

ВИБІР ОПТИМАЛЬНОЇ НОМЕНКЛАТУРИ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ НАФТОПРОДУКТІВ В УМОВАХ ЕКСПРЕС-КОНТРОЛЮ ЇХ НА АВТОЗАПРАВНИХ СТАНЦІЯХ

І.С.Петришин

Державне підприємство „Івано-Франківський регіональний науково-виробничий центр стандартизації, метрології та сертифікації”, 76000, м. Івано-Франківськ, вул. Вовчинецька 127, тел. (03422) 66884, e-mail: dcsms@if.ukrtel.net

Обосновано оптимальное количество качественных и количественных показателей нефтепродуктов при их экспресс-контроле на автозаправочных станциях.

The optimal number of qualitative and quantitative indexes of oil products for express control at fuel stations was selected.

У процесі транспортування, зберігання та відпуску нафтопродуктів (НП) споживачам відбуваються фізико-хімічні процеси, що призводять до зміни показників якості, які задекларовані в оцінці відповідності НП у виробника. Крім того, змішування НП різних виробників, у першу чергу автобензинів та дизельного пального в умовах автозаправних станцій (АЗС) у резервуарах, порушення термінів очищення резервуарів і, нарешті, фальсифікація НП з метою підвищення октанового числа шляхом додавання антидетонаторів (тетраетил свинцю, ароматизаторів тощо) зводить нанівещ роль сертифікату відповідності виробника НП. На жаль, система сертифікації не здатна повною мірою замінити систему допуску до застосування НП, оскільки вона не контролює якість продукції на етапі її споживання, а лише здійснює контроль якості продукції при передачі споживачеві.

Згідно з чинними державними стандартами та технічними умовами на виробництво моторних палив повна номенклатура характеристик, за якими контролюється якість бензинів, налічує 17 показників згідно з ДСТУ 4063-2001 та для дизельного пального – 19 показників згідно з ДСТУ 3868-99. Аналіз якості пального в акредитованих спеціалізованих лабораторіях за усіма показниками є досить довготривалим процесом і займає декілька днів. Тому введення в дію експрес-методів контролю якості моторних палив в умовах АЗС за окремими найбільш важливими експлуатаційними та екологічними показниками є актуальним завданням. Спробуємо проаналізувати ці показники з точки зору оптимальної їх номенклатури та можливості, на основі експрес-методів їх контролю встановити об'єктивну характеристику якості НП на місцях їх реалізації.

Найбільший вплив на зміну показників якості НП, особливо в літній період, мають випаровуваність та хімічні перетворення вуглеводневих компонентів, а також їх хімічна стабільність у процесі зберігання. Це пов'язано з тим, що, по-перше, бензини часто зберігають протягом тривалих термінів, а по-друге, для приготування бензинів використовують компо-

ненти вторинного походження, які значно відрізняються за хімічною стабільністю, і компоненти, що містять певну кількість алкенових вуглеводнів, які легко вступають у реакцію з киснем та вільними радикалами інших вуглеводнів. Внаслідок окислення в пальному накопичуються кислі продукти (органічні кислоти), далі відбувається ущільнення, полімеризація, конденсація продуктів окислення, накопичуються смоли та осадки [2]. Процес окислення залежить від вуглеводневого, групового складу і технологій виробництва пального, а також від температури. Відомо, що в разі підвищення температури всі вказані фізико-хімічні перетворення інтенсифікуються. Одним з показників випаровуваності є фракційний склад. Внаслідок процесу випаровування втрачаються легкі фракції пального, що призводить до погіршення пускових властивостей двигунів, сумішоутворення пального з повітрям, повноти згорання пального тощо [1]. Так, наприклад, температура википання 10% пального (не вище 75°C) характеризує пускові властивості двигуна за низьких температур повітря і здатність до утворення „пробок” у системі подачі пального; температура википання 50% (не вище 120°C) характеризує плавність переходу роботи двигуна з одного режиму в інший і стабільність його роботи; температура кінця кипіння від 205°C до 215°C характеризує повноту випаровування пального. Таким чином, фракційний склад НП є найважливішим експлуатаційним показником НП, і його визначення є обов'язковим в експрес-методах контролю якості НП.

