

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

з навчальної дисципліни
«Транспортні пально-мастильні матеріали»
обов'язкових компонент
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт
(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)

за темою № 3 – Загальні показники фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей нафтопродуктів

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробник:

Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.

Рецензенти:

- 1. Доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

План лекції

1. Основні фізико-хімічні властивості палив.
2. Густина, в'язкість, фракційний склад, механічні домішки та вода, низькотемпературні характеристики.
3. Експлуатаційні властивості нафтопродуктів.

Рекомендована література:

Основна

1. Бойченко С. В. Моторні палива: властивості та якість: підручник. Київ : Центр учбової літератури, 2017. 324 с. URL:<https://klk.univd.edu.ua/uk/dir/177/biblioteka> (дата звернення: 10.08.2023).
2. Бойченко С. В., Спіркін В. Г. Вступ до хімотології палив та олив : навчальний посібник. Одеса: Астропринт, 2009. Ч.1. 236 с.
3. Бойченко С. В., Любінін Й. А., Спіркін В. Г. Вступ до хімотології палив та олив : навчальний посібник. Одеса: Астропринт, 2009. Ч.2. 276 с.
4. Полянський С.К., Коваленко В.М. Експлуатаційні матеріали для автомобілів і будівельно-дорожніх машин : підручник . Київ : Либідь, 2005. 504с.
URL:<https://prom.ua/ua/p1824906114-polyanskij-kovalenko-ekspluatatsijni.html> (дата звернення: 05.08.2023).

Додаткова

5. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Мажейка О. Й. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення: навч. посібн. Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. ч.1. 353 с.
URL : https://library.kr.ua/wp-content/elib/chabanniy/Chabanniy_Pal_mast_Mater_kn1.pdf (дата звернення: 25.07.2023).
6. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Осипов І. М. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення : навч. посібн. Кіровоград: ЦентральноУкраїнське видавництво, 2008. ч.2. 500 с. URL : https://library.kr.ua/wp-content/elib/chabanniy/Chabanniy_Pal_mast_Mater_kn1.pdf (дата звернення: 13.07.2023).

Текст лекції

1. Основні фізико-хімічні властивості палив.

Серед численних властивостей, на яких ґрунтується оцінка якості ПММ, найважливішими є властивості, що виявляються при експлуатації техніки, тобто в умовах складної взаємодії фізико-хімічних процесів та явищ.

Зважаючи на це, всі властивості ПММ прийнято умовно поділяти на фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні.

Фізико-хімічні властивості ПММ визначаються різними методами в лабораторних умовах.

Експлуатаційні властивості ПММ виявляються при їх використанні безпосередньо в двигунах внутрішнього згоряння, механізмах і системах будівельно-дорожніх машин.

Екологічні властивості ПММ виявляються при взаємодії продуктів з навколишнім середовищем, тобто при контакті з засобами механізації в умовах зберігання, транспортування, перекачування та фільтрування, а також при контакті з атмосферою, водою, людиною, тваринами і рослинним світом.

Властивості ПММ		
Фізико-хімічні	Експлуатаційні	Екологічні
1. Густина	1.Детонаційні	1.Токсичність
2. В'язкість	2.Нагароутворення	2.Вибухонебезпечність
3. Поверхневий натяг	3.Лакоутворення	3.Пожежонебезпечність
4. Теплота згоряння	4.Осадкоутворення	4.Властивості продукту впливати на навколишнє середовище
5.Випаровуваність	5.Окиснення	
6.Окиснення	6.Корозійні	
7.Електропровідність	7.Пускові	
8.Теплопровідність	8.Мийні	

Від якості ПММ залежить надійність роботи двигунів та машин загалом, а отже, витрати на їх обслуговування і ремонт. Знання властивостей ПММ та вміння правильно їх застосовувати визначають ефективність використання автомобілів, тракторів, БДМ та рентабельність експлуатаційних організацій.

2. Густина, в'язкість, фракційний склад, механічні домішки та вода, низькотемпературні характеристики.

Густина - це маса речовини, яка міститься в одиниці об'єму. В системі СИ густина вимірюється в г/см³, але на практиці найчастіше мають справу з безмірною величиною - відносною густиною. Це - відношення маси речовини, при температурі визначення, до маси води при 4°C, при однаковому їх об'ємі. Густина води при 4 °C прийнята за одиницю. У стандартах передбачається визначати відносну густину при 20°C (ρ_{20}^4). У тих випадках, коли температура визначення густини відрізняється від 20°C одержане значення густини при t °C, приводять до стандартної за формулою:

$$\rho_{20}^4 = \rho_4^t + v(t - 20),$$

де v - температурна поправка на 1 °C (знаходять за розрахунковими таблицями; змінюється в межах 0,000515...0,000910).

Визначають густину в виробничих умовах з допомогою нафтоденсиметрів, але існують і інші методи, які застосовують при

лабораторних випробуваннях (за допомогою пікнометрів, гідростатичних терезів).

Для визначення густини в'язких рідин, коли неможливий безпосередній замір за допомогою нафтоденсиметра, готують суміш рідини, густину якої досліджують, з розчинником відомої густини у відповідному співвідношенні (наприклад 1:2).

