5 % масс., процесс осадкообразования наблюдается при меньших значениях н-парафинов в составе топлив, а именно от 62 до 58 % масс.;

4. При увеличении доли асфальтенов с 0,5 до 3,5 % масс., максимальные значения содержания осадка TSP наблюдаются при меньших значениях н-парафинов в составе топлив, а именно от 70 до 64 % масс.;

5. Определено, что после достижения максимальных значений осадкообразования, при дальнейшем увеличении н-парафинов в составе происходит «насыщение» и значения TSP остается на одном уровне с учетом погрешности измерений;

6. Зафиксировано, что максимальные значения осадка TSP коррелируют с содержанием асфальтенов и не значительно их превышают в пределах 10 %.

7. Разработана номограмма зависимости образования осадка, вызванного потерей стабильности 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.

8. Разработана программа расчета содержания осадка в программном комплексе MS Excel благодаря нахождению функции двух переменных методом аппроксимации.

9. Разработана программа расчета содержания осадка на языке программирования Python на основе метода k-ближайших соседей (K-nearest neighbor).

ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРФОЛОГИИ, ГРУППОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОСАДКОВ СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ

Для более подробного изучения и понимания механизма процесса осадкообразования вызванная проявлением несовместимости, необходимо определить состав и морфологию осадка, образованного в результате проявления несовместимости. Для получения осадка выполнены лабораторные испытания по разработанному способу определения совместимости, смешаны пробы № 1 и № 3 в соотношении 1 к 1, выдержаны в течении 24 часов при 100 °С, затем профильтрованы и просушены (Рисунок 4.1).

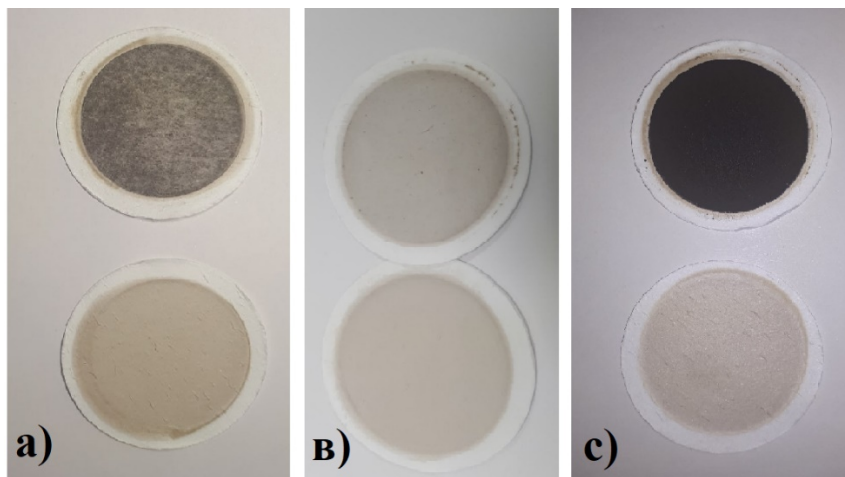


Рисунок 4.1 - Фильтры после фильтрации и определения содержания общего осадка: а) проба №1; в) проба №2; с) смесь проб №1 и №2.

По результатам опытов видно, что пробы топлив № 1 и 3 с низким количеством общего осадка, однако при смешении возрастает активность осадкообразования. После просушки фильтров, осуществлен сбор в несколько этапов образцов полученного осадка в необходимом количестве.

4.1 Определение группового состава углеводородов в общем осадке остаточных топлив

Для определения качественного и количественного группового состава углеводородов, входящих в состав осадка топлив, выполнены исследования методом газовой хромато-масс-спектрометрии на GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu с температурой кипения в смеси до 300 °С. Для этого был приготовлен 10% раствор осадка в толуоле. Условия съёмки: газовый хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010 Ultra, газ носитель – гелий, колонка HP-5MS 30 м-0,25 мм-0,25 мкм, начальная температура 100 °С (выдержка 10 минут), конечная температура 280 °С (выдержка 15 минут), скорость нагрева 5 °С/мин; температура инжектора 280°С, объем вводимой пробы 1 мкл, без деления потока, скорость потока газа носителя по колонке 1 мл/мин, съёмка на масс-детекторе в режиме сканирования от $m/z = 20$ до $m/z = 600$. Идентификацию соединений производили по библиотеке масс-спектров NISTMS 2011 с учетом индексов удержания, рассчитанным по нормальным парафинам (Рисунок 4.2). Обработка хроматограмм по общему

ионному току (TIC) и с нормировкой по площадям проводили в стандартной программной оболочке GSMS-solution (Shimadzu) [66].

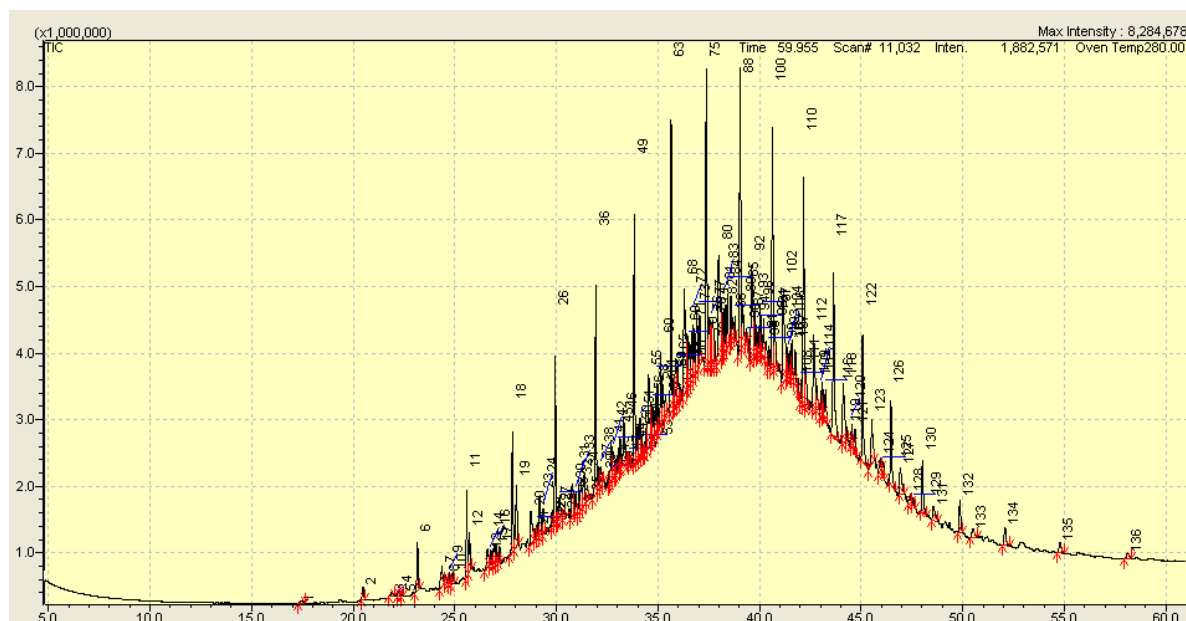


Рисунок 4.2 - Хроматограмма осадка топлив, растворённого в толуоле (массовая концентрация 1%).

По результатам газовой хромато-масс-спектрометрии HI-TS фракции, полученной из остаточного топлива, был установлен структурно-групповой состав, представленный в таблице 4.1. Кроме этого, исходя из характера полученной хроматограммы на рис. 3 (неразделенный пик в виде гауссиана), можно говорить о наличии сложной смеси высокомолекулярных соединений, выкипающих до 300 °С, которая попала в колонку, но не была учтена при расчете углеводородного состава.

Таблица 4.1 – Групповой состав осадка топлив

Групповой состав	Содержание, % масс.
Н-Парафины	39,01
Ароматические УВ	15,63
Изопарафины	15,29
Нафтенy	3,01
Не идентифицированные	28,16

По результатам, показанным в таблице, видно, что содержание алканов нормального типа составляет значительную часть состава осадка – 39 %. Также можно предположить, что неидентифицированная часть относится к асфальтенам и смолам.

4.2 Определение неорганических микропримесей в осадке остаточных топлив

Электронно-микроскопическое изображение частиц осадка получали во вторичных электронах в режиме сканирования Resolutions помощью прибора Tescan Vega 3 LMH методом сканирующей электронной микроскопии [66, 128]. Производилось сканирование осадка на верхнем фильтре (Рисунок 4.3), полученного после термического старения, фильтрации и сушки.



Рисунок 4.3 – Верхний фильтр после термического старения и фильтрации смеси остаточных топлив

Осуществлялась обработка спектров по всем элементам, пиков не пропущено, количество итераций 3. Определения элементов осуществлялась на основе эталонов. Результаты исследований представлены в виде СЭМ-изображений (Рисунок 4.4).

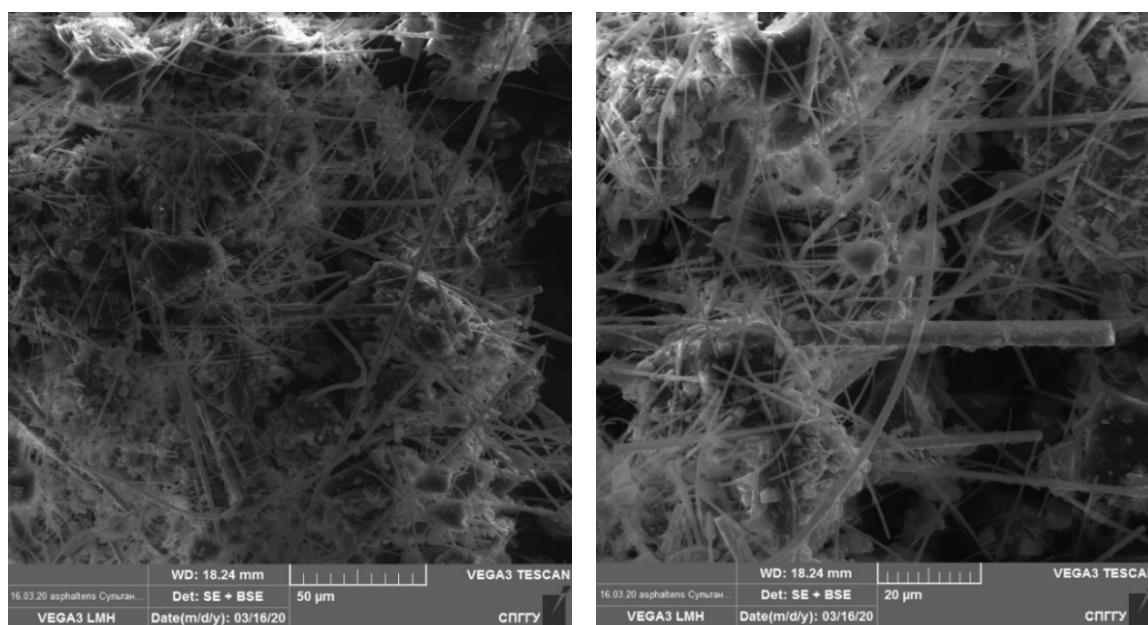


Рисунок 4.4 – Электронное изображение фильтра с частицами осадка

Обработка спектров осуществлялась по всем элементам, пиков не пропущено, количество итераций 3. Определения элементов осуществлялась на основе эталонов, представленных в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Эталонные для определения неорганических веществ

Элементы	Эталонные
Натрий (<i>Na</i>)	минерал чкаловит ($Na_2BeSi_2O_6$)
Алюминий (<i>Al</i>)	оксид алюминия (Al_2O_3)
Кремний (<i>Si</i>)	кремний (<i>Siwoll</i>)
Сера (<i>S</i>)	пирит стандартный (FeS_2)
Калий (<i>K</i>)	минерал ортоклаз ($K(AlSi_3O_8)$)
Железо (<i>Fe</i>)	железо (<i>Fe</i>)
Цинк (<i>Zn</i>)	цинк (<i>Zn</i>)
Барий (<i>Ba</i>)	фторид бария (BaF_2)
Магний (<i>Mg</i>)	оксид магния (MgO)
Кальций (<i>Ca</i>)	Кальций (<i>Ca</i>)

Получены данные по элементарному составу самого фильтра (Рисунки 4.5, 4.6). Это позволяет исключить возможные ошибки при определении состава осадка, что позволит получить достоверные результаты.

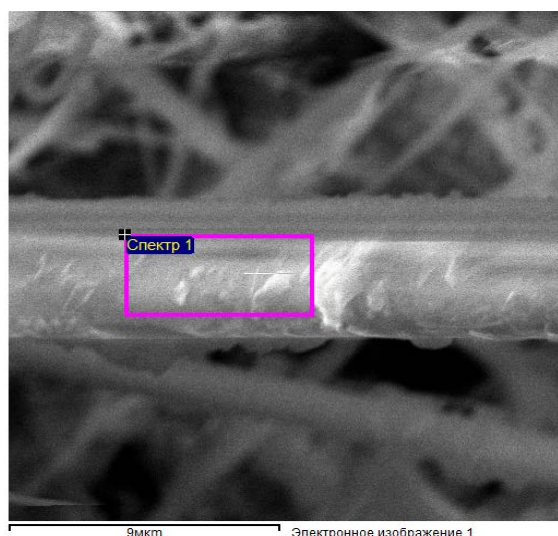


Рисунок 4.5 – Электронное изображение нити фильтра

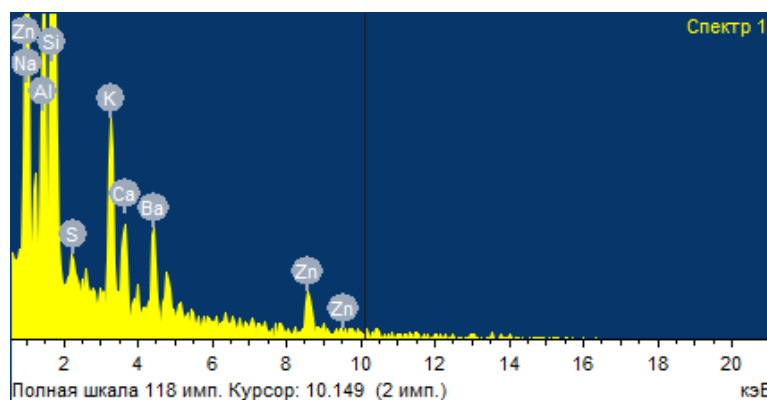


Рисунок 4.6 – Спектр элементов нити фильтра

Таблица 4.3 – Элементарный состав нити фильтра

Элемент	Весовой %	Атомный%
Na K	16,55	21,80
Al K	6,86	7,70
Si K	56,98	61,44
S K	0,00	0,00
K K	4,33	3,35
Ca K	1,98	1,49
Zn K	5,28	2,45
Ba L	8,02	1,77
Итого:	100,00	100,00

По результатам Таблицы 4.3 видно, что фильтр в основном состоит из кремния и натрия, также в фильтре присутствуют такие элементы как барий, алюминий, цинк, калий и кальций. В спектре также определены следы серы, однако данный элемент не входит в состав фильтра и перешел из осадка остаточных топлив.

По полученным результатам состава видно, что больше половины неорганических веществ составляет кремний, также большое количество серы, цинка, магния и натрия, также присутствуют следы калия. В сравнении с составом фильтра можно сделать вывод, что в осадке значительную долю занимает сера, а также присутствует цинк и магний, так как количество цинка превышает тех значений, которые наблюдались в нити фильтра. Магния в предыдущих определениях не наблюдалось. Для получения более точных результатов была проведена дополнительная серия определений.