Також важливою експлуатаційною вимогою до моторних палив є забезпечення нормального бездетонаційного згорання в двигунах, для яких ці палива застосовуються. Мірою детонаційної стійкості для автобензинів є октанове число (цетанове для дизельного пального). Часто на АЗС для підвищення детонаційної стійкості з метою фальсифікації НП при відпуску його споживачам використовуються присадки та добавки (антидетонатори), найбільш ефективним з яких (і одночасно шкідливим з точки зору екології) є тетраетилсвинець $Pb(C_2H_5)_4$ (ТЕС) – небезпечна речовина для

здоров'я людини і довкілля, яка за температури 200-250°C легко розпадається на свинець і вільні радикали (етил). Наявність у НП свинцю концентрацією більше, ніж 0,013 г/дм³, дає підставу вважати, що НП є фальсифікатом, виготовленим з додаванням ТЕС. Отже, контроль октанового числа автобензинів, а також концентрації свинцю у них є одним з обов'язкових експлуатаційних та екологічних показників при відпуску НП споживачам.

В Україні прийняте законодавство щодо покращання екологічного стану та Постанови уряду про припинення використання етильованих бензинів. За останні роки одним із завдань нафтопереробної промисловості є одержання високооктанового пального за рахунок октанопідвищуючих добавок, у першу чергу таких, як етанол, метилтрет-бутиловий ефір тощо, які не тільки підвищують октанове число бензинів, а також знижують рівень CO у вихідних газах і сприяють більш повному згорянню вуглеводнів.

За аналогією з октановими числами для оцінки моторних властивостей дизельних двигунів застосовуються показники цетанових чисел (нормуються для дизельного пального не менше 45 одиниць). Чим вище цетанове число дизпалива, тим кращі його пускові властивості, коротший період затримки самоспалаху, більша повнота згорання пального, менша задимленість викидних газів і схильність пального до відкладання нагарів у камері згорання і в форсунках [1]. Тому контроль дизпалив в умовах відпуску його споживачам за показником цетанового числа є також обов'язковим.

Перехід автотранспорту України на неетильовані бензини, обмеження в них вмісту ароматичних вуглеводнів до 58% мас. (до 01.01.2006 р.) та бензолу до 5% мас. поставили перед вітчизняною паливною промисловістю завдання щодо створення екологічно безпечних бензинів без погіршення їх якості. Це завдання можна успішно вирішити шляхом зміни вуглеводневого складу пального в бік збільшення вмісту ізопарафінових фракцій, або шляхом застосування менш токсичних, ніж ТЕС антидетонаційних присадок на основі оксигенатних добавок (метанолу, етанолу, ізопропанолу, ізобутанолу, простих ефірів). Вміст останніх у товарних бензинах становить 3-15% об., що еквівалентно 2,0-2,7% кисню. Дані оксигенати значно підвищують детонаційну стійкість бензинових фракцій, потужність та економічні характеристики двигунів, зменшують вміст у відпрацьованих газах оксиду вуглецю на 15-20% і вуглеводнів на 7-8% [3]. Таким чином, присутність ароматичних вуглеводнів у бензинах є бажаним і навпаки, наявність їх у дизельному пальному погіршує процес згорання пального, оскільки ароматичні вуглеводні мають високі температури спалаху (500-600°C). Також негативно вони впливають на експлуатаційні властивості мастильних матеріалів, крім того підвищують гіроскопічність бензинів [1]. Тому є необхідність контролювати якість сумішевих бензинів на основі домішок біологічного походження в

умовах відпуску їх споживачам за показниками масової частки кисневмісних сполук (нормуються з 01.01.2005 р.), перш за все етанолу (етилового спирту, ефірів) та стабілізуючих домішок, що є одночасно і експлуатаційними, і екологічними показниками.

Одним із важливих показників якості пального та мазутів є масова частка сірки. Сірка є дуже агресивним компонентом, який викликає корозію металевої апаратури, особливо кольорових металів (міді та її сплавів). Тому контроль даного показника із застосуванням експрес-методів є також важливим.

Відповідно до Правил обов'язкової сертифікації нафти та нафтопродуктів ідентифікація бензинів автомобільних проводиться за показниками детонаційної стійкості, фракційного складу, концентрації свинцю та масової частки бензолу.

Ідентифікація дизпалив проводиться за показниками температури спалаху, температури застигання та масової частки сірки. Зважаючи на це та враховуючи викладені вище обґрунтування, експрес-контроль вказаних показників в умовах АЗС є оптимальним та достатнім для визначення якості й екологічної безпеки НП при відпуску їх споживачам.