Визначають густину суміші, а потім перераховують густину в'язкої рідини за формулою

$$\rho_x = 3\rho_{\text{сум}} - 2\rho_{\text{розч}},$$

де ρ_x - густина в'язкої рідини;

$\rho_{\text{сум}}$ - густина суміші;

$\rho_{\text{розч}}$ - густина розчинника.

Густина нафтопродукту – важливий його показник, її необхідно знати для обліку витрати і нормування нафтопродуктів у господарствах, оскільки отримують їх з нафтобази в одиницях маси (кг, т), а при заправці видають в об'ємних одиницях (л). Крім того за густиною можна судити про вид нафтопродуктів та їх змішування між собою.

Густина нафтопродуктів

Вид нафтопродуктів	Густина, г/см ³
Авіаційний бензин	0,70...0,725
Автомобільний бензин	0,735...0,750
Лігроїн	0,750...0,770
Тракторний керосин	0,820...0,835
Освітлювальний керосин	0,840
Дизельне паливо	0,835...0,860
Солярне масло	0,860...0,880
Дизельне моторне масло	0,890...0,920
Авіаційне масло	0,880...0,905
Карбюраторне моторне масло	0,910...0,930

Молекулярна маса нафт і нафтопродуктів - це усереднена величина, оскільки нафти складні суміші органічних сполук різної будови та молекулярної маси. Молекулярна маса змінюється в широких межах, але для більшості нафт вона коливається в межах 220-300. Вона зростає, так само, як і густина, для нафтових фракцій з підвищенням температури кипіння.

У міру збільшення меж кипіння нафтових фракцій молекулярна вага їх ($M_{\text{сер}}$) плавно збільшується від 90 (для фракцій 50-100 °С) до 480 (для фракції 550-600 °С). Для спрощених розрахунків можна користуватися формулою Войнова:

$$M_{\text{сер}} = a + bt_{\text{сер}} + ct_{\text{сер}}^2,$$

де $t_{\text{сер}}$ - середня температура кипіння, яка визначається за даними стандартної розгонки; a , b , c – сталі для кожного класу вуглеводнів.

Для алканів формула Войнова має вигляд:

$$M_{\text{сер}} = 60 + 0,3 t_{\text{сер}} + 0,001 t_{\text{сер}}^2,$$

для циклоалканів:

$$M_{\text{сер}} = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,004K) t_{\text{сер}} + (0,0003K - 0,00245) t_{\text{сер}}^2,$$

де K — характеристичний фактор, що коливається в межах 10,0—12,5; $t_{\text{сер}}$ — середня температура кипіння, °C.

Молекулярна вага пов'язана з температурою кипіння та показником преломлення:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 t_{\text{кип}} + \lg (2,1500 - n_D^{22}),$$

де $t_{\text{кип}}$ — середня температура кипіння фракції.

Розрахунок за цим рівнянням дає досить точні результати. Для фракцій з молекулярною масою 70-300 (гас - легкі оливи) можна використовувати кореляцію: $M - t_{\text{кип}} \cdot \rho_4^{20}$. Для більш вузьких важких, фракцій (240- 590) можна користуватися залежністю: $M - n_D^{22} - t_{\text{пл}}$. Для знаходження молекулярної маси цими методами є номограми.

Молекулярні ваги окремих нафтових фракцій мають властивість адитивності. Тому для сумішей нафтопродуктів можна розрахувати середню молекулярну вагу, знаючи молекулярну вагу окремих компонентів і їх вміст в суміші.

Молекулярна вага важлива при вивченні складу окремих, досить вузьких фракцій, наприклад, відібраних через 50 ° C. Величина молекулярної ваги лежить в основі сучасних методів групового аналізу нафтових фракцій. Крім того, молекулярна вага має значення при переході від йодних або бромних чисел до реального вмісту ненасичених сполук в нафтопродуктах. Для цього буває достатньо мати приблизну молекулярну вагу.

Для однойменних по температурі кипіння фракцій різних нафт, які зазвичай містять вуглеводні всіх класів, молекулярною вагою розрізняється мало, зате інші властивості можуть змінюватися дуже сильно. Масляні фракції нафти відбирають не по температурі кипіння, а за питомою вагою або в'язкістю, а однакові в цьому відношенні фракції можуть сильно відрізнятися за молекулярною вагою

Тиск насиченої пари

Тиск насиченої пари – тиск, що утворюється парами даної речовини, які знаходяться в рівновазі з рідкою фазою при постійній температурі; це міра поверхневого тиску, необхідного щоб рідина не випаровувалась. Для легкокиплячих вуглеводнів типу пропану тиск парів дуже високий, так як цей вуглеводень дуже летючий. Більш високикипащий вуглеводень, такий як газойль, характеризується нульовим тиском насичених парів, при кімнатній температурі він випаровується дуже повільно.

Для нафтових фракцій та нафтопродуктів значення ТНП являється важливою характеристикою, необхідною для технологічних розрахунків та визначальною для експлуатаційних властивостей нафтопродуктів (палив, олив,

розчинників). Тиск насиченої пари залежить від температури та визначається при 15°C.