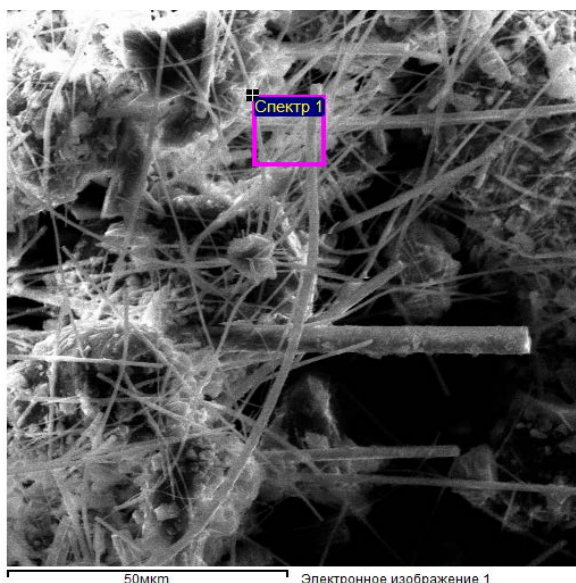


Рисунок 4.7 – Электронное изображение осадка в промежутке между волокнами фильтра

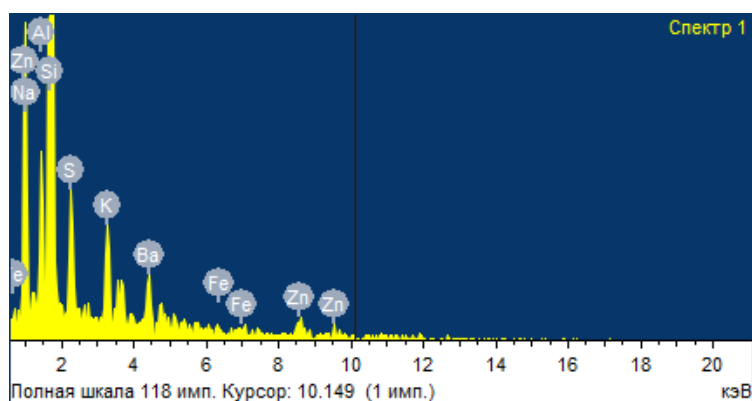


Рисунок 4.8 – Спектр элементов осадка в промежутке между волокнами фильтра

Дополнительные определения (Рисунок 4.7, 4.8) после обработки данных с учетом состава фильтра показали, что в осадке основное количество неорганических соединений это сера, также в минимальных количествах присутствуют металлы, такие как цинк, магний и железо (Таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Элементарный состав осадка в промежутке между волокнами фильтра

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
Na K	12,19	17,01
Al K	6,22	7,40
Si K	50,10	57,25
S K	6,70	6,71
K K	6,71	5,51
Fe K	0,00	0,00
Zn K	7,38	3,63
Ba L	10,69	2,50
Итого:	100,00	100,00

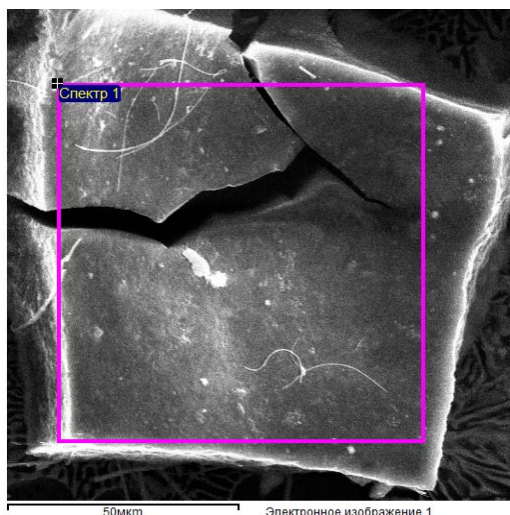


Рисунок 4.9 – Электронное изображение углеродного материала

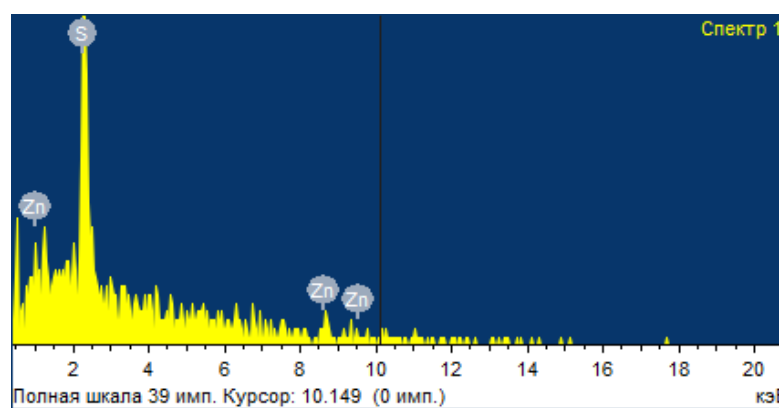


Рисунок 4.10 – Спектр элементов углеродного материала

При определении состава осадка зафиксировано (Рисунок 4.9, 4.10), что он состоит из углерода, а 100% неорганических примесей — это сера, также наблюдаются следы цинка, возможно данный элемент не является частью топливного осадка, а является компонентом нити фильтра (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Элементарный состав углеродного материала

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
S K	100,00	100,00
Zn K	0,00	0,00
Итого:	100,00	100,00

Однако, метод сканирующей электронной микроскопии может определить только неорганические вещества и их соотношение, Для определения количества неорганических веществ в общем составе исследуемого осадка применен метод рентгеновского энергодисперсионного анализа серы, с помощью аппарата Спектроскан S, образец осадка был растворен в толуоле в соотношении 1:10, после чего определено содержание серы

смеси и выполнен расчет, в результате содержание серы в осадке топлив составляет 2,61 % масс.

4.3 Определение содержания углерода, водорода, азота и кислорода в составе полученного осадка

Для определения содержания общего и неорганического углерода применялся прибор Shimadzu TOC-V с приставкой для анализа твердых образцов SSM 5000A. Определено что неорганический углерод отсутствует в осадке, а содержание органического углерода составляет 83,5 %.

Для определения содержания углерода, азота и водорода применялся элементный анализатор LECO CHN-628 (Рисунок 4.11).

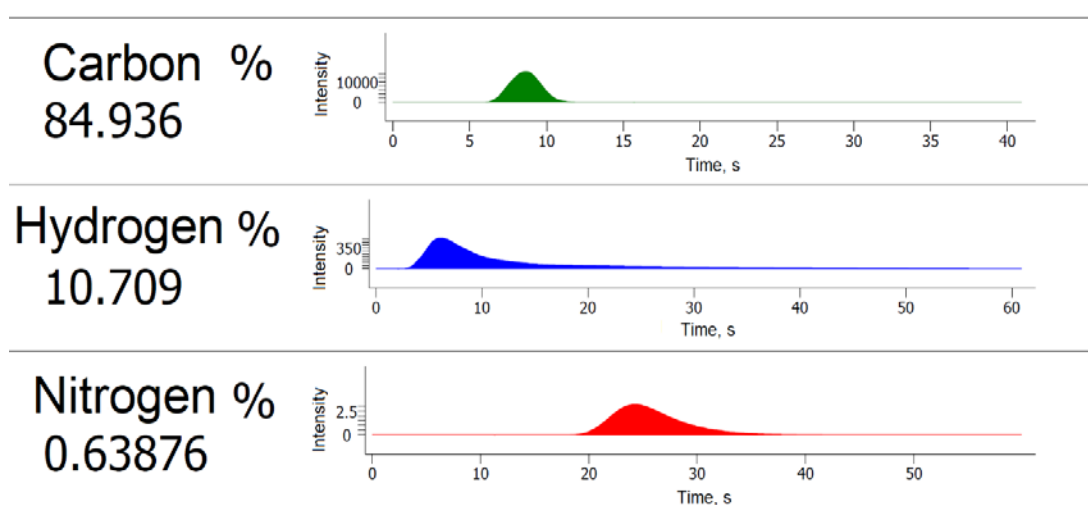


Рисунок 4.11 - Определения содержания общего углерода, водорода и азота на анализаторе LECOCHN-628.

Определены значения зольности осадков топлив по ГОСТ 1461. Содержание кислорода в полученном осадке рассчитано по ИСО 17247:2013. Результаты лабораторных измерений и расчетов элементного состава осадка представлены ниже (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 -Химический состав осадка смеси остаточных топлив

Состав	Содержание, %
Органический углерод	84,936
Водород	10,709
Азот	0,639
Сера	2,610
Кислород	1,076
Зольность	0,03

Стоит отметить, что содержание общего углерода, полученное на элементном анализаторе LECO CHN 628 ($84,94 \pm 1,0$ %), выше, чем полученное на Shimadzu TOC-V ($83,50 \pm 1,0$ %). Возможно, это связано с тем, что у последнего температура в

окислительной камере выше, поэтому в последнем случае не происходит полного окисления углерода, и значения получаются заниженными. В итоге результаты определения углерода по двум методам близки по значениям и позволяют определить с высокой точностью количество углерода в общем осадке остаточных топлив.

По результатам рентгено-флуоресцентного анализа установлено, что неорганическая часть осадка топлив (2,61%) представлена производными серы.

Для получения дополнительной информации о структурно-групповом составе осадка топлив, он был изучен методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1.

Полученный ИК-спектр раствора осадка топлив в четырёххлористом углероде представлен на рисунке 4.12.

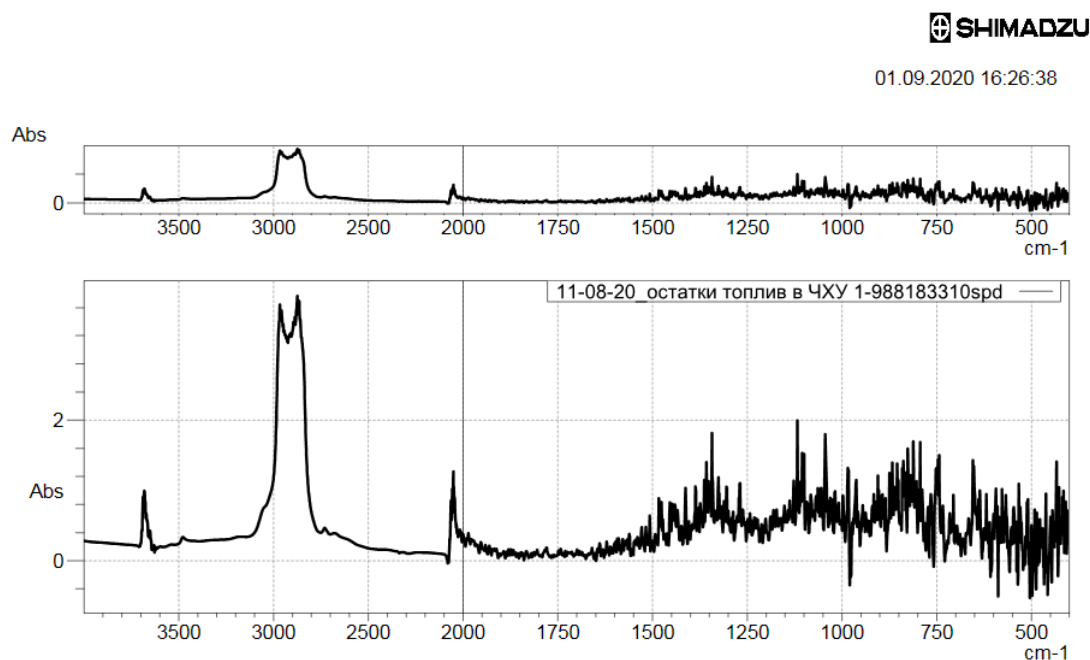


Рисунок 4.12 - ИК-спектр HI-TS фракции, полученной из остаточного топлива

Значения волновых чисел около 3000 см^{-1} соответствуют нормальным парафиновым углеводородам, что подтверждает результаты, полученные хроматографическим методом.

В работе [100] «присутствие неразветвленных парафиновых структур доказывалось сильными полосами поглощения при 720 и 1300 см^{-1} . Для определения степени разветвленности парафиновых цепей углеводородов необходимо проводить оценку по полосам поглощения в области 1376 см^{-1} и 1464 см^{-1} , которая охарактеризуется коэффициентом β и определяется отношением интенсивностей наиболее характерных полос поглощения для CH_3 - и CH_2 групп» (4.1) [22, 152].

$$\beta_{1464}^{720} = \frac{\nu_{1464}}{\nu_{720}} = 0,82. \quad (4.1)$$

«Данное соотношение показывает, что чем больше значение коэффициента β , тем выше степень разветвленности парафиновых структур в углеводородах. Наиболее информативными полосами поглощения для ароматических структур является диапазон 812–816, а также 1600 см^{-1} . Чтобы охарактеризовать степень ароматичности, определяются коэффициенты (4.2), представляющие собой соотношение интенсивностей наиболее характерных полос поглощения для ароматических структур относительно метиленовых групп парафиновых структур» [22, 129]

$$\beta_{1600}^{720} = \frac{\nu_{1600}}{\nu_{720}} = 0,69. \quad (4.2)$$

«А также для ароматических структур относительно метиленовых групп парафиновых структур» (4.3)

$$\beta_{1600}^{1464} = \frac{\nu_{1600}}{\nu_{1464}} = 0,85. \quad (4.3)$$

Чем больше это соотношение, тем больше степень ароматизации нефтепродуктов.

По результатам определения значений коэффициентов ароматизированности ($\beta_{1600}^{720} = 0,69$ и $\beta_{1600}^{1464} = 0,85$) можно сделать вывод, что изученный осадок топлив оценивается как метановый или метаново-нафтенный, что согласуется с результатами газовой хромато-масс-спектрометрии. Коэффициент $\beta_{1464}^{720} = 0,82$, подтверждает присутствие в составе изученного осадка топлив значительного количества разветвленных структур [22, 148].

4.4 Определение морфологии и структуры осадка

Рентгеноструктурный анализ образцов осадка проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (CuK α -излучение, 2,7 кВт) при комнатной температуре по методу поликристалла [66].

По результатам использования рентгеноструктурного метода определено, что общий осадок представляет собой аморфный углерод, со степенью кристалличности намного ниже чем в идеальной структуре графита [126]. Аморфную углеродную матрицу формируют кристаллиты, имеющие турбостратную структуру [131]. Основные параметры структуры таких кристаллов – межплоскостные расстояния – d_{002} , d_{110} и размеры областей когерентного рассеяния в направлении кристаллографических осей «с» и «а», L_c и L_a соответственно. Для графита d_{002} и d_{110} составляют 3,354 и 1,232 Å соответственно, а для турбостратной структуры d_{002} изменяется в пределах от 3,37 до 3,60 Å, и d_{110} – от 1,215 до 1,230 Å [99].