Суттєву роль при відпуску НП споживачам в умовах АЗС відіграють кількісні показники відпущеного НП в об'ємних одиницях, що фіксується паливо-роздавальними колонками. Також важливу роль у здійсненні податкових та митних операцій відіграє зняття залишків НП в умовах АЗС у резервуарах для зберігання НП, які в обов'язковому порядку повинні мати калібрувальні таблиці. Отже, контроль кількісних показників НП в умовах АЗС поряд з якісними є бажаними при експрес-контролі.

Згідно з комплексними заходами щодо повної легалізації роздрібного товарообміну та розвитку цивілізованої торгівлі, розроблених Міністерством економіки та з питань європейської інтеграції України (лист № 54-20/532-10 від 12.02.2004 р.), Кабінет Міністрів України доручив Держспоживстандарту України опрацювати питання доцільності створення обладнаних мобільних лабораторій для експрес-методів визначення показників якості та безпеки моторних палив.

На виконання цих доручень працівниками ДП „Івано-Франківськстандартметрологія” спільно з науковцями Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за сприяння Держспоживстандарту України, ДП „Укртестметрстандарт” (м. Київ) та Івано-Франківської облдержадміністрації в ініціативному порядку створено мобільну лабораторію для експрес-контролю кількості та якості НП.

З цією метою були проаналізовані існуючі технічні засоби випробувань згідно зі стандартизованими методиками випробувань у стаціонарних умовах на предмет придатності їх до використання в умовах транспортування, а також кліматичних умовах навколишнього середовища, особливо в зимовий період. Наприклад, встановлено, що для визначення вмісту

бензолу та сумарного вмісту ароматичних вуглеводнів за ГОСТ 29040-91 „Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов”, суть якого полягає в хроматографічному розділенні вуглеводнів бензину на високополярній селективній нерухомій фазі, використовується хроматограф „ЦВЕТ-500М”, який не придатний для постійного транспортування та експлуатації за низьких температур у зимовий період (як і деякі спектрофотометри). Таким чином, процес ідентифікації НП в умовах АЗС може бути розділеним: частина показників якості та безпеки НП може контролюватись в умовах АЗС, інша за умови відбору проб переносними пробовідбірниками в умовах стаціонарних лабораторій. Що ж стосується інших технічних засобів для експрес-методів контролю НП в умовах АЗС, на сьогоднішній день вони випускаються вітчизняною промисловістю та промисловістю близького зарубіжжя і можуть використовуватись. В аналітичній хімії розроблено понад 20 експрес-методів для контролю якості НП у лабораторіях та польових умовах. Для кількісного й якісного експрес-контролю НП розроблена група методів, що використовує теорію автодетекторної хемосорбційної індикаторно-рідинної хроматографії. Ці експрес-методи дають можливість визначити вуглецевий склад НП, вміст води, а також кількість присадок та мікродомішок, включаючи сірчисті. Розроблено експрес-методи визначення ароматичних вуглеводнів в автобензинах, вмісту меркаптанової сірки, ТЕС, водорозчинних кислот та лугів.

За допомогою змонтованого на базі автомобіля „ГАЗель” (вантажно-пасажирський варіант) обладнання проводиться:

- визначення фракційного складу рідких нафтопродуктів згідно з ГОСТ 2177 за допомогою апарата АРНС-1М (діапазон вимірювання 0-400 °С, похибка вимірювання $\pm 0,5^\circ\text{C}$);

- експрес-визначення типу (марки) бензинів та дизпалив (октанового та цетанового числа) за допомогою октанометра (похибка вимірювання: октанового числа – не більше 0,8; цетанового числа – не більше 1,0 і може застосовуватись за температур $-10...+35^\circ\text{C}$);

- визначення концентрації свинцю за ГОСТ 28828 за допомогою фотоелектроколориметра КФК-3 (похибка вимірювання $\pm 5\%$);

- визначення масової частки сірки (ламповим методом) в автобензинах та дизпаливі за ГОСТ 19121 (абсорбер, лампочка, краплевловлювач, скло лампове, насос водоструменевий);

- визначення температури спалаху дизпалива у закритому тиглі за ГОСТ 6356 за допомогою приладу ПВНЭ (діапазон вимірювання 0-250 °С, похибка вимірювання $\pm 1^\circ\text{C}$);

- визначення густини НП за допомогою ареометрів за ГОСТ 3900 (циліндри скляні по ГОСТ 18481, ареометри, термометри ртутні скляні лабораторні ТЛ-4 4-Б2, термостат з похибкою 0,2 °С);

- визначення наявності механічних домішок та води за ДСТУ 4063 в автобензинах (скляний циліндр діаметром від 40 до 55 мм);

- визначення кольору автобензинів за ДСТУ 4063 (скляний циліндр діаметром від 40 до 55 мм);

- визначення вмісту водорозчинних кислот та лугів за ГОСТ 6307 (лабораторний посуд та хімічні реактиви).