У специфікаціях на бензини передбачено контроль тиску пари, що знаходиться у рівновазі з паливом за заданої температури, яка означена, як тиск насиченої пари (ТНП). Для товарних моторних палив, які є сумішшю великої кількості різних вуглеводнів, ТНП залежить від їх складу та тиску пари всіх відповідних вуглеводнів, а також від співвідношення об'ємів парової ($V_{п}$) та рідкої ($V_{р}$) фаз ($V_{п}/V_{р}$). Під час випаровування складних вуглеводневих рідин спочатку випаровуються більш леткі речовини з максимальним тиском пари, тому в насиченій парі міститься більше низькокиплячих компонентів, ніж у рідині (перший закон Коновалова). Відповідно рідка фаза збагачується більш висококиплячими компонентами.

Показник ТНП використовують для визначення здатності бензини до утворення парових пробок у системі паливоживлення.

В'язкість - найважливіша технологічна властивість нафтової системи. Величина в'язкості враховується при оцінці швидкості фільтрації в пласті, при виборі типу витисняючого агента, при розрахунках потужності насоса видобутку нафти, вона визначає рухливість нафтопродуктів в умовах експлуатації двигунів, машин і механізмів, істотно впливає на витрату енергії при транспортуванні, фільтрації і перемішуванні і ін.

Для нормальних ньютонівських рідин, що являють собою індивідуальні речовини, або молекулярно-дисперсійні суміші, або розчини, внутрішнє тертя (в'язкість) за заданих температури і тиску є постійною фізичною властивістю. В'язкість не залежить від умов визначення та швидкості руху частинок, якщо не створюються умови для турбулентного руху.

Однак для колоїдних розчинів внутрішнє тертя значно змінюється за різних умов потоку, зокрема під час зміни швидкості течії. Аномальне внутрішнє тертя колоїдних систем називають *структурною* в'язкістю. Більшість рідких нафтопродуктів не виявляють ознак структурної в'язкості у широкому температурному діапазоні. Хоча вони і є відносно складними, асоційованими рідинами, вони не мають колоїдної структури, ознаки яких проявляються для рідких нафтопродуктів лише за низьких температурах, наближених до температури втрати текучості.

В'язкість або внутрішнє тертя нафти і нафтопродуктів залежить від хімічного і фракційного складу. Нагадаємо, що розрізняють абсолютну (динамічну (μ), кінематичну (ν)), умовну в'язкість (ВУ).

Динамічна в'язкість (μ), являє собою коефіцієнт внутрішнього тертя, що дорівнює відношенню сили тертя, діючої на поверхні рідини при градієнті швидкості рівному одиниці, до площі цього шару. В одиницях СІ динамічна в'язкість вимірюється у $\text{Н}\cdot\text{см}^{-2}$ або $\text{Па}\cdot\text{с}$ (Паскаль-секунда). Це в'язкість такої рідини, що чинить опір взаємному переміщенню двох шарів рідини площею 1м^2 , які перебувають на відстані 1м один від одного і переміщуються зі швидкістю 1 м/с, силою в 1 Н.

В одиницях СГС розмірність динамічної в'язкості прийнята в пуазах (Пз), $1\text{Пз} = \text{г/см}\cdot\text{с}$. Сота частина пуаза називається сантипуаз (сПз), тобто $1\text{сПз} = 0,01\text{Пз}$.

Динамічна в'язкість використовується при поганій текучості нафтопродукту, коли його доводиться протискувати через капіляр під дією зовнішньої сили. Нормується динамічна в'язкість пластичних мастил.

Кінематичною в'язкістю (ν) називають коефіцієнт внутрішнього тертя або відношення динамічної в'язкості рідини до її густини:

$$\nu = \mu / \rho$$

Вимірюється кінематична в'язкість в одиницях СІ у $\text{м}^2/\text{с}$, в одиницях СГС у стоксах (Ст) або сантистоксах (сСт). $1\text{Ст} (1\text{см}^2/\text{с}) = 100\text{сСт} (10^{-4}\text{м}^2/\text{с})$.

Для нафти та нафтопродуктів, які являються складними сумішами, в'язкість є функцією їх хімічного складу, молекулярної маси та визначається силами міжмолекулярної взаємодії. Чим більше температура кипіння нафтової фракції, тим більше її в'язкість. Для бензинів кінематична в'язкість при температурі 20°C складає 0,6 сСт, для важких олив 300-400 сСт.

Кінематична в'язкість нафт різних родовищ змінюється в досить широких межах від 2 до 300 сСт при 20°C . Проте в середньому в'язкість більшості нафт рідко перевищує 40-60 сСт.

Узагальнивши дані досліджень по визначенню в'язкості високомолекулярних вуглеводнів можна зробити висновки:

- при однаковій будові молекул наявність нафтових кілець підвищує

в'язкість в порівнянні з ароматичними кільцями;

- чим більше циклів в молекулі, тим вище в'язкість;
- чим більше в молекулах складних вуглеводневих бічних парафінових

ланцюгів при однаковому числі кілець, тим вище в'язкість;

- розгалуження бічних ланцюгів, в свою чергу, збільшує в'язкість.