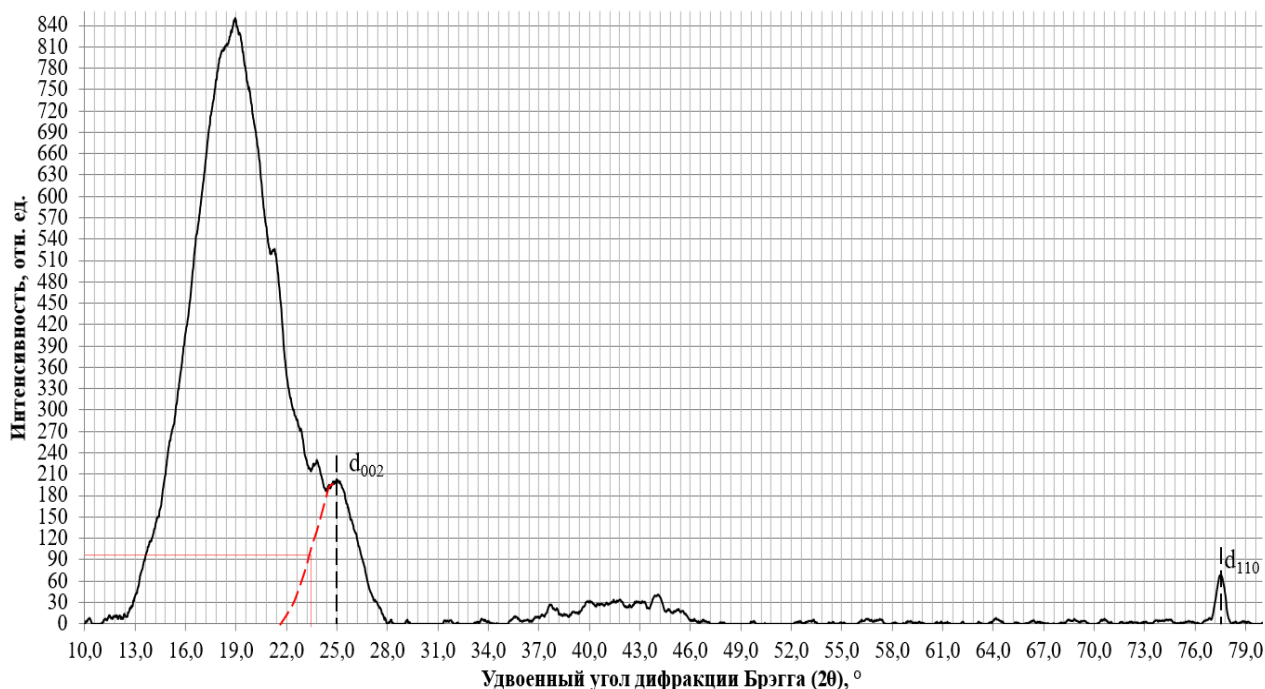


Рисунок 4.13 - Дифрактограмма осадка судовых остаточных топлив

Наибольшую интенсивность (850 отн. ед.) на дифрактограмме имеет аморфный пик с максимумом значения удвоенного угла дифракции Брэгга 2θ около 19° (Рисунок 4.13). Этот пик характеризует оставшуюся после термообработки при 100°C и фильтрации жидкофазные тяжелые углеводородные компоненты остаточных топлив.

За структуру кристаллической решетки осадка после термического старения отвечают явно выраженные пики с максимумом значений углов 2θ около 25° и 77° , соответствующие рефлексам $2\theta_{002}$ и $2\theta_{110}$. Угловое положение рефлексов ($2\theta_{002}$ и $2\theta_{110}$) на рентгенограмме определяется соответствующим межплоскостным расстоянием (d_{002} и d_{110}) [66, 127]. Результаты дифрактометрического анализа и расчетных величин по рефлексам (002) и (110) для осадка после старения приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Результаты дифрактометрического анализа общего осадка.

Параметры	Значения
Рефлекс (002)	
$2\theta, ^\circ$	24,9800
Полуширина, $^\circ$	2,8400
$d_{002}, \text{\AA}$	3,5618
$L_c, \text{\AA}$	27,7648
Рефлекс (110)	
$2\theta, ^\circ$	77,5000
Полуширина, $^\circ$	0,6000
$d_{110}, \text{\AA}$	1,2307
$L_a, \text{\AA}$	174,0710

Межплоскостное расстояние d_{002} составляет с 3,5618 Å, а d_{110} – 1,2307 Å. По результатам рентгенофазового анализа о характере микроструктуры углеродных материалов можно судить по соотношению средней высоты L_c и среднего диаметра L_a кристаллитов [66, 118, 143]. В данном случае 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 следствии физического процесса фильтрации после термообработки при 100 °С в течении 24 часов.

4.5 Выводы к главе 4

1. Определен индивидуальный 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 компонентов смеси остаточных топлив показывает, что данные смеси высокомолекулярных соединений, предположительно относятся к асфальтенам и смолам. Также 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 %.

2. 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). 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.

3. Выполнены испытания для определения неорганических веществ в осадке топлив. Испытания на анализаторах Shimadzu TOC-Vи LECOCHN-628 не определили наличия в составе неорганического углерода. Также методом сканирующей электронной микроскопии были проведены исследования неорганических микропримесей и установлено, что 100% неорганических веществ в полученном осадке приходятся на производные серы. Также с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализатора Спектроскан S 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.

4. По результатам исследования определен состав и структура осадков, полученных после термического старения, фильтрации и сушки смеси несовместимых остаточных топлив. 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.

ГЛАВА 5 ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННОГО СПОСОБА И ПОЛУЧЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СУДОВЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ НА АКТИВНОСТЬ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ В РЕЗЕРВУАРАХ

Необходимо более подробно рассмотреть и изучить основные негативные факторы, которые возникают из-за проявления несовместимости и потери стабильности судовых остаточных топлив при топливоподготовке и хранении, а именно образование и последующее накопление осадка в резервуарах. Также необходимо рассмотреть влияние эксплуатационных и технологических параметров при хранении в резервуарах на процесс осадкообразования при проявлении несовместимости. Рассчитать влияние накопленного осадка на НДС металла РВС при разных температурных условиях. Обосновать применимость полученных результатов на основе расчетов технико-экономических показателей и разработать рекомендации, применимые на практике.

5.1 Влияние температурных режимов хранения судовых остаточных топлив на осадкообразование при проявлении несовместимости

Понимание влияния технологических параметров при эксплуатации резервуарных парков и хранилищ на активность образования осадков при хранении смеси судовых остаточных топлив является важным инструментом, который позволит снизить риски осадкообразования при проявлении несовместимости компонентов топлив.

Основными факторами являются температура и время хранения. Для исследований влияния данных факторов разработана методика и выполнены лабораторные испытания. Которые позволяют снизить осаждение при проявлении несовместимости остаточных топлив.

Исследовано влияние температурных полей при хранении на осадкообразование остаточных топлив. Были проведены лабораторные исследования, на основе разработанного способа [57], согласно которому, при термическом старении необходимо выдерживать пробу в течении 24 часов при 100 °С. Для опытов были взяты пробы №1 и №3, Данные пробы смешены в соотношении 1:1, а именно проба № 1 - компаунд масел смазочных марка А вид 1. (СТО 11605031-088-2015), где $\rho_{15} = 833,5 \text{ кг/м}^3$; $v_{50} = 12,1 \text{ мм}^2/\text{с}$; $TSA = 0,01\%$; $TSP = 0,01\%$ и проба № 3 топливо для судовых установок (RMG-380), (вид I СТО 00148725-004-2011 с изм. 1-5), где $\rho_{15} = 956,0 \text{ кг/м}^3$; $v_{50} = 321,5 \text{ мм}^2/\text{с}$; содержание воды = 0,1%; $TSA = 0,02\%$, $TSP = 0,02\%$ [80, 157].

Для определения влияния температуры на активность образования осадков, разработан метод исследований, который имитирует процесс хранения топлив с помощью

терморегулируемой масляной бани при разных температурах, последующей выдержки и фильтрации. Выполнен ряд опытов и выдержаны смеси проб № 1 и № 3 при температуре 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100 °С в масляной бане, а затем были профильтрованы согласно методу и получены значения общего осадка, который количественно показывает активность осадкообразования (Рисунок 5.1).

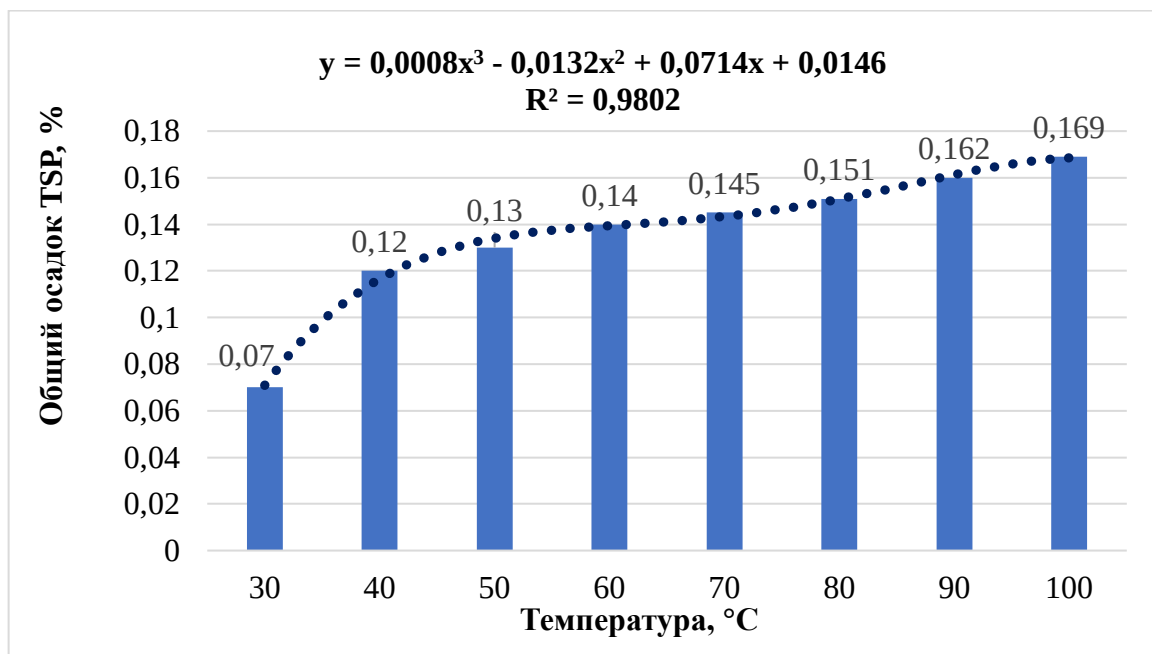


Рисунок 5.1 - Определение общего осадка смеси компонентов при разных температурах выдержки

Лабораторным способом определена зависимость влияния температуры на образование осадка при выдержке в течении 24 часов (5.1). Зависимость представлена уравнением с полиномом в четвертой степени, с величиной достоверности аппроксимации $R^2=0,98$ и имеет вид

$$y = 0,0008 \cdot x^3 - 0,0132 \cdot x^2 + 0,0714 \cdot x + 0,0146 . \quad (5.1)$$

По результатам опытов видно (Рисунок 5.1), что активное осадкообразование наблюдается при температурах выше 40 °С. При опыте №1, а именно при выдержке 30 °С осадкообразование незначительное, а значит времени для реакции при данной температуре недостаточно. Эксплуатация резервуарных парков и перекачки остаточных топлив обычно осуществляется при 50°С, а значит проблема выпадения осадков крайне актуальна, полученные значения показывают, что для снижения негативного влияния проявления несовместимости, необходимо снижать температуру хранения, что позволит снизить образование и осаждение осадков [162].

5.2 Влияние времени хранения несовместимых компонентов судовых остаточных топлив на активность образования осадков

Для определения влияния времени хранения на осадкообразование в резервуарах при хранении были проведены лабораторные опыты на основе разработанного способа [57] смеси остаточных проб 1 и 2 в соотношении 1:1, однако время выдержки в опытах были изменены и составили 6, 12, 18, 24 и 30 часов при 100 °С (Рисунок 5.2).

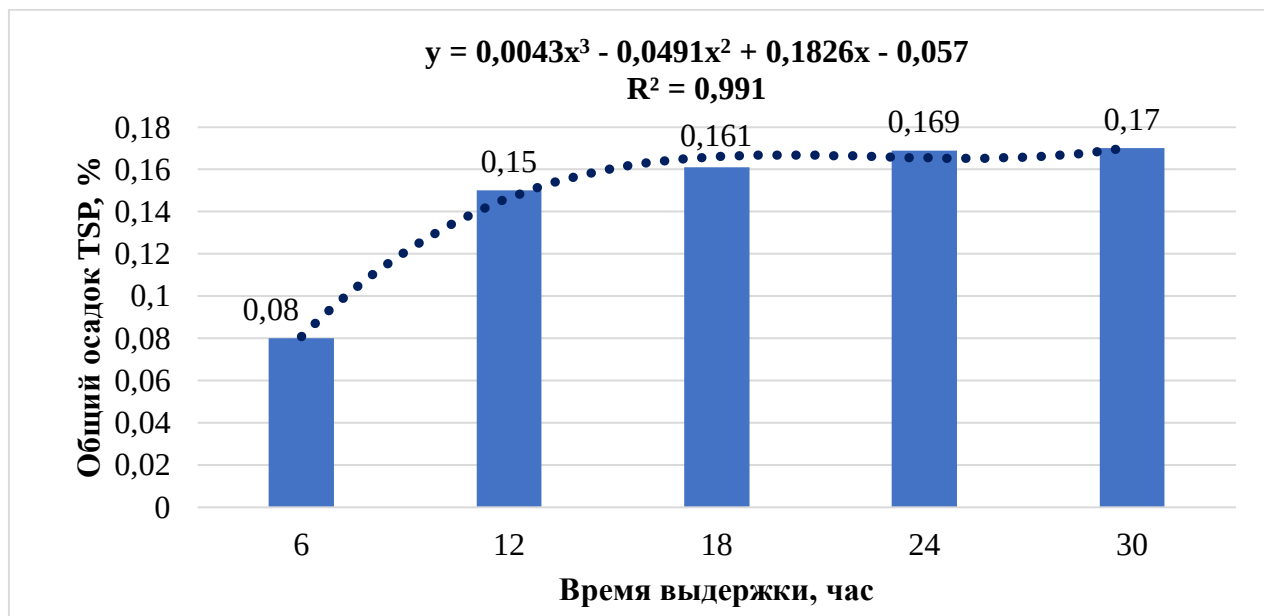


Рисунок 5.2 - Осадкообразование при температуре хранения 100 °С при времени выдержки от 6 до 30 часов

Активное осадкообразование несовместимой топливной смеси проявляется уже при выдержке в течении 12 часов, стоит отметить, что увеличение значений общего осадка после выдержки 24 часов практически не происходит, как видно по графику, значения осадка при выдержке в течении 30 часов различаются лишь в пределах погрешности (Рисунок 5.2). При выдержке в течении 6 часов проявление потери стабильности топливной смеси также наблюдается, но не критично, что говорит о том, что времени для протекания химической реакции в полной мере недостаточно [80].

В результате лабораторных исследований определена зависимость влияния времени, при температуре выдержки 100 °С, на образование осадка (5.2). Зависимость представлена уравнением с полиномом в третьей степени, с величиной достоверности аппроксимации $R^2=0,991$ и имеет вид

$$y = 0,0043 \cdot x^3 - 0,0491 \cdot x^2 + 0,1826 \cdot x - 0,057. \quad (5.2)$$

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 (Рисунок 5.3). Именно при данных температурных режимах на практике чаще всего осуществляются технологические операции в резервуарных парках при хранении остаточных топлив, так как данные температуры позволяют поддерживать текучесть и оптимальную вязкость [80].

