

КОНТРОЛЬ РАСХОДА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ДЕНСИМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Введение

В современном обществе существуют определенные тенденции развития, которые, если их не сдерживать, могут иметь весьма негативные последствия как для здоровья человека, так и для качества окружающей среды в целом. В частности, из-за увеличения числа транспортных единиц, количества и дальности перевозок существенно возрастают выбросы выхлопных газов, увеличиваются объемы добычи нефти в связи с использованием ее для производства различных видов топлив [1].

Наша цивилизация зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта. Именно поэтому нефть часто является причиной международных и локальных конфликтов. В настоящее время она остается основным источником энергии в большинстве стран мира. На топливах, полученных из нефти, работают двигатели сухопутного, водного и воздушного транспорта, вырабатывается электроэнергия на тепловых электростанциях. Однако экономически и экологически целесообразным является не сжигание этого ценного природного продукта, а использование его как химического сырья для производства пластических масс, каучуков, искусственных волокон, поверхностно-активных веществ, удобрений и др. [2].

Поскольку бензин, как и другие нефтепродукты, является не индивидуальным соединением, а смесью углеводородов, он не имеет фиксированной температуры кипения. Фракцией называют группу углеводородов, выкипающих в определенном интервале температур; в частности, бензиновая фракция кипит в диапазоне температур 40...195°C (C5-C10), лигроиновая – при температурах 120...235°C (C8-C14), керосиновая – 200...300°C (C12-C18) и газойль – при температурах 280...360°C (C14-C20) [2].

Жидкие топлива подразделяются на: карбюраторные топлива (авиационные и автомобильные), реактивное топливо, дизельные топлива (зимние, летние, арктические), моторное топливо, соляровое масло, котельные топлива (мазут флотский, топочный мазут). Карбюраторные топлива, в свою очередь, состоят из низко- и среднекипящих фракций нефти и легких продуктов вторичной переработки. В качестве топлив для карбюраторных двигателей используются также сжиженные углеводородные газы [2].

Бензин, который поступает в систему питания карбюраторного двигателя, должен образовывать топливовоздушную смесь определенного состава, обеспечивающую полноту сгорания при всех режимах работы двигателя. Качество горючей смеси зависит от карбюраторных свойств бензина, испаряемости, скрытой теплоты парообразования, упругости паров, плотности, вязкости и поверхностного натяжения. Однако основное влияние на качество смеси оказывает испаряемость.

На интенсивность испарения влияют многие факторы, в частности, температуры окружающей среды и нефтепродукта, давление насыщенных паров, теплопроводность, теплоемкость, величина поверхности и др. Испаряемость бензинов обычно оценивают фракционным составом. В целом, фракционный состав предопределяет легкость и надежность пуска двигателя, возможность образования паровых пробок, полноту сгорания и экономичность, длительность прогрева, интенсивность износа деталей двигателя и др. [2].

Постановка проблемы

Транспорт и промышленное оборудование, химические, нефтехимические, металлургические производства очень энергоемки, поэтому рациональное и эффективное использование горюче-смазочных материалов (ГСМ) является на современном этапе чрезвычайно актуальной проблемой.

Получение топлив для двигателей внутреннего сгорания – сложный процесс, включающий получение первичных компонентов, их смешивание и улучшение присадками до товарных показателей качества в соответствии с требованиями стандартов. Автомобильные бензины одной марки, изготовленные на разных нефтеперерабатывающих предприятиях, имеют несколько различающийся состав, однако они должны соответствовать нормативной документации [2].

Горюче-смазочные материалы являются сложными композиционными продуктами, в состав которых входят многие составляющие. Наиболее важной характеристикой всех видов топлив является их способность обеспечивать полноту сгорания с выделением наибольшего количества тепла. Поскольку именно качество используемых ГСМ во многом определяет характеристики работы оборудования, изучение их состава, физико-химических свойств и токсичности является необходимым условием рационального использования нефтепродуктов. Особое внимание, по нашему мнению, следует обращать на разработку методов контроля расхода и уменьшения испаряемости нефтепродуктов при их применении и хранении.