Кінематична в'язкість - основна фізико-механічна характеристика нафтових олив. Саме від величини в'язкості залежить здатність оливи при робочій температурі здійснювати гідродинамічний режим змазки, тобто забезпечувати заміну сухого тертя рідинним і тим самим запобігати зносу матеріалу. Тому для змазуючих матеріалів призначених для певного виду машин і механізмів, величина в'язкості є нормованим показником.

Існуючими Держстандартами нормується кінематична в'язкість дизельних та моторних палив при 20°C , реактивних палив при 20°C та при -40°C , моторних і трансмісійних олив при 100°C , в'язкісно-температурні властивості олив за максимально допустимим відношенням кінематичної в'язкості при 50°C до кінематичної в'язкості при 100°C , для зимових сортів олив – за граничним значенням в'язкості при 0°C .

Кінематична в'язкість визначається за ГОСТ 33 за допомогою скляних капілярних віскозиметрів

Метод визначення оснований на тому, що в'язкість рідин прямо пропорційна часу перетікання їх однакових кількостей через один і той самий капіляр, що забезпечує ламінарність потоку.

Умовна в'язкість – величина безрозмірна, що показує, у скільки разів в'язкість нафтопродукту більша або менша за в'язкість дистильованої води при 20°C. Умовну в'язкість вимірюють у градусах умовної в'язкості, ВУ.

При великій в'язкості нафтопродуктів утруднюється їх прокачуваність по трубопроводах і магістралях, через фільтри, що, у свою чергу, утруднює підведення мастила до поверхонь, що труться, і створює великі опори при роботі вузлів, а це призводить до зниження ККД механізмів. Підвищення в'язкості палива призводить до поганого розпилювання його при впорскуванні. При використанні нафтопродуктів з дуже малою в'язкістю гіршають змащувальні властивості мастила та дизельного палива, унаслідок чого зростає знос паливної апаратури дизелів, збільшується підтікання палива через форсунки і зазори в плунжерних парах, утруднюється забезпечення умов рідинного тертя в підшипниках ковзання.

В'язкість рідин істотно залежить від температури. При її збільшенні в'язкість знижується, при зменшенні – зростає аж до повної втрати рухливості. Властивість нафтопродуктів змінювати свою в'язкість при різних температурах називають **в'язкісно - температурною властивістю**. Оскільки нафтопродукти, а особливо моторні й трансмісійні оливи працюють у широкому діапазоні температур, необхідно, щоб вони володіли достатньою в'язкістю, що забезпечує надійність мастильного шару при робочих температурах (100°C), а при низьких – мали достатню рухливість.

Для оцінки в'язкісно - температурних властивостей нафтових олив запропонований індекс в'язкості: відношення в'язкостей при температурах 50 °C та 100°C (v_{50}/v_{100}) та ін. Індекс в'язкості (ІВ) – умовний показник, що надає порівняльну характеристику досліджуваної оливи з еталонною та розраховується по таблицям згідно показників v_{50} та v_{100} для олив. Чим менше змінюється в'язкість оливи зі зміною температури, тим вище його ІВ. Встановлено, що ІВ залежить від хімічного складу оливи та структури вуглеводнів. Найбільше значенням ІВ мають парафінові вуглеводні, найменше – поліциклічні з короткими бічними ланцюгами.

В'язкість не адитивна властивість і визначається експериментально або по номограмах.

Температури спалаху, займання і самозаймання

Пари всіх горючих речовин в суміші з певною кількістю повітря утворюють вибухові суміші, що спалахують (вибухають) при наявності стороннього джерела вогню. Розрізняють нижню і верхню межі вибуховості по концентрації парів горючої рідини або газу.

Нижня межа вибуховості відповідає тій мінімальній концентрації парів пального в суміші з повітрям, при якій відбувається спалах при піднесенні полум'я. Верхня межа вибуховості відповідає тій максимальній концентрації парів пального в суміші з повітрям, вище якої спалаху вже не відбувається

через нестачу кисню повітря. Чим вужче межі вибуховості, тим безпечніше дане пальне і, навпаки, чим ширше - тим вибухонебезпечніше. У більшості вуглеводнів межі вибуховості невеликі. Найширшими межами вибуховості володіють деякі гази: водень (4,0-75%), ацетилен (2,0-81%) і окис вуглецю (12,5-75%).

Пожежонебезпеку гасу, олив, мазутів та інших важких нафтопродуктів оцінюється температурами спалаху і займання.

Для індивідуальних вуглеводнів існує кількісний зв'язок температури спалаху та температури кипіння:

$$T_{\text{сп}} = 0,736 T_{\text{кип}}$$

Для нафтопродуктів, що википають в широкому інтервалі температур таку залежність встановити не можливо, але існує залежність від випаровуваності. Чим легше нафтова фракція (менше її температура кипіння), тим нижче її температура спалаху.

Температура спалаху – параметр дуже чутливий до наявності летючих компонентів: невеликі їх домішки істотно знижують цю температуру.