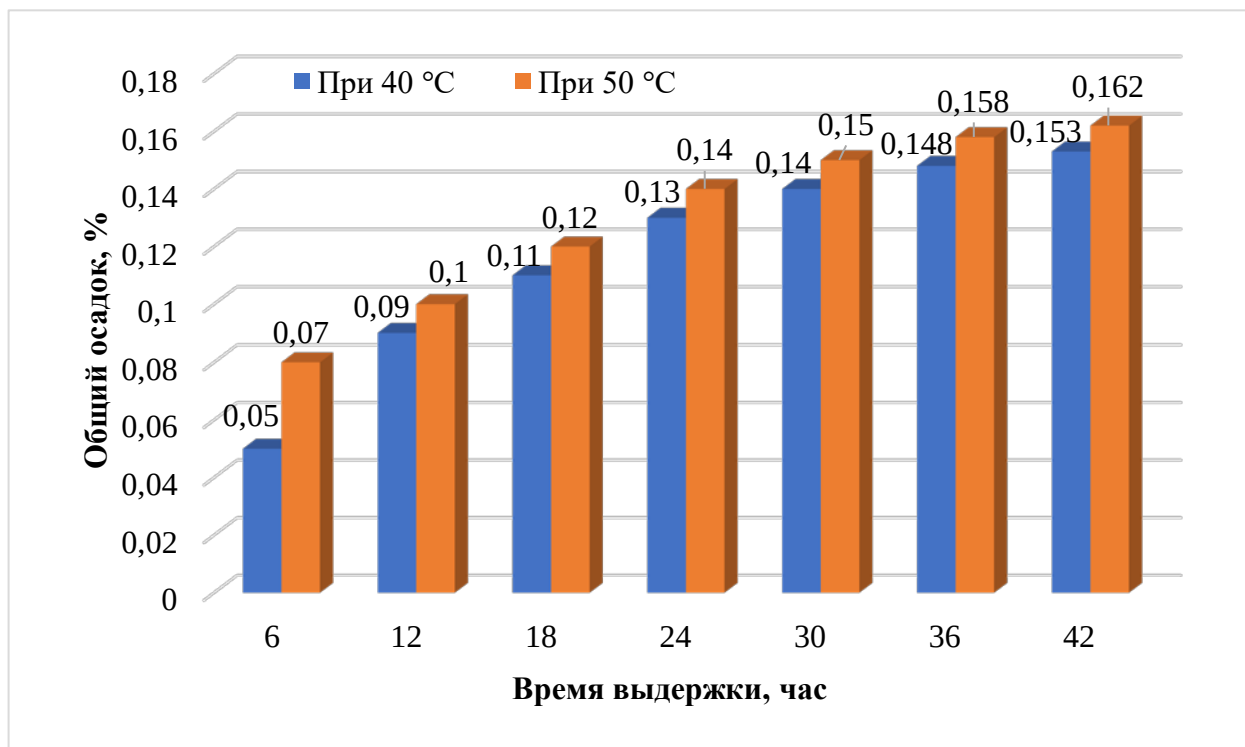


Рисунок 5.3 - Осадкообразование при температуре хранения 40 и 50 °С при времени выдержки от 6 до 42 часов.

Проведенные лабораторные исследования показывают, что активность осадкообразования при 50 °С выше, чем при 40 °С, но не значительно (Рисунок 5.3).

В результате лабораторных исследований определена зависимость влияния времени, при температуре выдержки 40 (5.3) и 50°С (5.4), на образование осадка. Зависимости представлены полиномиальными уравнениями во второй степени, с величиной достоверности аппроксимации $R^2=0,9974$ и $R^2=0,9935$ соответственно, имеет вид:

$$y = -8 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,0068 \cdot x - 0,0159, \quad (5.3)$$

$$y = -5 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,0049 \cdot x - 0,0511. \quad (5.4)$$

Также при хранении 12 часов и более наблюдается процесс осадкообразования, и с дальнейшим течением времени только увеличивается. При времени выдержки от 24 до 42 часов количество общего осадка увеличивается не значительно, это объясняется тем, что химическая реакция успевает протекать за 24 часа в топливной смеси между тяжелыми

компонентами и н-парафинами и основное количество асфальтенов и тяжелых компонентов выпадает в осадок. Опыты показывают, что при эксплуатационных температурных режимах при смешении несовместимых топлив в резервуарах за достаточно короткий промежуток времени возможно активное осадкообразование [80].

Выполнены лабораторные исследования по количественному определению выпадения осадка в остаточных топливах при разных температурах и при термостатировании в течение 24 часов. Выявлено, что активное осадкообразование происходит уже при 40 °С, что совпадает с температурным режимом эксплуатации резервуарных парков. Также по результатам исследований можно сделать вывод, что при увеличении температуры за сутки осадкообразование становится более интенсивным. Полученные результаты исследований показывают, что при проявлении несовместимости в первую очередь необходимо снизить температуру хранения до минимальных значений в зависимости от температуры застывания, а также сократить время хранения несовместимой смеси, и провести необходимые технологические операции для сохранения качества и снижения осадкообразования [80, 160].

5.3 Расчет влияния осадка остаточных топлив на напряженно-деформированное состояние резервуара методом конечных элементов

На данный момент по нормативным документам (ГОСТ Р 52910 – 2008), не установлен предельный срок службы резервуаров. Демонтаж резервуара осуществляется только по результатам диагностического обследования, а именно приборного и расчетного. При проведении аналитических расчетов сложно учесть наличие геометрических особенностей резервуара, которые могут существенно менять симметрию конструкции, а значит и распределение напряжений и деформаций в локальных зонах. Также стоит отметить, что в резервуарах имеющих придонный осадок, результаты диагностических обследований могут иметь большие погрешности и быть не достоверными, особенно в нижних поясах, уторном шве, днище и одновременно отложения негативно влияют на коррозионную активность металла и приводит к образованию коррозионно-опасных зон под осадком [163].

Применение современных программных комплексов для расчетов основанных на методе конечных элементов, таких как Ansys, позволяет определить наиболее опасные зоны и прогнозировать НДС резервуара при эксплуатации, с учетом дополнительных факторов. Одним из таких факторов является придонный осадок, образующийся при хранении и смешении нефтепродуктов. Особенно активное осадкообразование наблюдается при смешении разных видов остаточных нефтепродуктов из-за проявления несовместимости [159].

Также довольно остро стоит проблема эксплуатации резервуаров при значительных перепадах температур, а особенно – в условиях крайне низких температур. Такие условия могут встречаться в регионах крайнего севера, в Арктической зоне. В суровом климате металл стенки резервуара испытывает значительно большие нагрузки, и это должно учитываться при проектировании для обеспечения безопасности эксплуатации РВС.

Для определения влияния на НДС придонного осадка, рассмотрим РВС-20000, в котором хранится смесь остаточных топлив марки РМК-700 с плотностью 958 кг/м^3 при 15°C и кинематической вязкости $550 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 50°C . Высота разлива в РВС составляет 12 метров, материал резервуара Сталь 3. Технические характеристики резервуара показаны в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Технические характеристики РВС-20000

Наименование параметра	Величина параметра	Наименование параметра	Величина параметра
Номинальный объем, м ³	20000	Крыша РВС-20000:	
Внутренний диаметр стенки, мм	39900	Количество балок, шт.	36
Высота стенки, мм	17880	Припуск на коррозию, мм	–
Расчетная высота налива, мм	17100	Несущий элемент	I 25Б1
Стенка РВС-20000:		Толщина настила, мм	5
Количество поясов, шт	12	Масса конструкций РВС-20000, кг:	
Припуск на коррозию, мм	–	Стенка	225136
Толщина верхнего пояса, мм	11	Днище	57408
Толщина нижнего пояса, мм	16	Крыша	106048
Днище РВС-20000:		Лестница	1766
Количество окраек, шт	22	Площадки на крыше	6859
Припуск на коррозию, мм	–	Люки и патрубки	3651
Толщина центральной части, мм	5	Комплектующие конструкции	4502
Толщина окраек, мм	12	Каркасы и упаковка	27372

Проведены лабораторные испытания определения плотности при помощи лабораторного прибора DMA 4100 М компании Anton Paar. Результаты показаны в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Значение плотностей остаточного топлива и общего осадка в зависимости от температуры измерения

Температура, °C	Общий осадок, $\text{кг}/\text{м}^3$	Остаточное топливо РМК-700, $\text{кг}/\text{м}^3$
15	1090,0	958,0
20	1087,2	954,8
25	1084,4	951,6
30	1081,5	948,4
35	1078,7	945,1
40	1075,9	941,9
45	1073,0	938,7
50	1070,2	935,4
55	1067,4	932,2
60	1064,5	928,9
65	1061,6	925,7
70	1058,8	922,4

Создана модель резервуара и выполнены расчеты НДС резервуара в программном комплексе Ansys, с учетом хранимого остаточного топлива и отложений общего осадка, при расчетах распределение осадка соответствовало реальным данным, температура топлива 15 °C (Рисунок 5.4).

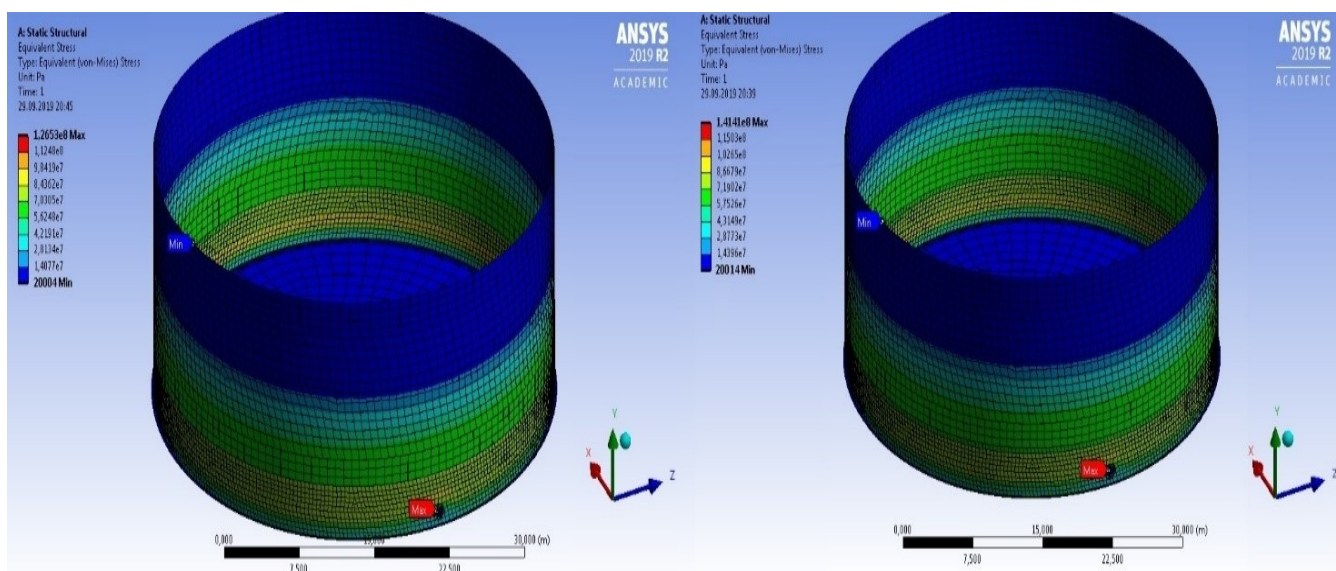


Рисунок 5.4 - Слева, схема НДС РВС-20000 без отложений, справа, схема НДС РВС 20000 с учетом придонного осадка, при температурах 15 °C.

В случае отсутствия отложений общего осадка максимальные напряжения 126 МПа наблюдаются в районе первого пояса резервуара, а именно в зоне уторного шва, а также мест установки приемораздаточного патрубков и люка-лаза.

При расчете НДС с учетом влияния на стенки резервуара придонного осадка высотой 1,5 метра, плотность осадка асфальтенов и тяжелых компонентов топлив составляет 1090 кг/м^3 при 15°C .

Следует обратить внимание на увеличение максимальных напряжений с 126 МПа до 141 МПа. Неучтенное превышение напряжения в металле может привести к негативным последствиям при неудачном стечении обстоятельств. Особенно если учесть то, что резервуар работает циклически, и усталостное разрушение металла может наступить раньше предполагаемого срока.

Изменение температуры окружающей среды ведет к перераспределению и изменению величины нагрузок в стенке РВС. Это связано в первую очередь с температурным расширением металла. Придонные отложения также влияют на нагрузку, которую приходится испытывать стенке резервуара. Так, при слишком большой разнице температур между расчетной и действительной максимальное напряжение в металле может превышать предел текучести, что ведет к разрушению резервуара.

Проведены несколько серий измерений. Топливо в резервуаре подогревается в различной степени, ее плотность и температура постоянны в одной серии расчетов. Выполнены четыре серии – для температур хранимого продукта $20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$. Внутри серии производятся расчеты при различных температурах окружающей среды, а именно при $-60, -40, -20, 0, 20, 40^\circ\text{C}$, с учетом всех климатических зон, в том числе и арктических [158].

Выполнена серия расчетов при температуре продукта 50°C , с наличием осадка (Таблица 5.3). Расчет ведется для различных температур окружающей среды и одной и той же температуры продукта (50°C).

Таблица 5.3 - Значения напряжений, температура продукта 50°C

Температура окружающей среды, $^\circ\text{C}$	Напряжения в обечайке, МПа
-60	461
-40	349
-20	241
0	120
20	138
40	147

Наибольшие значения напряжения возникают при наибольших температурных перепадах. По мере повышения температуры окружающей среды значения напряжения сначала уменьшается, достигает минимума при 20 °С, затем снова начинает увеличиваться.

Выполнены расчеты при температуре продукта 40 °С. Также как и в предыдущей серии, остается постоянной температура хранимого продукта и осадка, меняется температура окружающей среды. Численные значения максимальных напряжений представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Значения напряжений, температура продукта 40 °С

Температура окружающей среды, °С	Напряжения в обечайке, МПа
-60	462
-40	350
-20	242
0	121
20	139
40	148

Аналогично предыдущим сериям выполнены расчеты при температуре продукта 30 °С. Схемы НДС. Результаты данной серии расчетов представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Значения напряжений, температура продукта 30 °С

Температура окружающей среды, °С	Напряжения в обечайке, МПа
-60	463
-40	351
-20	243
0	121
20	140
40	150

В предыдущих сериях расчетов нефтепродукты подогревались в резервуаре. Далее рассмотрена плотность при 20 °С. Напряжения в большей части обусловлены температурным расширением металла. Меняются величины напряжений, их распределение – практически нет. Результаты – в таблице 5.6.

Таблица 5.6 - Значения напряжений, температура продукта 20 °С

Температура окружающей среды, °С	Напряжения в обечайке, МПа
-60	465
-40	353
-20	245
0	123
20	142
40	151

Выполнены лабораторные исследования по определению значений плотности остаточного топлива и общего осадка при разных температурах и проведен анализ НДС резервуара при помощи программного комплекса Ansys. Расчеты выполнялись методом конечных элементов, который показал, что при активном осадкообразовании и увеличении температуры хранимого продукта происходит увеличение и перераспределение напряжений в нижнем поясе. Также выполненные расчеты влияния температуры окружающей среды и придонного осадка на НДС показывают наибольшие напряжения в нижнем поясе при наиболее отрицательных значениях температур, а именно в интервале от -60 до -40 °С, что соответствует температурным режимам в районах Арктической зоны и крайнего севера. Вследствие этого возникают зоны концентрации напряжений, располагающиеся непосредственно в зоне уторного шва и в местах установки прямо-раздаточного патрубка и люк-лаза, которые не учитываются при расчете по стандартным методикам.

5.4 Технико-экономических анализ разработанного способа совместимости и стабильности компонентов топливной смеси

Разработанные рекомендации (п. 5.5) и способ определения совместимости и стабильности топлив позволяют существенно снизить риски потери качества при товарно-транспортных операциях на промышленных предприятиях, таких как морские топливные терминалы, нефтебазы, бункеровочные компании и т.д.

Во многих предприятиях топливно-энергетического комплекса на промышленных объектах имеются производственные лаборатории для оперативного контроля за показателями качества нефтепродуктов. Поэтому при рассмотрении экономических

показателей данный пункт не будет учитываться, примем что рабочий персонал и лабораторная база уже имеются на балансе предприятия.