Експрес-лабораторія обладнана індикаторними трубками:

- ИТ-ОЧ для експрес-визначення октанового числа автобензинів;

- ИТ-АУБ для експрес-визначення масової частки ароматичних вуглеводнів в автобензинах (мінімальна концентрація 0,1%);

- ИТ-ТЭС для експрес-визначення ТЕС в автобензинах (мінімальна концентрація ТЕС 0,00001%);

- ИТ-М для експрес-визначення вмісту метанолу (мінімальна концентрація 0,01%);

- ИТ-СС для експрес-визначення вмісту спиртів в автобензинах (мінімальна концентрація 0,01%);

- ИТ-ВКЩ для експрес-визначення водорозчинних кислот та лугів (мінімальна концентрація 0,01%).

Вказане обладнання розміщене в переобладнаному пасажирському відсіку автомобіля „ГАЗель”. Крім того, у вантажному відсіку автомобіля розміщене обладнання для:

- перевірки та державної метрологічної атестації паливороздавальних колонок з класом точності 0,25–0,4% у діапазоні номінальних витрат 0,04–0,16 м³/год (комплект мірників з похибкою $\pm 0,1\%$; секундомір з похибкою $\pm 0,2$ с; набір термометрів з діапазоном вимірювань $-60...+50^\circ\text{C}$);

- перевірки колонок для скрапленого газу з класом точності 0,5–1% у діапазоні номінальних витрат 0,3–3 м³/год (еталонний лічильник зрідженого газу фірми „ADAST-SYSTEMS a. s.”, Чехія. Діапазон вимірювання 0,3–3 м³/год, відносна похибка $\pm 0,12\%$);

- калібрування горизонтальних резервуарів та складання калібрувальних таблиць за допомогою програми KalibrG (рулетки вимірювальні 2-го класу 20 м і 50 м; лінійка вимірювальна металічна 0-500 мм з похибкою ± 1 мм; товщиномір ультразвуковий з діапазоном 0,3-30 мм та похибкою $\pm 0,1$ мм; штангенциркуль 0-250 мм з похибкою $\pm 0,05$ мм, метршток 0–4300 мм з похибкою ± 1 мм).

Додатково лабораторія обладнана електричними кабелями живлення, контуром заземлення, термоізоляцією, вентиляцією, освітленням, водопровідними шлангами, пробовідбірником, мірними циліндрами, лабораторним посудом та персональним комп'ютером. Розгортання лабораторії в умовах АЗС та весь процес контролю за кількісними та якісними показниками НП проводиться протягом 2-3 годин.

Лабораторія зареєстрована в органах Держнаглядохоронпраці та Державтоінспекції, а також акредитована Держспоживстандартом України як вимірювальна лабораторія.

Впровадження експрес-методів контролю якості НП потребує також створення відповідно нової або коригування чинної нормативної

бази. Негативні висновки з експрес-контролю не завжди можуть носити фіскальний характер, а будуть лише підставою для проведення випробувань за чинними арбітражними методами в стаціонарних акредитованих лабораторіях. Крім того, повинні бути зареєстровані в Мініюсті України нормативно-правові документи, які б регламентували порядок доступу експрес-лабораторії на об'єкти державного нагляду, порядок спрощеного порівняно з чинним відбору проб на АЗС для експрес-аналізу, визначення суб'єктів, уповноважених на проведення цих робіт, порядок прийняття рішень за результатами експрес-аналізу та проведення за необхідності арбітражних аналізів, а також пов'язані з цим відповідні фінансові питання.

Література

1. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. – М.: Химия, 1966. – 280 с.
2. Вязніцев Ю.В., Лісафін Д.В. Дослідження зміни фізико-хімічних властивостей автобензинів під час довготривалого зберігання // Розвідка та розробка робочого середовища на достовірність обліку газу в комунально-побутовій сфері. – 2004. – № 1. – С. 70-75.
3. Мартинюк А.Д., Лютий С.М., Кочірко Б.Ф., Олійников О.П. Стан і проблеми виробництва в Україні оксигенних добавок для підвищення детонаційної стійкості автомобільних бензинів // Нафта і газ України: Збірник наукових праць. – 2000. – С. 152-153.