Існує два стандартних метода визначення температури спалаху: у відкритому тиглі (ГОСТ 4333) і закритому тиглі (ГОСТ 6356). Принциповою відмінністю способів є наявність кришки на тиглі у другому способі, що створює більш сприятливі умови для концентрації пари випробуваного нафтопродукту й утворення горючої суміші. Температури спалаху, визначені у відкритому тиглі, вищі на 20 – 25°, ніж у закритому.

Наявність замкненого об'єму при випробуванні в закритому тиглі більшою мірою відповідають умовам зберігання нафтопродуктів і природно правилам пожежонебезпеки. Тому для нафтопродуктів з невисокою температурою спалаху стандартом передбачене визначення температури спалаху в закритому тиглі.

Температурою спалаху називається та мінімальна температура, при якій пари нафтопродукту, що нагрівається в певних стандартних умовах, утворюють з навколишнім повітрям вибухову суміш і спалахують при піднесенні до неї полум'я. Відзначимо, що при визначенні температури спалаху бензинів і легких нафт визначають верхню межу вибуховості, а для інших нафтопродуктів - нижню.

Температура спалаху залежить від фракційного складу нафтопродуктів. Чим нижче межі перегонки нафтопродукту, тим нижче і температура спалаху. В середньому температура спалаху бензинів знаходиться в межах від - 30°C до - 40°C, гасу 30-60°C, дизельних палив 30-90°C і нафтових олив 130-320°C. За температурою спалаху судять і про наявність домішок низькокиплячих фракцій в тих чи інших товарних або проміжних нафтопродуктах.

Температурою займання називається та мінімальна температура, при якій пари нафтопродукту, які утворюються в певних умовах загоряються при піднесенні до них полум'я і горять не менше 5 сек. Зрозуміло, що температура

займання вища за температуру спалаху. Чим важче нафтопродукт, тим різниця ця більше і може досягати 50 °С. При наявності в оливах летючих домішок, навпаки, ці температури зближуються.

Температурою самозаймання називається температура, при якій нагрітий нафтопродукт в контакті з повітрям спалахує самовільно без зовнішнього джерела полум'я. Температура самозаймання нафтопродуктів залежить від фракційного складу і від переважання вуглеводнів того чи іншого класу. Чим нижче межі кипіння нафтової фракції, тобто чим вона легше, тим вона менш небезпечна з точки зору самозаймання, так як температури самозаймання зменшуються зі збільшенням середньої молекулярної ваги нафтопродукту. Важкі нафтові залишки самозаймаються при 300- 350°С, а бензини тільки при температурі вище 500°С.

При появі вогню або іскри, наприклад в результаті накопичення статичної електрики, ситуація різко змінюється. Легкі нафтопродукти стають пожежо- і вибухонебезпечними. Вуглеводні різної будови, але рівної молекулярної ваги сильно відрізняються один від одного по температурам самозаймання. Найвищі температури самозаймання характерні для ароматичних вуглеводнів.

Низькотемпературні властивості

Нафта і нафтопродукти не мають певної температури переходу з одного агрегатного стану в інший. При зниженні температури частина компонентів цієї складної суміші стає поступово більш в'язкою і малорухомою, а розчинені тверді вуглеводні можуть виділитися у вигляді опадів або кристалів. Це явище досить ускладнює товарно-транспортні операції і експлуатацію нафтопродуктів при низьких температурах.

Для характеристики низькотемпературних властивостей нафтопродуктів запроваджено такі чисто умовні показники: для нафти, дизельних і котельних палив і нафтових масел - температура застигання; для карбюраторних, реактивних і дизельних палив-температура помутніння; для карбюраторних і реактивних палив, що містять ароматичні вуглеводні, - температура початку кристалізації. Всі ці визначення проводяться в строго стандартних умовах і служать для оцінки кондиційності товарних продуктів.

Температура застигання не є фізичною константою, але характеризує можливу втрату плинності нафтопродукту в зоні певних низьких температур. Основний фактор, що підвищує температуру застигання нафтопродукту, - наявність в ньому парафінів і церезинів. Чим більше зміст парафінів, тим вище температура застигання. Залишкові високов'язкі продукти і під час відсутності твердих вуглеводнів при знижених температурах втрачають рухливість, як би застигають через різке збільшення в'язкості. Наприклад, кінематична в'язкість зразка залишкової авіа оливи, при 50 ° С дорівнює 2 ст, підвищується при 0 ° С до 130 ст, а при -25 ° С до 3500 ст. Зрозуміло, що при такому високому ступені в'язкості олива втрачає рухливість і її неможливо прокачувати.

Температура помутніння вказує на схильність палив поглинати при низьких температурах вологу з повітря. Надалі при ще більш низьких температурах ця волога утворює кристалики льоду, які забивають

паливоподаючу апаратуру, що неприпустимо при експлуатації авіаційних двигунів.

Температура початку кристалізації - максимальна температура, при якій в паливі неозброєним оком виявляємо кристали ароматичних вуглеводнів, насамперед бензолу, який твердіє при $5,5^{\circ}\text{C}$; н- парафінових та нафтенових вуглеводнів. Температура початку кристалізації карбюраторних і реактивних палив не повинна перевищувати - 60°C та залежить від вуглеводневого складу палива, молекулярної маси та будови вуглеводнів і температури кристалізації. При цьому вплив температури кристалізації проявляється сильніше інших факторів.