Для расчета первоначальных капитальных затрат, нужно определить стоимость необходимого лабораторного оборудования, список и средняя стоимость за 2020 год с учетом НДС представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Стоимость лабораторного оборудования

Наименование	Стоимость, тыс. руб.
Аппарат для фильтрования	146,1
Весы, с погрешностью не более 0,0002 г.	186,3
Весы, с погрешностью не более 0,01 г.	27,0
Шкаф сушильный, поддерживающий температуру (110±1) °С	58,5
Баня масляная для старения образцов, обеспечивающая нагрев (100±5) °С и имеющая гнездо для стаканов диаметром 55 мм, высотой 120 мм	78,6
Парогенератор с температурой пара 100 °С	243,2
Насос вакуумный, обеспечивающий остаточное давление 61,3 кПа.	180,2
Плитка нагревательная с магнитной мешалкой	57,2
Термометр частичного погружения, измерение температуры в диапазоне 95-103 °С с ценой деления 0,5 °С по ГОСТ 400.	7,8
Термометр общего назначения, обеспечивающий измерение температуры в диапазоне 0-100 °С с ценой деления 1°С.	2,2
Лабораторная посуда (микробюретка, мерные цилиндры, стаканы, колбы, конденсаторные трубки, эксикаторы и т.д.)	35,1
Итого:	1 022,2

Первоначальные затраты на необходимые лабораторные оборудования для реализации способа определения совместимости и стабильности топливных смесей составляет чуть больше 1 млн. руб.

Эксплуатационные затраты для проведения опытов включают в себя закупку реактивов (н-гептан, толуол, гексадекан), фильтров, затраты на электроэнергию, замена лабораторной посуды, поверка измерительных приборов. Для расчетов примем, что в сутки проводятся 10 испытаний. Результаты расчетов с эксплуатационными затратами с учетом НДС указана ниже (Таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Стоимость эксплуатационных затрат в месяц

Наименование	Стоимость, руб.
Реактивы (Н-Гептан, толуол, гексадекан)	44 768
Фильтры стекловолоконные Ватман типа GF/Адиаметром 47 мм	58 608
Электроэнергия	6 750
Прочие	10 000
Итого:	120 126

Таким образом при проведении 10 испытаний в день, эксплуатационные затраты в месяц составят около 120 тыс. руб. с учетом НДС.

Средняя стоимость бункерных топлив с сентября по ноябрь 2020 г. в порту Санкт-Петербурга по данным ценового бюллетеня «ПортНьюс» за тонну составили: IFO-380 HS– 250 долл. США, ULSFO – 330 долл. США, VLSFO– 315 долл. США (Рисунок 5.5). При расчетах принят средний курс доллара с сентября по ноябрь 2020 г. по данным Центрального банка РФ, который составил 76,77 рублей за 1 доллар США.



Рисунок 5.5 –стоимость бункерного топлива марки VLSFO.

Рассмотрим стоимость судового топлива марки VLSFO, которые соответствуют требованиям ISO 8217 и не соответствуют. Стоимость при превышении требования по содержанию общего осадка в топливах для марки VLSFO определяется множеством факторов при товарно-рыночных отношениях. В среднем дисконт составляет от 30 до 60 % от номинальной стоимости топлива, а значит цена для рассматриваемой марки бункерного топлива при дисконте в 30% - 220,5 долл. США, а при 60% - 126 долл. США.

Для расчета эффекта дохода рассмотрим пример:

Осуществлены технологические перекачки в резервуар РВС -5000, в результате смешения показатель общего осадка резко увеличился и его значения превысили допустимые нормы из-за проявления несовместимости топлив. Марка топлив VLSFO, все остальные параметры кроме содержания общего осадка в норме. Масса полученной смеси топлив составляет 4000 тонн.

Исходные данные для расчета представлены ниже (Таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Исходные данные для расчета

Наименование	Данные
Капитальные затраты (лабораторные оборудования), $KЗ$	1 022 200 руб.
Эксплуатационные затраты в месяц, $ЭЗ$	120 126 руб.
Масса хранимого топлива марки VLSFO, M	4000 т
Среднерыночная стоимость бункерного топлива марки VLSFO, C_{coom}	24 182,5 руб/т
Стоимость топлив марки VLSFO при несоответствии показателей качества по содержанию общего осадка с учетом 30% дисконта, C_{30}	16 927,8 руб/т
Стоимость топлив марки VLSFO при несоответствии показателей качества по содержанию общего осадка с учетом 60% дисконта, C_{60}	9 673 руб/т

Общие затраты за первый год с учетом капитальных затрат (5.5):

$$OЗ = KЗ + ЭЗ = 1\,022\,200 + 120\,126 \cdot 12 = 2\,463\,712 \quad (5.5)$$

Средняя стоимость хранимого бункерного топлива марки VLSFO соответствующего требованиям ISO 8217 по качеству (5.6):

$$CT_{coom} = M \cdot C_{coom} = 4000 \cdot 24\,182,5 = 96\,730\,000 \text{ руб.} \quad (5.6)$$

Средняя стоимость хранимого бункерного топлива марки VLSFO несоответствующего требованиям ISO 8217 с учетом дисконта в 30% (5.7):

$$CT_{30} = M \cdot C_{30} = 4000 \cdot 16\,927,8 = 67\,711\,200 \text{ руб.} \quad (5.7)$$

Средняя стоимость хранимого бункерного топлива марки VLSFO несоответствующего требованиям ISO 8217 с учетом дисконта в 60% (5.8):

$$CT_{60} = M \cdot C_{60} = 4000 \cdot 9\,673 = 38\,692\,000 \text{ руб.} \quad (5.8)$$

Разница стоимости топлива и при 30 % дисконта из-за несовместимости (5.9):

$$\Delta CT_{30} = CT_{coom} - CT_{30} = 96\,730\,000 - 67\,711\,200 = 29\,018\,800 \text{ руб.} \quad (5.9)$$

Разница стоимости топлива и при 30 % дисконта из-за несовместимости (5.10):

$$\Delta CT_{60} = CT_{coom} - CT_{60} = 96\,730\,000 - 38\,692\,000 = 58\,038\,000 \text{ руб.} \quad (5.10)$$

Полученные результаты расчетов показывают, что потери из-за ухудшения качества составляют минимум 29 млн. руб. при минимальном среднерыночном дисконте, а при максимальном 58 млн. руб. Поэтому эффект дохода при первом же определении несовместимости и стабильности лабораторным способом является положительным и окупает все сопутствующие расходы.

5.5 Разработка рекомендаций для морских топливных терминалов при транспортировке и хранении судовых остаточных топлив «Терминал-Р»

На производственных объектах, предназначенных для транспортировки и хранения нефтепродуктов, в том числе судовых остаточных топлив, печных топлив, мазутов и т.д. необходимо строго следить за технологическими процессами такими как: прием нефтепродуктов, технологические перекачки, смешение, хранение, перевалка, а также дальнейшая выгрузка и транспортировка. На каждом этапе технологической цепочки (Рисунок 5.6) существуют риски потери качества и недостоверного учета нефтепродуктов. Поэтому необходимо разработать технологическую карту, которая будет четко определять алгоритм действий производственного отдела совместно с производственной лабораторией, которое позволит достигнуть сохранения качества, а также «нулевых потерь» (Zero loss) в технологической цепи. Даже на этапе заключения контракта или закупки топлив, можно просчитать риски проявления несовместимости топлив, для этого у завода изготовителя можно запросить паспорт качества на продукт и выполнить теоретические расчеты влияния состава на осаждение асфальтенов с помощью разработанной номограммы и программ в Excel и на языке программирования Python (п.3.4).

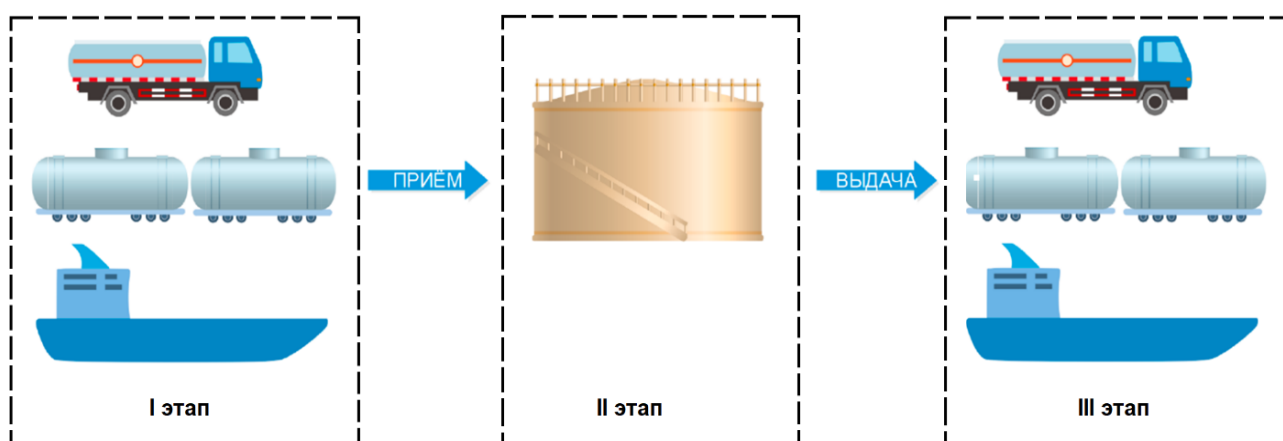


Рисунок 5.6 – Технологические процессы морского топливного терминала

В качестве примера рассмотрим Морской топливный терминал. Чтобы более подробно рассмотреть технологическую цепочку терминала, разделим её на 3 этапа: прием топлив, хранение и приготовление смесевых топлив, выдача топлив.

Прием топлив. В современных морских топливных терминалах прием топлив осуществляется сразу несколькими способами, это морскими танкерами, железнодорожными и автоцистернами. Осуществляется прием разных видов топлив, как светлых (MGO), так и темных, например печные (ТПБ), экологические топлива (ULS, VLSFO), мазуты и остаточные топлива (M-100, RМК-700, RМG-380 и т.д.).

Для увеличения эффективности производственного процесса разработаны рекомендации при приеме нефтепродуктов:

- Проведение входящего контроля качества нефтепродуктов, который включает в себя отбор проб согласно ГОСТ 2517 и ГОСТ 31873. Определение основных показателей качества – плотность, кинематическая вязкость, температура застывания или потери текучести, температуру вспышки, содержание серы, воды, и общего осадка.
- Отбор проб до приема топлив с резервуаров, барж и хранилищ. Определение основных показателей качества.
- Определение совместимости смешиваемых топлив. Рекомендован разработанный способ для определения совместимости топлив [57]. Важно, даже при приеме одинаковой марки топлив в резервуар, риски проявления несовместимости остаются на высоком уровне, поэтому необходимо при новом поступлении топлив определять совместимость топлив до их фактического смешения.

Хранение и приготовление смесевых топлив. В резервуарах и хранилищах перед приемом топлив часто имеются остатки. Также в топливных терминалах осуществляют приготовление смесевых топлив для получения требуемых показателей качества. Для сохранения качества разработаны следующие рекомендации:

- После приема топлив в резервуар необходимо осуществить перемешивание для получения гомогенного продукта, к примеру циркуляцией, продувкой либо специальными перемешивающимися устройствами. После этого осуществить отбор проб и произвести проверку показателей качества.
- Выполнить теоретический расчет основных показателей качества (плотности, кинематической вязкости, содержания серы и воды) смеси топлив в программе. Для расчетов рекомендована разработанная программа ЭВМ (Рисунок 5.7) [70].
- Сравнить полученные значения с результатами лабораторных испытаний. Это позволит понять степень гомогенности смеси в резервуаре.

Программа для расчета смеси жидких углеводородов

Форма для расчета

Рассчитать

Номер пробы	Кинематическая вязкость, мм ² /с	Масса, кг	Плотность, кг/м ³	Объем	Вода, %	Сера, %	Масса пробы	Абсолютное количество	Абсолютное количество воды
	358.938	4760	973.4194	4889.979	0.2448541	2.415277	1000	118.1066	11.97331
1	700	4100	988	4149.797	0.1	2.7	861.3445	112.0445	4.149797
2	39	425	900	472.2222	1.6	1	89.28571	4.722222	7.555556
3	12	235	877	267.959	0.1	0.5	49.36975	1.339795	0.267959

Рисунок 5.7 – Программа ЭВМ для расчета смеси жидких углеводородов

Выдача топлив. Выдача в железнодорожные и автоцистерны, осуществляется в порожние емкости, однако при выдаче в баржи или в танкеры, в танках-накопителях могут быть остатки топлив, которые могут повлиять на качество груза после приема. В связи с этим разработаны следующие рекомендации:

- При хранении более трех суток, перед выдачей необходимо перемешать хранимый груз, для того чтобы исключить возможное расслоение топлив.
- Выполнить анализ на определение совместимости и стабильности топлив до фактической выдачи.
- После выдачи в танки-накопители, имеющие остатки топлив, необходимо осуществить перемешивание (циркуляцией, продувкой). Произвести отбор проб для определения показателей качества.
- Выполнить теоретический расчет основных показателей качества в программе и сравнить полученные значения с фактическими результатами лабораторных испытаний.

Представлены общие рекомендации для сохранения качества топлив и повышения точности при товарно-транспортных операциях на примере морского топливного терминала. Данные рекомендации актуальны и для других производственных объектов, которые осуществляют транспорт и хранение темных нефтепродуктов.

Стоит отметить, что при несовпадении теоретических и фактических результатов показателей качества после смешения необходимо повторно осуществить перемешивание смеси. Каждый раз оптимальное время перемешивания определяется индивидуально, опытным путем, исходя из ряда факторов, а именно вязкости топлив, плотностей, температуры, возможности перемешивания резервуаров и хранилищ. Схема технологической цепочки с учетом рекомендаций для сохранения качества и достоверности учета топлив представлена ниже (Рисунок 5.8).

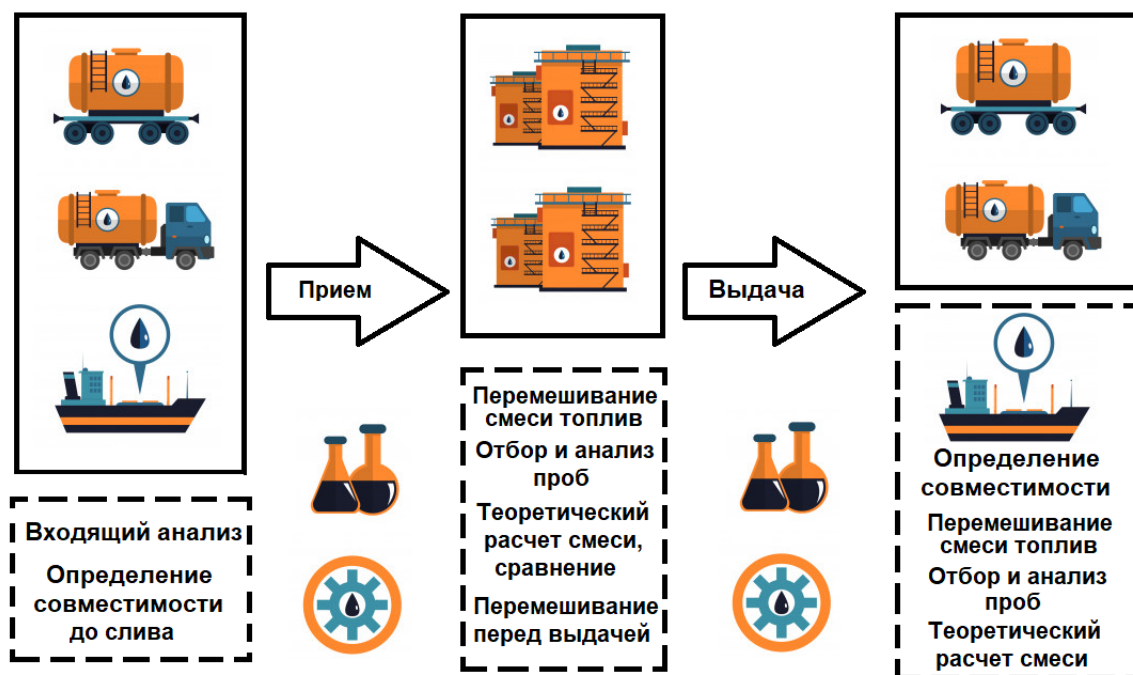


Рисунок 5.8 - Схема технологической цепочки с учетом рекомендаций для сохранения качества топлив на примере морского топливного терминала

Разработанные рекомендации являются общими, поэтому для каждого предприятия они могут быть изменены под их технологический цикл и требования, для повышения эффективности производственного процесса. Также рекомендован метод оценки стабильности топлив, который позволяет учитывать основные показатели качества при смешении нескольких компонентов (п. 3.2).