Анализ последних достижений

Согласно оценкам специалистов, потери нефти и нефтепродуктов с момента их добычи до использования составляют приблизительно 3...5%. Причем основным источником потерь жидких углеводородов (до 80% от общих потерь) является их испарение при эксплуатации, перевозке и хранении. Испарение нефтепродуктов вызывает количественные и качественные потери топлив, ухудшение их эксплуатационных характеристик, поскольку теряются в основном наиболее ценные фракции бензинов – низкомолекулярные углеводороды [3 – 5].

С целью уменьшения потерь, связанных с испаряемостью нефтепродуктов, применяют разнообразные организационные мероприятия и технические средства, такие как диски-отражатели, газоуравнительные системы, понтоны, плавающие крыши, системы улавливания легких фракций; а также вводят присадки, уменьшающие испаряемость при хранении бензинов [6]. В то же время одной из важнейших задач при использовании ГСМ является строгий учет и контроль их расхода.

Целью данного исследования является разработка экспресс-метода контроля расхода автомобильных бензинов. Такой экспресс-контроль можно осуществить, если установить корреляцию между составом бензина и каким-либо его легко определяемым физико-химическим свойством. В частности, в данной работе для решения поставленной задачи предложено денсиметрическое изучение трехкомпонентных систем, моделирующих состав автомобильных бензинов, с целью установления корреляционных зависимостей плотности от состава.

Изложение основного материала. В настоящее время существует достаточное количество показателей нефтепродуктов, в том числе и бензинов, по которым судят об их пригодности для тех или иных целей. К таким показателям относят плотность, вязкость, диэлектрическую проницаемость, коэффициент преломления, температуру кипения, фракционный состав, октановое число и др. Плотность нефти и нефтепродуктов связана с их химическим составом, поэтому в стандартах на реактивные топлива, керосин, некоторые бензины она является нормируемым показателем.

В таблице 1 представлены физико-химические характеристики (плотность, вязкость и диэлектрическая проницаемость) основных составляющих автомобильных бензинов [7]. Как можно заметить, существует характерное отличие физико-химических свойств (за исключением вязкости) при переходе от одного гомологического ряда органических соединений к другому.

Анализ представленных в таблице 1 данных позволил сделать вывод, что в качестве системы, моделирующей состав автомобильного бензина, можно предложить трехкомпонентную систему,

содержащую по одному представителю рядов парафинов, циклопарафинов и ароматических углеводородов. Такими системами были выбраны системы гексан–циклогексан–бензол и гексан–циклогексан–толуол.

На основе политермического исследования физико-химических характеристик указанных модельных систем [8] авторами работы аппроксимировались денсиметрические данные уравнениями, описывающими зависимость плотности от состава и температуры с помощью методов нелинейной алгебры [11]. Полученные уравнения содержат три параметра: x_1 и x_2 , характеризующие состав трехкомпонентной системы, а также температуру T .

В общем случае аппроксимационные уравнения имеют вид:

$$d = a + b x_1 + c x_1^2 + d x_2 + e x_2^2,$$

где d – плотность модельной системы, кг/м³;

x_1, x_2 – мольные доли любых двух компонентов модельной трехкомпонентной системы;

a, b, c, d, e – коэффициенты аппроксимационных уравнений, расчет которых проводился по методу Гаусса [11].

Таблица 1

Физико-химические характеристики основных компонентов автомобильных бензинов при 298,15 К [7]

Основные компоненты автомобильных бензинов	Плотность, $d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Вязкость, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	Диэлектрическая проницаемость, ξ
I. Парафины			
н-Пентан	0,6214	0,2152	1,84
н-Гексан	0,6548	0,2923	1,89
н-Гептан	0,6795	0,3903	1,93
Изопентан	0,6146	0,2150	1,84
3-Метилпентан	0,6598	-	-
Изооктан	0,6868	0,5030	1,94
II. Циклопарафины (нафтены)			
Циклогексан	0,7439	0,8980	2,03
Метилциклопентан	0,7439	0,4780	1,99
Метилциклогексан	0,7657	0,6850	2,02
III. Ароматические углеводороды			
Толуол	0,8623	0,5516	2,38
Бензол	0,8737	0,6028	2,28
м-Ксилол	0,8599	0,5810	2,37
о-Ксилол	0,8760	0,5810	2,37
п-Ксилол	0,8567	0,6050	2,37