Електричні властивості нафти

Безводні нафта і нафтопродукти є діелектриками. Значення відносної діелектричної постійної ϵ нафтопродуктів ~ 2 , що в 3-4 рази менше, ніж у таких ізоляторів, як скло ($\epsilon = 7$), фарфор ($\epsilon = 5 \div 7$), мармур ($\epsilon = 8 \div 9$). У безводних, чистих нафтопродуктах електропровідність зовсім незначна. Ця властивість широко використовується на практиці. Так, тверді парафіни застосовуються в електротехнічній промисловості як ізолятор, а спеціальні нафтові оливи (трансформаторне, конденсаторне) – для заливання трансформаторів, конденсаторів та іншої апаратури в електро- і радіопромисловості. Високовольтна ізоляційна олива С-220 використовується для наповнення кабелів високого тиску. У всіх перерахованих випадках нафтові оливи застосовуються для ізоляції струмопровідних частин і частково для відводу тепла.

Високі діелектричні властивості нафтопродуктів сприяють накопиченню на їх поверхні зарядів статичної електрики. Їх розряд може викликати іскру, а отже, загоряння нафтопродуктів, що призводить до пожеж і вибухів. Накопичення статичної електрики може статися від ряду найрізноманітніших причин. Наприклад, при полосканні в нафтових розчинниках шовкових або вовняних тканин відбувається їх електризація. У момент виймання тканини з розчинника проскакує іскра. При перекачуванні нафтопродуктів в результаті тертя об труби або ударів рідкого струменя також виникають заряди, іноді дуже високої напруги. Надійним методом боротьби з накопиченням статичної електрики є заземлення всіх металевих частин апаратури, насосів, трубопроводів тощо.

Оптичні властивості нафти

До оптичних властивостей нафти відносять колір, флуоресценцію і оптичну активність. Вуглеводні нафти безбарвні. Той чи інший колір нафті надають смолисто-асфальтенові та сірчисті з'єднання. Тому, чим важче нафта, чим більше вона містить смолисто-асфальтенових речовин, тим колір її темніший. В результаті глибокого очищення нафтових дистилатів можна отримати безбарвні нафтопродукти, навіть такі високомолекулярні, як оливи і парафін. Колір нафтопродукту – надійний показник рівня його очищення від смолистих домішок, що є одним з показників якості товарних олив.

Флуоресценцією називається світіння в відбитому світлі. Це явище

характерне для сирих нафт і нафтопродуктів. Всім відомо, як переливаються кольорами спектра нафтові забруднення, плаваючи в водоймах, або який специфічний синюватий відтінок на світлі має гас. Причини флуоресценції нафти точно невідомі. Однак відомі індивідуальні речовини, здатні до флуоресценції, вони викликають світіння нафти при додаванні їх до неї. Це різні поліциклічні ароматичні вуглеводні. Глибоке очищення ліквідує флуоресценцію. Практичного значення флуоресценція не має, однак її слід гасити, якщо фракція нафти застосовується як робоча рідина в будь-яких приладах.

Під оптичної діяльністю органічних речовин розуміють їх здатність обертати площину поляризації прямолінійно поляризованого світлового променя. Нагадаємо, що прямолінійно поляризованим називається такий промінь, коливання якого відбуваються лише в одній площині. Площина поляризації перпендикулярна площині, в якій відбуваються коливання світла. Поляризований промінь після виходу з оптично активного середовища коливається вже в площині, зміщеною вправо або вліво на деякий кут по відношенню до площини поляризації. Більшість нафт обертає площину поляризації вправо. Здібність нафт обертати площину поляризації ще раз підтверджує органічне походження нафти, тому що оптична активність характерна тільки органічним речовинам. Практичного значення це явище не має.

При дослідженні хімічного складу нафти часто використовують фізичні константи, пов'язані з оптичними явищами. До них відноситься показник заломлення n_d^{20} і комплексні константи: питома рефракція, рефрактометрична різниця, специфічна дисперсія.

Показник заломлення n_d^{20} характеризує оптичну густину середовища и дозволяє судити про груповий вуглеводневий склад нафти та нафтових дистилатів, а разом з густиною та молекулярною масою розраховувати структурно-груповий склад нафтових фракцій. Показник заломлення залежить від природи речовини. Чим більше густина нафтопродукту, тим вище його показник заломлення. При близькій молекулярній масі показник заломлення збільшується в наступному порядку:

Алкани < алкени < циклоалкани < ароматичні вуглеводні

Крім того він залежить від температури навколишнього середовища. За підвищенням температури на 1°C його показник заломлення знижується на 0,0004:

$$n_d^t = n_d^{20} - 0,0004 (t - 20)$$

Для суміші вуглеводнів показник заломлення визначають за правилом адитивності:

$$n_d^{20}(\text{сум}) = n_d^{20}(1) x_1' + n_d^{20}(2) x_2' + \dots + n_d^{20}(n) x_n'$$

де x_i' - вміст компонента в суміші, мольна частка; n_d^{20} - показник заломлення компоненту.