5.6 Выводы к главе 5

1. Получена зависимость образования осадков при проявлении несовместимости от температуры хранения в течении 24 часов. Активное осадкообразование наблюдается при температурах выше 40 °С. Эксплуатация резервуарных парков и перекачки остаточных топлив обычно осуществляется при 50 °С, а значит проблема выпадения осадков крайне актуальна, полученные значения показывают, что для снижения негативного влияния проявления несовместимости, необходимо снижать температуру хранения, что позволит снизить образование и осаждение осадков.

2. Получены зависимости образования осадков при проявлении несовместимости от времени хранения при температурах 40, 50 и 100 °С. Полученные результаты исследований показывают, что при проявлении несовместимости в первую очередь необходимо снизить температуру хранения до минимальных значений в зависимости от температуры застывания, а также сократить время хранения несовместимой смеси, и

провести необходимые технологические операции для сохранения качества и снижения осадкообразования.

3. Выполненные расчеты влияния температуры окружающей среды и придонного осадка на НДС показывают наибольшие напряжения в нижнем поясе при наиболее отрицательных значениях температур, а именно в интервале от -60 до -40 °С. Также выполнены расчеты для сравнения максимальных напряжений без отложений и с учетом накопленных отложений, которые показывают увеличение максимальных напряжений с 126 МПа до 141 МПа. Вследствие этого возникают зоны концентрации напряжений, располагающиеся непосредственно в зоне уторного шва и в местах установки приемо-раздаточного патрубка и люк-лаза.

3. Полученные результаты расчетов показывают, что потери из-за ухудшения качества составляют минимум 29 млн. руб. при минимальном среднерыночном дисконте, а при максимальном 58 млн. руб. Поэтому эффект дохода при первом же определении несовместимости лабораторным способом является положительным и окупает все сопутствующие расходы.

4. 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, а именно:

- После приема, при хранении более трех суток, перед выдачей необходимо перемешать топливо (циркуляцией, продувкой и т.д.), для того чтобы исключить возможное расслоение, произвести отбор проб для определения показателей качества;
- Выполнить анализ для определения совместимости и стабильности топлив до фактической перекачки;
- Выполнить теоретический расчет основных показателей качества в программе и сравнить полученные значения с фактическими результатами лабораторных испытаний.

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 н-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 °C и при температуре 100 °C от времени хранения от 6 до 30 часов, а также от температуры хранения от 30 до 100 °C 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 н-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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АСПО – асфальтосмолопарафинистые отложения;
ВМГС - высокомолекулярные гетероатомные соединения;
ГОСТ – государственный стандарт;
ГХМС - газовый хромато-масс-спектрометр.
ЖБР – железобетонный резервуар;
МТТ – Морской топливный терминал;
НДС – напряженно-деформированное состояние;
НИР – научно-исследовательская работа;
НМС - низкомолекулярные соединения нефти;
НПС -нефтеперекачивающая станция;
ПРП – приемно-раздаточных патрубков;
РВС – резервуар вертикальный стальной;
САВ – смолисто-асфальтеновых веществ;
УВ – углеводороды или углеводородный;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамзон, Л.С. Устройство, предотвращающее накопление осадков в нефтяных резервуарах / Л.С. Абрамзон, Ю.А. Сковородников // Транспорт и хранение нефти. - 1963. - № 3. - С. 16-19.
2. Абрамова, Е.А. Разработка метода оценки стабильности и совместимости судовых топлив / Е. А. Абрамова, Г. В. Шувалов, О. А. Ясырова // Гео-Сибирь. – 2011. – Т. 5. – № 2. – С. 206-209.
3. Алешин, Г.Н. Экстракция микроэлементов нефтью из модельных пластовых вод / Г.Н. Алешин, Г.Г. Глухов, И.И. Кочева, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия. - 1984. - Т. 24. - № 5. -С. 579-582.
4. Ахметов, А.Ф. Глубокая переработка нефтяного сырья и физико-химические анализы продуктов всех стадий переработки нефти / А.Ф. Ахметов, О.А. Баулин, Ю.В. Красильникова, Е.В. Герасимова, К.Г. Валявин, В.П. Запорин; под ред. Г.Г. Валявин. Нижний Новгород: типография ИП Кузнецов Н.В., 2013. 287 с.
5. Бектуров, Е.Ф. Определение молекулярного веса смолисто-асфальтеновых веществ эбулиоскопическим методом/ Е.Ф. Бектуров, З.Х. Кемелева, К.Б. Мусамбеков //Изв. АН КазССР, Сер. хим. - 1965. - № 3. - С. 37-39.
6. Березин, В.Л. Температурные условия работы стальных нефтезаводских резервуаров / В.Л. Березин // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - 1969. - №6. - С. 1-4.
7. Бодан, А.Н. Изучение структуры нефтепродуктов на примере нефтяных битумов рентгеновскими методами. Основные параметры структуры битумов / А.Н. Бодан, Б.А. Годун, А.К. Дорош, В.Я. Прошко // Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 13 - Киев: Наукова думка, 1975.-С. 112-114.
8. Большаков, Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1988.-215 с.
9. Бударов, И.П. Экспериментальное исследование температурного режима наземных резервуаров / И.П. Бударов, Е.Н. Калайтан // Нефтяное хозяйство. - 1954. - №8. - С.67-72.
10. Вургафт, А.В. Образование и удаление донных отложений в нефтеналивных судах / А.В. Вургафт // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. - 1974. - №6. - С. 95.
11. Галиакбарова, Э. В. Безопасное и энергетически эффективное исключение осадконакопления при хранении нефти в резервуарных емкостях / Э. В. Галиакбарова, Р.

Н. Бахтизин, А. С. Надршин, В. Ф. Галиакбаров // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т. 13. – № 4. – С. 142-148.

12. Горбунова, Л.В. Микроэлементы в хромато-графических фракциях смол и асфальтенов из нефти месторождения Русское / Л.В. Горбунова, Т.А. Филимонова, В.А. Варлачев // Нефтехимия. - 1984. -Т. 24. -№ 1. - С. 11-15.

13. Горбунова, Л.В. О распределении микроэлементов в адсорбционно-хроматографических фракциях нефтяных смол / Л.В. Горбунова, В.А. Варлачев, Г.Г. Глухов, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия. - 1980. - Т. 20. - № 4. - С 625-631.

14. Демидова, Н.П. Оценка совместимости судовых тяжелых топлив / Н.П. Демидова, А.А. Марченко, О.А. Онищенко // Вестник КамчатГТУ. 2016. №35. С. 15-20.

15. Добрянский, А.Ф. Химия нефти. -Л., Гостоптехиздат, 1961. - 33 с. 30

16. Доломатов, М. Ю. и др. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальто-смолистых веществ. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. - 47с.

17. Дубовой, Е.С. О подходе к оценке эффективности работы пунктов смешения нефти / Е.С. Дубовой, А.А. Шматков, Н.В. Штонда, А.Ю. Ляпин. // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. Т. 8. № 5. С. 540–546. DOI: 10.28999/2541-9595-2018-8-5-540-546.

18. Евдокимов, И.Н. Отрицательная аномалия вязкости жидких нефтепродуктов после термообработки / И.Н. Евдокимов, Д.Ю. Елисеев, Н.Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - №3. - С. 26-29.

19. Евдокимов, И.Н. Проблемы несовместимости нефтей при их смешении / Учебное пособие. Часть 4. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 93 с.

20. Елисеев, В.С. Структура природных асфальтенов нефти Южного Таджикистана / В.С. Елисеев, В.Ф. Камьянов, И.У. Нуманов // Нефтехимия. -1980. -Т. 20. - № 2. - С. 277-284.

21. Елшин, К.В. Определение истинной температуры нефтепродукта в резервуарах / К.В. Елшин // Нефтяное хозяйство. - 1956. - №9. - С. 53-57. 13

22. Иванова, Л. В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. 2008. №4. С. 869-874.

23. Кабулов, Б.Д. Применение гель хроматографии для анализа нефтей и нефтепродуктов / Б.Д. Кабулов, С.В. Залялиева // Нефтехимия. - 1982. - Т. 22. - № 2. - С. 163-174.

24. Казакова, Л.П. Твердые углеводороды нефти. - Москва: Химия, 1986. - 176 с.

25. Камьянов В.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // Нефтехимия. - 1984. - Т. 24. - № 4. - С. 443-449.
26. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов // - Новосибирск: Наука, 1983. - 238 с.
27. Камьянов, В.Ф. Макроструктурная организация и молекулярное строение смол и асфальтенов из нефтей Западной Сибири / В.Ф. Камьянов, Л.В. Горбунова, Т.А. Филимонова // Проблемы химии нефти. - Новосибирск: Наука, 1992. - С. 289-295.
28. Камьянов, В.Ф. Нефтяные смолы и асфальтены / В.Ф. Камьянов, Т.А. Филимонова, Л.В. Горбунова // Химический состав нефтей Западной Сибири. - Новосибирск: Наука, 1983, - 238 с.
29. Камьянов, В.Ф. Рентгенодифракционный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западно-сибирской нефти / В.Ф. Камьянов, Н.В. Бодрая, П.П. Сивирилов // Нефтехимия. — 1989.-Т. 29. - № 1 . - С . 1-13.
30. Каримов, Р.М. Влияние содержания парафинов, смол и асфальтенов на товарные качества нефтей / Р. М. Каримов, Б. Н. Мастобаев // Башкирский химический журнал. 2012. Том 19. №1. С. 97-102. 10 22
31. Каримов, Р.М. Теплогидравлические особенности совместного транспорта "разнотипных" нефтей. Автореф. дис. канд. тех. наук. УГНТУ. Уфа, 2013.
32. Кирбижекова, Е.В. Исследование состава асфальтосмоло-парафиновых отложений при образовании обратных водонефтяных эмульсий / Е. В. Кирбижекова, И. В. Прозорова, Н. В. Юдина // Вестник Томского государственного университета. 2014. №388. С. 257-262.
33. Колодяжный, А.В. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы (Обзор) / А.В. Колодяжный, Т.Н. Ковальчук, Ю.В. Коровин, В.П. Антонович // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1, № 2. С. 90–104.
34. Кондрашева, Н. К. Влияние параметров процесса замедленного коксования асфальта на выход и качество жидких и твердофазных продуктов / Н.К. Кондрашева, В. А. Рудко, М.Ю. Назаренко, Р.Р. Габдулхаков // Записки Горного Института. 2020. Т. 241, С. 97-104. DOI: 10.31897/rmi.2020.1.97.
35. Кондрашева, Н.К. Разработка судовых топлив с улучшенными экологическими свойствами на базе вторичных процессов нефтепереработки / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, К.И. Смышляева, В.С. Шаклеина, Р.Р. Коноплин, И.О. Деркунский, О.А. Дубовиков // Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. № 48 (74). С. 101–106.

36. Кононов, О. В. Развитие технологий и технических средств для борьбы с отложениями в нефтяных емкостях: Автореф. дис. канд. техн. наук / Кононов Олег Владимирович. – Уфа, 2010. – 24 с.
37. Кононов, О.В. Анализ и классификация существующих способов борьбы с отложениями в нефтяных емкостях / О.В. Кононов, Б.Н. Мастобаев // История науки и техники. - 2010. - №6. - С.60-68.
38. Кононов, О.В. Борьба с отложениями в нефтяных емкостях / О.В. Кононов, Б.Н. Мастобаев, В.Ф. Галиакбаров. - Уфа: Изд-во «Реактив», 2010. — 40 с.
39. Кононов, О.В. Основополагающие факторы, влияющие на образование осадков в нефтяных емкостях / О.В. Кононов, Б.Н. Мастобаев // Трубопроводный транспорт-2008: материалы IV Международной учеб.- науч.-практ. конф. - Уфа, 2008. - С.65.
40. Кочкин, П.И. Очистка резервуаров от остатков нефти и нефтепродуктов / П.И. Кочкин, М.П. Нестерова, С.А. Бобровский. - М.: ВНИИОЭНГ, 1965. - 80 с.
41. Лерке, Г.Э. Исследование и разработка системы размыва и предотвращения накопления парафинистого осадка в нефтяных резервуарах большой емкости: автореф. дис. канд. техн. наук. — Уфа: ВНИИСПТнефть, 1981.-25 с.
42. Липин, А.Б. Фазовые диаграммы: учебное пособие / А.Б. Липин, В.А. Липин. СПб: СПбГТУРП, 2015. 106 с.
43. Мазепа, Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом / Б.А. Мазепа. - М.: Гостоптехиздат, 1961. - 89 с.
44. Маркуссон, И. Асфальт. - М.-Л.: Изд-во совета нефт. пром.-сти, 1926. - 96 с.
45. Мартьянов, О. Н. Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них / О. Н. Мартьянов, Ю. В. Ларичев, Е. В. Морозов, Трухан С. Н. и Казарян С. Г. // Успехи химии. – 2017. – Т. 86. – № 11. – С. 999-1023. – DOI 10.1070/RCR4742.
46. Махонин, Г.М. Исследование структуры асфальтенов методом рентгеновской дифрактометрии / Г.М. Махонин, А.А. Петров // Химия и технология топлив и масел. - 1975. - № 12.-С. 21-24.
47. Митусова, Т.Н. Влияние диспергирующих присадок и компонентного состава на стабильность судовых высоковязких топлив / Т.Н. Митусова, Н.К. Кондрашева, М.М. Лобашова, М.М. Ершов, В.А. Рудко // Записки Горного института. 2017. №228 (6). С. 722. DOI: <http://dx.doi.org/10.25515/pmi.2017.6.722>.