Хотя зависимости плотности модельных систем от состава были аппроксимированы уравнениями второй степени, при выражении состава системы в объемных долях (объемных процентах) плотность с достаточной степенью точности можно описать и линейными зависимостями (коэффициент корреляции не ниже 0,98).

Для получения температурных зависимостей свойство-состав коэффициенты a, b, c, d, e аппроксимировались методом наименьших квадратов по температуре [9–11]. Таким образом, для модельной системы гексан–циклогексан–бензол были получены следующие аппроксимационные уравнения:

$$\begin{aligned} d \cdot 10^{-3} = & 0,9128 - 8,97 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,1984 x_1 - 1,02 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot x_1 + \\ & + 7,103 \cdot 10^{-2} \cdot x_1^2 - 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot x_1^2 + 2,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \cdot x_2 - \\ & 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot x_2 - 9,49 \cdot 10^{-3} \cdot x_2^2 + 5,6 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot x_2^2, \text{ кг / м}^3, \end{aligned}$$

где x_1 и x_2 – мольные доли бензола и циклогексана соответственно.

Для данной модельной системы (гексан–циклогексан–бензол) при выражении состава в объемных процентах температурные зависимости свойство - состав приобретают следующий вид:

$$d \cdot 10^{-3} = 1,1842 - 1,06 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1 \cdot 10^{-3} \cdot \phi_1 - 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot \phi_2, \text{ кг / м}^3,$$

где ϕ_1, ϕ_2 – объемные проценты циклогексана и гексана соответственно.

Согласно данным о составе автомобильных бензинов [2, 7], для описанной модельной системы представителем гомологического ряда парафинов был выбран гексан, представителем циклопарафинов – циклогексан, а представителем ароматических углеводородов – бензол. Однако по данным [12–14] в некоторых марках автомобильных бензинов содержится значительное количество толуола. Следовательно, трехкомпонентная система гексан-циклогексан-толуол также неплохо будет отражать состав автомобильного бензина.

Данные по физико-химическому анализу системы гексан–циклогексан–толуол были аппроксимированы уравнениями, описывающими зависимость плотности от состава аналогично модельной системе гексан-циклогексан-бензол. При выражении состава трехкомпонентной системы в объемных процентах плотность также можно описать линейными зависимостями (коэффициент корреляции не ниже 0,98).

Таким образом, для модельной системы гексан-циклогексан-толуол температурные зависимости свойства – состав имеют вид:

$$d \cdot 10^{-3} = 1,1421 - 9,4 \cdot 10^{-4} \cdot T - 9,7 \cdot 10^{-4} \cdot \phi_1 - 2,28 \cdot 10^{-3} \cdot \phi_2 + 8,0 \cdot 10^{-7} \cdot T \cdot \phi_2, \text{ кг / м}^3,$$

где ϕ_1 и ϕ_2 – объемные проценты циклогексана и гексана соответственно; T – температура, К.

Выводы

Задача экспресс-контроля расхода бензинов и других ГСМ является на данном этапе развития человечества чрезвычайно актуальной, поскольку нефть, по мнению большинства экспертов, относится к невозобновляемым природным ресурсам.

Поскольку качество используемых ГСМ во многом определяет характеристики работы оборудования, изучение их состава (элементного и фракционного), физико-химических свойств и токсичности является необходимым условием рационального использования нефтепродуктов.

В связи с этим было предложено в качестве систем, моделирующих состав автомобильного бензина, использовать трехкомпонентные системы гексан-циклогексан-бензол и гексан-циклогексан-толуол. Данные системы были выбраны на основе анализа физико-химических характеристик составляющих автомобильных бензинов, поскольку они содержат по одному представителю гомологических рядов парафинов, циклопарафинов и ароматических углеводородов.