Розчиняюча здатність і розчинність нафти та вуглеводнів нафти

Нафта та рідкі вуглеводні добре розчиняють йод, сірку, сірчисті з'єднання, різні смоли, рослинні та тваринні жири. Ця властивість широко використовується в техніці. Нафтопереробна промисловість виготовляє спеціальні бензинові фракції в якості розчинника для гумової, маслоробної, лакофарбової та інших галузей промисловості. Нафта розчиняє також різні гази: повітря, окис вуглецю, вуглекислий газ, сірководень, газоподібні алкани та ін.

У воді ні нафта, ні вуглеводні практично не розчиняються. Їх взаємна розчинність мала і не перевищує соту частку відсотка. У тих випадках, коли при експлуатації нафтопродуктів присутність води не допускається навіть у самих малих кількостях, її вміст контролюється спеціальними методами аналізу. Із вуглеводнів найменша розчинність у воді у алканів, декілька більша у ароматичних.

Для технології поділу вуглеводневих сумішей, а також очищення нафтових олив велике практичне значення отримали так звані селективні (виборчі) розчинники. З їх допомогою можна виділити з суміші певні компоненти, наприклад, смоли або ароматичні вуглеводні.

Вирішальне значення при застосуванні селективних розчинників має температура. Люба система розчинник - розчиняюча речовина характеризується температурою, при якій і вище якої настає повне розчинення, вона називається критичною температурою розчинення (КТР). Очевидно, якщо в суміші знаходяться речовини, розчинні в даному розчиннику при різних температурах, то з'являється можливість їх кількісного розділення. В цьому і складається принцип застосування селективних розчинників для очищення олив.

Основні теплові властивості вуглеводнів та нафтових фракцій

Теплопровідність, теплоємність та інші теплофізичні константи вуглеводнів залежать від їх молекулярного складу, структури молекул і зовнішніх умов (температури та тиску). Теплофізичні константи сумішей вуглеводнів нафти та її фракцій залежать від відповідних властивостей компонентів і тісно пов'язані з густиною, молекулярною вагою, середньою температурою кипіння досліджуваного продукту.

Вплив хімічного складу на фізичні та теплові властивості нафтогазових фракцій враховується величиною так званого характеризуючого фактору К:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{\text{сер.мол}}}}{p_4^{20}}$$

де $T_{\text{сер.мол}}$ - середня мольна температура кипіння, ° К.

Величина К змінюється від 10 до 13. Так як густина ароматичних

вуглеводнів найбільша, то K для ароматизованих фракцій має найменше значення.

Теплопровідність. Теплопровідність характеризує процес поширення тепла в нерухомій речовині внаслідок руху молекул, тобто за рахунок теплопередачі. Коефіцієнт теплопровідності λ залежить у великій мірі від температури. Для газів і парів λ збільшується, а для рідин зменшується зі збільшенням температури. Найбільша теплопровідність характерна для алканів, бі- і трициклічних структур з довгими бічними ланцюгами.

Теплопровідність нафтопродуктів залежить від їх хімічного складу, фазового стану, температури і тиску. Найбільшу теплопровідність мають тверді нафтопродукти, а найменшу - пари і газы, проміжне місце займають рідини.

Теплоємність. Теплоємність нафтопродуктів залежить від густини і температури. В деякій мірі на теплоємність впливає також хімічний склад нафтових фракцій. Найбільша теплоємність у алканів, найменша у ароматичних вуглеводнів.

Фізичний сенс теплоємності такий, що якщо підводити тепло з однаковою швидкістю до нафтопродуктів з різною теплоємністю, то той продукт, який має меншу теплоємність, нагріється до більш високої температури.

Теплоємність – це адитивна фізична величина. Знаючи склад суміші, масові теплоємності та концентрації їх компонентів, можна визначити масову теплоємність суміші.

Питома теплоємністю C називається кількість тепла, необхідне для нагрівання 1 кг речовини на 1 град.

Ентальпія . Розрізняють ентальпію для рідин та для парів. Ентальпія рідини це кількість тепла, яке необхідно повідомити 1 кг даної рідини, щоб нагріти її від 0°C до заданої температури. На ентальпію нафтових фракцій впливає їх густина і хімічний склад. Ентальпія пари - кількість тепла, котре необхідно для нагріву рідкого продукту до заданої температури, випаровування його при цій температурі, та для перегріву парів. Зрозуміло що ця величина пов'язана з теплотою випаровування, крім того, вона залежить від хімічного складу і від тиску, який в свою чергу впливає на теплоту випаровування. Чим тиск вище, тим теплота випаровування нижче. Ентальпію рідких продуктів і нафтових парів знаходять за таблицями і графіками. З визначення ентальпії для парів і рідини випливає, що теплота випаровування (або конденсації) може бути вирахована за різницею значень ентальпії для парів та рідин при даній температурі.