48. Митусова, Т.Н. Новый российский стандарт на судовые топлива / Т.Н. Митусова, В.В. Булатников, М.В. Бобкова, Е.И. Ширякина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2011. № 4. С. 31–33.
49. Митусова, Т.Н. Оценка стабильности и совместимости остаточных топлив / Т.Н. Митусова, Н.П. Аверина, И.А. Пугач // Мир нефтепродуктов. – 2005. - №1. - С. 33-35.
50. Можайская, М.В. Влияние состава и строения высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ на образование осадка в нефтях: Автореф. дис. канд. хим. наук / Российская академия наук Сибирское отделение Институт химии нефти. Томск. 2011. 24 с.
51. Музыченко, В.П. Определение молекулярного веса тяжелых нефтепродуктов / В.П. Музыченко, А.Я. Раснянская, Е.А. Строкина // Новости нефт. и газ. техники. - Сер. Нефтепереработка и нефтехимия. - 1962. - № 12. - С. 23-24.
52. Никитина, Т.С. Сероорганические соединения типичных нефтей / Т.С. Никитина, А.Д. Улендеева, М.А. Парфенова, Н.К. Ляпина // VI межд. конф. «Химия нефти и газа», 5-9 сентября 2006 Томск. - 2006. - С. 61-63.
53. Олейник, И.Л. Влияние состава сырья процесса замедленного коксования на качество получаемых жидких и твердых продуктов / И.Л. Олейник, В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева // Научные технологии функциональных материалов: тезисы докладов III международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2016. Р. 71–72.
54. Патент № 2305836 РФ. Способ определения стабильности топливных композиций, содержащих остаточные продукты переработки нефти / В.Т. Бугай, Г.Н. Кишкилев, А.А. Саутенко. Оpubл. 10.09.2007. Бюл. № 25.
55. Патент № 2426116 РФ. Способ определения вторичных остаточных продуктов переработки нефти в смесевых топливах: опубл. / В. Т. Бугай, А. А. Саутенко, М. И. Фахрутдинов. Оpubл. 10.08.2011. Бюл. № 22.
56. Патент № 2444005 РФ. Способ определения совместимости компонентов топливной смеси. Оpubл. 27.02.2012. Бюл. № 6.
57. Патент № 2733748 РФ. Способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси / **Р.Р. Султанбеков**, М.Н. Назарова, А.М. Щипачев // Оpubл. 06.10.2020. Бюл. № 28.
58. Пеленицына, О.А. Разработка оптимальных рецептур судовых маловязких и остаточных топлив на основе товарных нефтепродуктов / О.А. Пеленицына, Н.А. Литвиненко, А.А. Гайле // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 45 (71). С. 30-36.

59. Петров, А. А. Углеводороды нефти. - Москва: Наука. - 1984. - 263 с.
60. Петров, А.А. Химия алканов. - Москва: Наука, -1984. - 264 с. 30
61. Пильщиков, В.А. Исследование состава донных отложений в резервуарах хранения нефти / В.А. Пильщиков, Ю.В. Еремина, В.С. Цветков, А.А. Пимерзин, О.В. Швецов, О.А. Белов // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Технические науки». 2014. Т. 22. №1. С. 173-179. DOI: 10.14498/tech.2014.1.%u.
62. Поконова, Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Химия, 1980. - 180с.
63. Попов, О.Г. Применение гель-проникающей хроматографии для анализа высоко- молекулярных соединений нефти / О.Г. Попов, И.А. Посадов, Д.А. Розенталь //Нефтехимия. - 1981.-Т.21.-№1.-С. 1- 11.
64. Посадов, И.А. Структура нефтяных асфальтенов / И.А. Посадов, Ю.В. Поконова. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета. - 1977. - 76 с.
65. Приложение VI к конвенции МАРПОЛ-73/78. Правила предотвращения загрязнения атмосферы с судов. СПб.: АО «ЦНИИМФ», 2017. 92 с.
66. Рудко, В. А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры: диссертация дис. канд. техн. наук / Санкт-Петербургский горный университет. СПб, 2019.
67. Рудко, В.А. Влияние вида сырья и параметров процесса замедленного коксования на технологию получения низкосернистых судовых топлив и нефтяного кокса различной структуры: Автореф. дис. канд. техн. наук / Санкт-Петербургский горный университет. СПб, 2019.
68. Рудко, В.А. Влияние углеводородного и микроэлементного состава продуктов термодеструктивной переработки на качество получаемых судовых топлив / В.А. Рудко, И.Л. Олейник, Н.К. Кондрашева // Научные технологии функциональных материалов: тезисы докладов III международной научно-технической конференции. СПб.: Из-во. СПбГИКиТ, 2016. С. 58–59.
69. Рудко, В.А. Изучение углеводородного и микроэлементного состава и свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования / В.А. Рудко, Н.К. Кондрашева, С.Ю. Романовский, Д.О. Кондрашев // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38 (64). С. 69–75.
70. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020613357 Российская Федерация. Программа для расчета кинематической вязкости, плотности, содержания серы и воды для смеси нефти и нефтепродуктов /

Р.Р. Султанбеков, М.Н. Назарова, Н.А. Мазуренко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – №2020610188; заявл. 10.01.2020; опубл. 13.03.2020, Бюл. №3. – 1 с.

71. Сергеев, С.Р. Высокомолекулярные соединения. - М., Химия. - 1959. - 384с.

72. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти (смолы и асфальтены)/С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев.-М.: Наука,1979.- 270 с.

73. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. М.: Химия, 1964.-475 с.

74. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти // Нефтехимия. - 1977. -Т. 17.-№ 6. -С. 809-821.

75. Сковородников, Ю.А. Борьба с накоплением парафинистых осадков в нефтяных резервуарах / Ю.А. Сковородников, С.Г. Едигаров // Транспорт и хранение нефтепродуктов и нефтехимического сырья. - 1967. - №4. - С. 71.

76. Сковородников, Ю.А. Некоторые характеристики парафинистого осадка в резервуарах с нефтями Поволжья / Ю.А. Сковородников, С.Г. Едигаров // Труды МИНХ и ГП. - М.: Недра, 1967 - С 93-97. 13

77. Строганов, В.М. Некоторые аспекты удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений с применением углеводородных растворителей / В.М. Строганов, М.Б. Турукалов, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006. - № 12. - с. 25-29.

78. **Султанбеков, Р. Р.** Влияние осадка остаточных топлив на напряженно-деформированное состояние вертикального стального резервуара / Р. Р. Султанбеков, А. М. Щипачев, И.С. Леонов // Технологии нефти и газа. – 2021. – № 3(134). – С. 60-64. DOI: 10.32935/1815-2600-221-134-3-60-64.

79. **Султанбеков, Р. Р.** Влияние стабильности остаточных топлив на осадкообразование при хранении в резервуарах / Р. Р. Султанбеков, А.М. Щипачев // Материалы конференции «Актуальные проблемы недропользования -2020». – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2020. – С. 97-98.

80. **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.

81. **Султанбеков, Р. Р.** Исследование влияния совместимости нефтепродуктов при смешении в резервуарах на качество при сливо-наливных операциях / Р. Р.

Султанбеков, М.Н. Назарова // Международная конференция «Рассохинские чтения - 2019»: материалы конференции Ч. 1. – Ухта: УГТУ, 2019. – С. 259-264.

82. **Султанбеков, Р. Р.** Исследование несовместимости нефтепродуктов при смене нефтепродукта в резервуарах при приемо-сдаточных операциях / Р. Р. Султанбеков, М.Н. Назарова // Сборник материалов III Международной научно-практической конференции молодых ученых «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии». – Альметьевск: АГНИ, 2018. – С. 321-324.

83. **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.

84. **Султанбеков, Р. Р.** Определение совместимости нефтепродуктов при их смешении в резервуарах / Р. Р. Султанбеков, М.Н. Назарова // XX Международная молодежная научная конференция «Севергеоэкотех-2019»: материалы конференции Ч. 2. – Ухта: УГТУ, 2019. – С. 76 – 81.

85. **Султанбеков, Р. Р.** Осадкообразование при хранении остаточных и смесевых топлив в резервуарах / Р. Р. Султанбеков, М.Н. Назарова, А.М. Щипачев // Актуальные проблемы науки и техники – 2020: сб. материалов XIII Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых: Том 1. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. – С. 168-170.

86. **Султанбеков, Р. Р.** Проявление несовместимости нефтепродуктов при их смешении в резервуарах / Р. Р. Султанбеков, М.Н. Назарова // Материалы 73-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2019». - Т. 2. – Москва: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2019. – С. 226-227.

87. **Султанбеков, Р. Р.** Сохранение качества нефтепродуктов при эксплуатации вертикальных стальных резервуаров для хранения нефтепродуктов / Р. Р. Султанбеков, М.Н. Назарова // TATARSTAN UpExPro 2019: материалы III Международной молодежной конференции. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2019. – С. 102-105.

88. **Султанбеков, Р. Р.** Сохранение качества нефтепродуктов при эксплуатации резервуарных парков для хранения нефтепродуктов / Р. Р. Султанбеков, М.Н. Назарова // Трубопроводный транспорт – 2019: тезисы докладов XIV Международной учебно-научно-практической конференции – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – С. 128-130.

89. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. -М.: Химия, 1990.-226 с.

90. Тронов, В.П. К вопросу о роли смол, асфальтенов и парафинов в формировании плотных отложений при добыче нефти / В.П. Тронов, Н.С. Кораблинов // Труды ТатНИИ. - М. : Недра, 1964. - вып. 5. - С. 230-239.
91. Тронов, В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними / В.П. Тронов. - М.: Недра, 1970. - 192 с.
92. Туманян, Б.П. Гетератомные соединения нефти. - М.: «Техника», - 2000.- 336с.
93. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. - Новосибирск: Наука, 1995. -192 с.
94. Хасбиуллин, И. И. Влияние асфальтено-смолистых веществ на эффективность противотурбулентной присадки / И. И. Хасбиуллин, М. И. Валиев, М. В. Суховей, М. М. Гареев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 144-150. – DOI 10.28999/2541-9595-2019-9-2-144-150.
95. Шарифуллин, А.В. Состав и структура асфальтено-смоло-парафиновых отложений Татарстана / А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Р.Ф. Хамидуллин // Технологии нефти и газа. 2006. №4.
96. Ajienka, J.A. Waxy crude oil handling in Nigeria: practices, problems, and prospects / J.A. Ajienka, C.U. Ikoku // Energy Source. - 1990. - № 12. - P. 463-478.
97. Altgelt, K.H. Gel permeation chromatography // Chromatography in petroleum analysis. - New York-Basel: Marcel Dekker. - 1979. - P. 287-312.
98. Ancillotti, F. Fuel Blends Create Solubility Problems / F. Ancillotti, E. Pescarello // Hydrocarbon Processing. – 1977. - №56 (11). - P. 295-299.
99. Belenkov, E.A. Influence of crystal dimensions on interatomic distances in dispersed carbon / Belenkov E.A., Karnaukhov E.A. // Physics of the Solid State – 1999. – Т. 41 – № 4 – С.672–675.
100. Bragg, W.L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays / W.L. Bragg // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1913. Vol. 89, № 610. P. 248–277.
101. Buenrostro-Gonzalez, E. Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments / Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C., Gil-Villegas A., Wu J. // AIChE Journal. – 2004. - №50(10). - P. 2552-2570.
102. Clark, P.D. “Sea Law – “Volumetric Shrinkage” Enters Oil Cargo Claims Vocabulary” // The Journal of Commerce. – 1990 February 8.

103. Del Rio, J.C. High- molecular- weight hydrocarbons: a new frontier in organic geochemistry / J.C. Del Rio, R.P. Philp // Trends in Analytical Chem. – 1992 – Vol.1, №5 - p. 187-193.
104. Del Rio, J.C. Nature and geochemistry of high molecular weight hydrocarbons (above C₄₀) in oils and solid bitumens / J.C. Del Rio, R.P. Philp, J. Allen // Org. Geochem. - 1992. - Vol. 8.- №4.-P. 541-553.
105. Del Rio, J.C. Oligomerization of fatty acids as possible source for high molecular weight hydrocarbons and sulfur-containing compounds in sediments / J.C. Del Rio, R.P. Philp // Org. Geochem. - 1992. -Vol. 8.- № 6. - P. 869-880.
106. Dereppe, J.M. Analysis of asphaltenes by carbon and proton magnetic resonance spectroscopy / J.M. Dereppe, C. Moreaux, H. Castex // Fuel.- 1980. - V. 57. - № 7. - P. 435-441.
107. Evdokimov, I.N. Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content. // Fuel. – 2005. - №84(1). – P. 13-28.
108. Evdokimov, I.N. T-C Phase Diagram of Asphaltenes in Solutions // Petroleum Science and Technology. -2007. - № 25(1-2). – P. 5-17.
109. Evdokimov, I.N. Thermophysical properties and phase-behaviour of asphaltenecontaining petroleum fluids / I.N. Evdokimov, N.Yu. Eliseev, D. Yu. Eliseev // Fluid Phase Equilibria. – 2003. -№ 212(1-2). P. 269-278.
110. Feret, F.R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction† / Feret F.R. // The Analyst – 1998. – T. 123 – № 4 – C.595–600.
111. Filby, R.H. The nature of metals in petroleum. The role of metals in petroleum / R.H. Filby, T.F. Yen // Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Sci. Publ. - 1975. - P. 31-58.
112. Gibbs, J.W. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs / J.W. Gibbs // Nature. 1907. Vol. 75, № 1946. P. 361–362.
113. Heithaus, J.J. Measurement and Significance of Asphaltene Peptization. // Journal of the Institute of Petroleum. - 1962. - №48(458). -P. 45-53.
114. Hirsch, E. Integrated structural analysis. A method for determination of average structural parameters of petroleum heavy ends / E. Hirsch, K.H. Altgelt // Anal.Chem. - 1970. - V. 42. - № 12.-P. 1330-1339.
115. Holmes, J.W. Fuel Oil Compatibility Probed / J.W. Holmes, J.A. Bullin // Hydrocarbon Processing. – 1983. - № 62(9). P. 101-103.
116. Hsier, M. Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils / M. Hsier, R.P. Philp // Org. Geochem. - 2001- Vol. 32 № 8 -. p. 769-785.

117. Hung, J. Kinetics of Asphaltene Aggregation in Toluene-Heptane Mixtures Studied by Confocal Microscopy / J. Hung, J. Castillo, A. Reyes // *Energy & Fuels*. – 2005. - № 19. P. 898-904.
118. Ismagilov, Z.R. Structural Analysis of Needle Coke / Ismagilov Z.R., Sozinov S.A., Popova A.N., Zaporin V.P. // *Coke and Chemistry* – 2019. – T. 62 – № 4 – C.135–142.
119. Kameshkov, A.V. Comparison of coking additives obtained from different types of oil stock / A.V. Kameshkov, N.K. Kondrasheva, R.R. Gabdulkhakov, V.A. Rudko // *Tsvetnye Metally*. 2020. № 10. P. 35–42.
120. Karloson, R.M.K. High temperature gas chromatography of high-wax oils / R.M.K. Karloson, S.C. Teerman, J.M. Moldovan et. al. // *Indonesian Petroleum Association, 22 Annual Convention Proceedings, Jakarta, Indonesia - 1993 - p. 483-507*.
121. Kassinger, R. Fuel Blending - How to Minimize Risk of Incompatibility". // *Proceedings of IASH '97, the International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels, Vancouver, B.C., Canada. – 1997*.
122. Kondrasheva, N.K. Application of a Ternary Phase Diagram To Describe the Stability of Residual Marine Fuel / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, D.O. Kondrashev, V.S. Shakleina, K.I. Smyshlyaeva, R.R. Konoplin, A.A. Shaidulina, A.S. Ivkin, I.O. Derkunskii, O.A. Dubovikov // *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, № 5. P. 4671–4675.
123. Kondrasheva, N.K. Determination of sulfur and trace elements in petroleum coke by X-ray fluorescent spectrometry / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, V.G. Povarov // *Coke and Chemistry*. 2017. Vol. 60, № 6. P. 247–253.
124. Kondrasheva, N.K. Effect of Delayed Coking Pressure on the Yield and Quality of Middle and Heavy Distillates Used as Components of Environmentally Friendly Marine Fuels / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, D.O. Kondrashev, R.R. Gabdulkhakov, I.O. Derkunskii, R.R. Konoplin // *Energy & Fuels*. 2019. Vol. 33, № 1. P. 636–644.
125. Kondrasheva, N.K. Effect of Hydrocarbon Composition on Quality and Operating Characteristics of Middle Distillate Fractions and Low-Viscosity Marine Fuels / N.K. Kondrasheva, D.O. Kondrashev, V.A. Rudko, A.A. Shaidulina // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. Vol. 53, № 2. P. 163–172.
126. Kondrasheva, N.K. Influence of parameters of delayed asphalt coking process on yield and quality of liquid and solid-phase products / Kondrasheva N.K., Rudko V.A., Nazarenko M.Y., Gabdulkhakov R.R. // *Journal of Mining Institute* – 2020. – Vol. 241 – № 1 – C.97–104.
127. Kondrasheva, N.K. Influence of Parameters of Delayed Coking Process and Subsequent Calculation on the Properties and Morphology of Petroleum Needle Coke from

Decant Oil Mixture of West Siberian Oil / Kondrasheva N.K., Rudko V.A., Nazarenko M.Y., Povarov V.G., Derkunsii I.O., Konoplin R.R., Gabdulkhakov R.R. // *Energy & Fuels* – 2019. – Vol. 33 – № 7 – C.6373–6379.