Проведена математическая обработка политермических экспериментальных данных по плотности модельных трехкомпонентных систем, получены аппроксимационные уравнения, позволяющие на основе денсиметрических измерений оценить состав модельной системы и, как следствие, контролировать расход нефтепродукта. Установлено, что данные зависимости могут иметь линейный вид при выражении состава системы в объемных долях (объемных процентах).

Таким образом, согласно литературным данным и более ранним разработкам автора [8–10], выбранные для исследования модельные системы достаточно точно отображают усредненный состав автомобильного бензина и могут быть использованы для решения проблемы эффективного и рационального использования ГСМ при их эксплуатации. В перспективе планируется разработка комплексного метода оценки состава автомобильного бензина на основе денсиметрических и диэлькометрических измерений и обеспечение таким образом экспресс-контроля расхода ГСМ.

Литература

1. Глазков Ю. Е. Экологические аспекты инновационной творческой деятельности на транспорте и в агросервисе: учеб. пособ. / Ю. Е. Глазков, А. И. Попов. - Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. - 80 с.
2. Бойко Е. В. Химия нефти и топлив: учеб. пособ. / Е. В. Бойко. - Ульяновск : УЛГТУ, 2007. - 60 с.
3. Аренбристер В. В. Технично-экономический анализ потерь нефти и нефтепродуктов / В.В.Аренбристер. - М. : Химия, 1975. - 160 с.
4. Коршак А. А. Современные средства сокращения потерь бензинов от испарения / А.А.Коршак. - Уфа : ООО "ДизайнПолиграфСервис", 2001. - 144 с.
5. Определение выбросов в атмосферу паров нефтепродуктов из резервуаров различного назначения: метод. указ. по курсу "Промышленная экология" для студ. спец. "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов", "Безопасность технологических процессов и производств" / Сост. Г. В. Старикова, Е. В. Налобина, С.В.Бетехтина. - Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т, 2002. - 20с.
6. Данилов А. М. Применение присадок в топливах / А. М. Данилов - М. : Мир, 2005. - 288 с.
7. Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 3-е изд., испр. - Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1971. - 1168 с.

8. Кофанова Е. В. Определение состава трехкомпонентных систем циклогексан-гексан-бензол и циклогексан-гексан-толуол по денсиметрическим и диэлькометрическим данным /Е.В.Кофанова, Н. И. Кулинич, Г. И. Янчук. - Деп. в ГНТБ Украины, 05.12.94 № 2295-УК94. - 21 с.
9. Кофанова Е. В. Экспресс-метод определения величин плотности модельной системы циклогексан-гексан-бензол по диэлькометрическим измерениям / Е. В. Кофанова, Н.И.Кулинич, Г. И. Янчук. - Деп. в ГНТБ Украины, 05.12.94, № 2300-УК94. - 10 с.
10. Кофанова Е. В. Определение плотности модельной трехкомпонентной системы циклогексан-гексан-толуол с помощью диэлькометрических измерений / Е. В. Кофанова, Н. И. Кулинич, Г.И. Янчук. - Деп. в ГНТБ Украины, 01.06.95, № 1330-УК95. - 11 с.
11. Фильчаков П. Ф. Численные и графические методы прикладной математики: справочник /П.Ф.Фильчаков. - К. : Наукова думка, 1979. - 800 с.
12. Товарные нефтяные продукты. Свойства и применение: справочник/Под ред. В.М.Школьников. - 2-е изд., переработ. и дополн. - М. : Химия, 1972. - 472 с.
13. Гуреев А. А. Применение автомобильных бензинов / А. А. Гуреев. - М. : Химия, 1972. - 969 с.
14. Сафонов А. С. Автомобильные топлива. Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент / А. С. Сафонов, А. И. Ушаков, И. В. Чечкенов. - СПб. : НПИКЦ, 2002. - 264 с.