Теплота згоряння. Теплотою згоряння, або теплотворністю палива, називається кількість тепла (в ккал / кг для рідких і твердих палив і в ккал / м^3 для газоподібного палива), яке виділяється при повному згорянні одиниці маси (1 кг рідкого або твердого) або одиниці об'єму (1 м^3 газоподібного) палива . Розрізняють вищу і нижчу теплоту згоряння. Вища теплота згоряння відрізняється від нижчої на кількість тепла, яке виділяється при конденсації утворених при згорянні водяних парів в воду.

При згорянні вода, яка міститься у паливі та утворюється від згоряння

водню, перетворюється в пару. На пароутворення води витрачається теплота. Теплоту Q згоряння називають вищою (Q_v) у тому випадку, коли пари води конденсуються і теплота, що затрачена на пароутворення звільнюється. Якщо ж пари води виносяться з димовими або відпрацьованими газами, частина теплоти втрачається і таку теплоту називають нижчою (Q_n).

Найчастіше мають справу з Q_n , так як при спалюванні палива утриманні водяні пари не конденсуються, а несуться разом з димовими газами. Теплота згоряння є важливою теплотехнічною характеристикою опалювальних газів, реактивних і котельних палив. Теплота згоряння нафти, реактивних і котельних палив становить 9800-10 300 ккал/кг.

Теплоту згоряння визначають експериментальним шляхом у спеціальних приладах – калориметрах, і розрахунковими методами. Суть калориметричного методу визначення теплоти згоряння палива полягає в тому, що під час спалювання певної кількості палива у спеціально закритих камерах калориметричних установок теплота продуктів згоряння передається воді і при цьому її оцінюють за підвищенням температури в калориметрі.

Під час визначення теплоти згоряння розрахунковими методами необхідно знати елементний склад палива. Найчастіше визначають теплоту згоряння за законом Г.І. Геса, згідно з яким вона залежить від складу початкових та кінцевих продуктів і не залежить від проміжних реакцій. Підрахована таким чином теплота згоряння буде трохи відрізнятися від фактичної, оскільки горючі елементи у паливі перебувають не у вільному стані, а утворюють різні органічні сполуки, на руйнування яких витрачається частина теплоти. Тому згоряння палива дає менший тепловий ефект, ніж згоряння окремих елементів, які входять до його складу, що і враховується коефіцієнтами формул. У практиці найчастіше для визначення теплоти згоряння застосовують формули Д.І. Менделєєва. Відповідно до них теплоту згоряння рідких і твердих палив, кДж/кг, визначають так:

$$Q_v = 339 C + 1256 H - 109 (O - S)$$

$$Q_n = Q_v - 25 (9H + W) = 339 C + 1090H - 109 (O - S) - 25 W$$

де C, H, O, S, W – елементний склад палива, відсотки за масою; 25 – коефіцієнт, який враховує втрати теплоти, що виносяться продуктами згоряння в атмосферу (1 кг пари при виносі в атмосферу забирає 2500 кДж/кг); $9H$ – число масових частин води, що утворюється при згорянні однієї масової частини водню.

Теплоту згоряння газоподібного палива, кДж/м³, у розрахунку на суху масу визначають за формулами:

$$Q_v = 128(CO + H_2) + 339 CH_4 + 639 C_n H_m$$

$$Q_v = 128CO + 108 H_2 + 356CH_4 + 589C_n H_m$$

де CO , H_2 , CH_4 , C_nH_m – склад газоподібного палива, проценти за об'ємом за нормальних умов (0°C , тиск 760 мм. рт. ст.).

Теплоту згоряння робочої маси газоподібного палива, що містить вологу, підраховують за формулами:

$$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = Q_{\text{B}}^{\text{C}} \frac{0,805}{0,805 + W}$$

де 0,805 – маса 1m^3 газу, кг.

Для порівняння різних видів палива, а також для обліку загальних запасів палива і складання замовлень встановлений еталон – умовне паливо.

3. Експлуатаційні властивості нафтопродуктів.

Для успішного вирішення проблем якості і ефективного використання паливо-мастильних матеріалів першочергове значення має оцінка їх властивостей. Вимоги до якості паливо-мастильних матеріалів визначаються показниками якості, які вказані в нормативно-технічній документації. В хімотології всі властивості нафтопродуктів поділяють на найбільш важливими ознаками на фізико-хімічні і експлуатаційні.

Фізико-хімічні властивості нафтопродуктів визначаються стандартними методами аналізів в лабораторних умовах. До цих показників відносять густину, випарність, температури спалаху, помутніння, застигання, вміст механічних домішок, води тощо.

Експлуатаційні властивості характеризують продукт безпосередньо у вузлі, агрегаті, механічні. До них відносять детонаційну стійкість, схильність до нагаро- лако- і осадкоутворень (стабільність), миючі, корозійні, протиспрацювальні та інші властивості.

Якість нафтопродуктів залежить не тільки від їх елементного і групового хімічного складів, способу одержання і очистки, але і від їх фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей. Не всі показники якості рівноцінні. За одними можна проконтролювати відповідність даного нафтопродукту вимогам стандарту, а за іншими – реально уявити, якими будуть результати його застосування в експлуатації. Кожний з цих показників по-своєму важливий, тому сукупність їх дозволяє оцінити якість нафтопродуктів. Нижче наведені лише загальні показники якості фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей нафтопродуктів.