128. Kondrasheva, N.K. Influence of Pressure in the Coking of Heavy Oil Tar and Asphalt on the Coke Properties and Structure / Kondrasheva N.K., Rudko V.A., Nazarenko M.Y. // *Coke and Chemistry* – 2018. – Vol. 61 – № 12 – P.483–488.

129. Kondrasheva, N.K. Thermogravimetric Determination of the Kinetics of Petroleum Needle Coke Formation by Decantail Thermolysis / N.K. Kondrasheva, V.A. Rudko, J. Ancheyta // *ACS Omega*. -2020. - Vol. 5. -№ 45.- P.29570–29576. DOI: 10.1021 / acsomega.0c04552.

130. Kurnakov, N.S. Introduction to Physicochemical Analysis / N.S. Kurnakov // *Izv. Akad. Nauk SSSR*. - 1940.

131. Kuznetsov, P.N. Comparison of supramolecular organization of brown coal from different deposits / Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Kolesnikova S.M., Obukhov Y. V. // *Chemistry for sustainable development* – 2001. – T. 9 – C.255–261.

132. Lavrova, A.S. Comparison of the Coking Products from Heavy Petroleum Tars and Heavy Catalytic-Cracking Gas-Oil / A.S. Lavrova, V.V. Vasilyev, V.M. Strakhov // *Coke Chem.* -2019. - № 62. - P. 164–168. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068364X19040045>.

133. Marcusson, J. // *Angew. Chem.* - 1916. - B . 29, №1. - P . 21.

134. Martin, C.W.G. The Stability and Compatibility of Fuel Oils," // *Third World Petroleum Congress, The Hague. Proceedings. Section VII. Utilization of Oil Products.* – 1951. - P.66-75.

135. Mitusova, T.N. Determination and Improvement of Stability of High-Viscosity Marine Fuels / T.N Mitusova, N.K. Kondrasheva, M.M. Lobashova, M.A. Ershov, V.A. Rudko, M.A. Titarenko // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2018. № 53 (6), P. 842-845. DOI: 10.1007/s10553-018-0870-.

136. Moschopedis, S.E. Investigation of asphaltene molecular weights / S.E. Moschopedis, J.F. Fryer, J.G. Speight // *Fuel*. - 1976. - V. 55. - № 3. - P. 227-232.

137. Mostowfi, F. Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation / F. Mostowfi, K. Indo, O.C. Mullins, R. McFarlane // *Energy & Fuels*, 23, 2009. - P. 1194-1200.

138. Murzakov, R.M. Influence of petroleum resins on colloidal stability of asphaltene-containing disperse systems / R.M. Murzakov, S.A. Sabanenkova, Z.I. Syunyaev // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1980. Vol. 16, № 10. P. 674–677.

139. Philp, R.P. Biomarker distributions in crude oils as determined by tandem mass spectrometry / R.P. Philp, J.N. Oung // Biological markers in sediments and petroleum. - New Jersey: Prentice-Hall. - 1992. - P. 106-123.
140. Philp, R.P. High temperature Gas Chromatography for the Analysis of Fossil Fuels: A Review// J of High Resolution Chromatography - 1994 - Vol. 17 - p. 398-406.
141. Pilvio, O. Optimization of Thermal Cracking Unit with Automatic Heavy Fuel Stability Analyzer / O. Pilvio, J. Vilhunen, J. Tummavuori // Proceedings of the Spring ACS National Meeting, Dallas. ACS Fuels Volumes. – 1998. - № 43(2). P. 310-319.
142. Pollack, S.S. Structural studies of asphaltics by X-ray small angle scattering / S.S. Pollack, T.F. Yen // Anal. Chem. - 1970. - V. 42. - № 6. - P. 623-629.
143. Popova, A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction / A.N. Popova // Coke and Chemistry. 2017. Vol. 60, № 9. P. 361–365.
144. Publication Number WO2018185520 FR. Fuel compatibility and stability analyzer: International Filing Date 04.12.2017.
145. Reerink, H. Size and shape of asphaltene particles in relation to high-temperature viscosity // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. - 1973. - V. 12. - № 1. - P. 82-88.
146. Richardson, U. The modern asphalt pavement. - New-York: 1913. - 128 p.
147. Rogel, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry // Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects – 1995. - № 104. P. 85-93.
148. Sánchez, R. Direct elemental analysis of petroleum heavy fractions by means of ICP-OES equipped with a high temperature torch integrated sample introduction system / Raquel Sánchez, Johan Lefevreb, José-Luis Todolí // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2019. № 34. P. 664. DOI: 10.1039/C8JA00320C.
149. Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // Kolloidchemie Ein Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. P. 387–409.
150. Sheremata, J.M. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // Energy and Fuels. – 2004. - № 18(5). – P. 1377-1384.
151. Sheu, E.Y. Asphaltenes Fundamentals and Applications / E.Y. Sheu, O.C. Mullins, (Eds.) // Plenum Press, New York.- 1995.
152. Simon, C. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / Simon Carter, Robert Clough, Andy Fisher, Bridget Gibson, Ben Russell, Julia Waack // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2019. № 34. P. 2159.

153. Sirota, E.B. Physical Structure of Asphaltenes // *Energy & Fuels* - 2005, 19, p. 1290-1296.
154. Siskin, M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking / M. Siskin, S.R. Kelemen, C.P. Eppig, L.D. Brown, M. Afeworki // *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20, № 3. P. 1227–1234.
155. Speight, J.G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by protonMagnetic resonance spectrometry // *Fuel*.- 1970. - V. 49. - № 1. - P. 76-90.
156. Speight, J.G. Asphaltene molecular weights by a cryoscopic method / J.G. Speight, S.E. Moschopedis // *Fuel*. - 1977. - V. 56.- № 7.- P. 344-345.
157. **Sultanbekov, R. R.** Determination of compatibility of petroleum products when mixed in tanks / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova // *EAGE*. - 2019. (date of request: 20.12.2020) URL: <http://earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=96369>. DOI: 10.3997/2214-4609.201900614.
158. **Sultanbekov, R. R.** Effect of temperature fields and bottom sediments of oil products on the stress-strain state of the design of a vertical steel tank / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova, R.D. Terekhin // 8th International Conference on Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials: Journal of Physics Conference Series, 1431:012055: IOP Publishing/UK.
159. **Sultanbekov, R. R.** Influence of sediment of high-viscosity petroleum products on the reliability of a vertical steel tank / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova // Abstract book of the XII Russian-German Raw Materials Forum. – St. Petersburg: Saint-Petersburg Mining University, 2019. – P. 154-155.
160. **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* –Litvinenko (Ed). 2019. P. 914 - 922. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003014638>.
161. **Sultanbekov, R. R.** Studies of mixing high viscosity petroleum and pyrolysis resin to improve quality indicators / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova // *Scientific and Practical Studies of Raw Material Issues - Litvinenko (Ed)*. London: CRC Press / Balkema, Taylor & Francis Group. – 2019. – P. 97-102.
162. **Sultanbekov, R. R.** Stress-stain state of a vertical steel tank affected by bottom sediments in conditions of extreme temperature differences / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova, R.D. Terekhin // *Advances in Raw Material Industries for Sustainable Development Goals - Litvinenko (Ed)*. London: CRC Press / Balkema, Taylor & Francis Group. – 2021. – P. 314-321.
163. **Sultanbekov, R. R.** The influence of total sediment of petroleum products on the corrosiveness of the metal of the tanks during storage / R.R. Sultanbekov, M.N. Nazarova // *E3S*

Web Conf. Volume 121, (2019). I International Conference “Corrosion in the Oil and Gas Industry”. (date of request: 20.12.2020) URL: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2019/47/e3sconf_cr18_01015/e3sconf_cr18_01015.html.

DOI: 10.1051/e3sconf/201912101015.

164. Tanaka, R. Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering / R. Tanaka, J.E. Hunt, R.E. Winans, P. Thiyagaran, S. Sato, T. Takanohashi // *Energy Fuels*. – 2003. № 17(1). – P. 127-134.

165. Ting, P.D. Modeling of Asphaltene Phase Behavior with the SAFT Equation of State / P.D. Ting, G.J. Hirasaki, W.G. Chapman // *Petroleum Science and Technology*. – 2003. - № 21 (3-4). - P.647–661.

166. Wiehe, I.A. Fouling of Nearly Incompatible Oils / I.A. Wiehe, R.J. Kennedy, G. Dickakian // *Energy and Fuels*. – 2001. - № 15. - P. 1057-1058.

167. Wiehe, I.A. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility / I.A. Wiehe, R.J. Kennedy // *Energy & Fuels*. – 2000. - № 14. - P. 56-59.

168. Wiehe, I.A. The Paradox of Asphaltene Precipitation with Normal Paraffins / I.A. Wiehe, H.W. Yarranton, K. Akbarzadeh, P.M. Rahimi, A. Teclemariam // *Energy & Fuels* - 2005, 19, p. 1261-1267.

169. Wong, G.K. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure / G.K. Wong, T.F. Yen // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2000. - № 28. - P. 55–64.

170. Wulff, G. Über die Kristallröntgenogramme / Wulff G. // *Physikalische Zeitschrift* – 1913. – T. 14 – C.217–220.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2733748

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ И
СТАБИЛЬНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВНОЙ
СМЕСИ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Санкт-
Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Султанбеков Радэль Рамилевич (RU), Назарова Мария
Николаевна (RU), Щипачев Андрей Михайлович (RU)*

Заявка № 2020114784

Приоритет изобретения 27 апреля 2020 г.

Дата государственной регистрации в

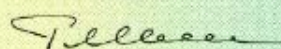
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 06 октября 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 апреля 2040 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Илийев



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения (ООО «КОНТУР СПб»)



ООО «КОНТУР СПб»

198035, г. Санкт-Петербург, ул. Межевой канал, д. 8, Лит. А
Тел.: (812) 438-12-80, 702-52-34; факс: (812) 490-58-15
e-mail: info@balticfuel.ru

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
ООО «КОНТУР СПб»
В.З.Копалиани
2020 г.

АКТ № 1

о внедрении в ООО «КОНТУР СПб» способа определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси и результатов кандидатской диссертационной работы

Настоящим актом подтверждается внедрение в ООО «КОНТУР СПб» лабораторного способа определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси и результатов кандидатской диссертационной работы, используемых для подготовки топлива и сохранения качества при технологических операциях в морском топливном терминале.

Рассмотрение материалов кандидатской диссертационной работы аспиранта Санкт-Петербургского горного университета Султанбекова Радэля Рамилевича, на тему «Обоснование влияния состава судовых остаточных топлив на образование осадков при хранении в резервуарах» позволяет установить их значимость для подготовки топлива, сохранения качества и снижения образования осадка при технологических операциях и хранении судовых остаточных топлив. Разработанный способ определения совместимости и полученные зависимости влияния состава судовых остаточных топлив на осадкообразование являются научно обоснованными.

По результатам рассмотрения и обсуждения материалов кандидатской диссертационной работы Султанбекова Р.Р., разработанный способ определения совместимости и стабильности компонентов топливной смеси, а также полученные зависимости влияния состава на образование осадка в судовых остаточных топливах внедрены на основе распоряжения № 1 от «27» января 2020 г. в производственный процесс морского топливного терминала ООО «КОНТУР СПб».

Начальник испытательной
лаборатории

Р.М.Галимова

198096, г. Санкт-Петербург, Корабельная ул.,
дом 6, лит. АИ
Тел.: +7 (921) 7907427
E-mail: r.galimova@balticfuel.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2020613357

**Программа для расчета кинематической вязкости,
плотности, содержания серы и воды для смеси нефти и
нефтепродуктов**

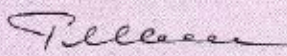
Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Султанбеков Радэль Рамилевич (RU), Назарова Мария
Николаевна (RU), Мазуренко Никита Александрович (RU)*

Заявка № **2020610188**
Дата поступления **10 января 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **13 марта 2020 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Павлов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Требования к судовым остаточным топливам по ГОСТ Р 54299-2010 и
ГОСТ 32510-2013**

Наименование показателя	Норма для марки										
	RMA 10	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMG				RMK		
					180	380	500	700	380	500	700
Вязкость при 50 °С, мм²/с, не более	10	30	80	180	180	380	500	700	380	500	700
Плотность при 15 °С, кг/м³, не более	920	960	975	991	991				1010		
Расчетный индекс CCAI, не более	850	860	860	860	870				870		
Массовая доля серы, % не более	2,0(1,5)										
Температура вспышки, *С. не ниже	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0				61,0		
Содержание H₂S, мг/кг, не более	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00				2,00		
Кислотное число, мг КОН/г, не более	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5				2,5		
Осадок со старением, % масс, не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10				0,10		
Коксовый остаток, % масс, не более	2,50	10,00	14,00	15,00	18,00				20,00		
Температура текучести, °С. не выше:											
зимой	0	0	30	30	30				30		
летом	6	6	30	30	30				30		
Содержание воды, % об., не более	0.30	0,50	0,50	0,50	0,50				0,50		
Зольность, %, не более	0,040	0.070	0,070	0,070	0,100				0,150		
Содержание, мг/кг. не более											
-V	50	150	150	150	350				450		
-Na	50	100	100	50	100				100		
-Al+Si	25	40	40	50	60				60		

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Топлива судовые остаточные (международный стандарт ISO 8217)

Параметр	Ед. изм.	Предел	RMA 10	RMB 30	RMD 80	RME 180	RMG				RMK			
							180	380	500	700	380	500	700	
Вязкость при 40°C	мм²/с	Макс.	10,0	30,0	80,0	180,0	180,0	380,0	500,0	700,0	380,0	500,0	700,0	
Плотность при 15°C	кг/м3	Макс.	920,0	960,0	975,0	991,0	991,0				1010,0			
Коксовый остаток (микрометод)	% масс.	Макс.	2,50	10,0	14,0	15,0	18,0				20,0			
Содержание алюминия и кремния (общее)	мг/кг	Макс.	25	40	50	60								
Содержание натрия	мг/кг	Макс.	50	100	50	100								
Зольность	% масс.	Макс.	0,040	0,070		0,100				0,150				
Содержание ванадия	мг/кг	Макс.	50	150	350				450					
Расчетный индекс углеродной ароматизации		Макс.	850	860		870								
Содержание воды	% об.	Макс.	0,3	0,5										
Температура текучести (выше), лето	°C	Макс.	6	30										
Температура текучести (выше), зима	°C	Макс.	0	30										
Температура вспышки в з.т.	°C	Макс.	60											
Содержание серы	% масс.	Макс.	Нормативные требования											
Общий осадок после старения	% масс.	Макс.	0,10											
Кислотное число	мгКОН/ г	Макс.	2,5											
Отработанные смазочные масла (ОСМ): кальций и цинк, или кальций и фосфор	мг/кг	Макс.	Топливо должно быть свободно от ОСМ или содержать ОСМ, в соответствии с одним из следующих условий: Кальций > 30 и цинка > 15; или кальция > 30 и фосфора > 15											
Содержание сероводорода	мг/кг	Макс.	2,0											