Склад та характеристики рідкого вуглеводневого палива

Елементний та фракційний склад нафти

Елементний склад нафти характеризується наявністю та кількістю хімічних елементів, які входять до складу нафти: вуглецю (82-87 мас.%), водню (11-15 мас. %), сірки (0,1-7,0 мас.%), азоту (до 2,2 мас.%), кисню (до 1,5 мас.%) та ін. Вуглець і водень входять до складу нафти у вигляді сполук вуглеводнів. Сірка як правило міститься або у сполуках (меркаптанів, сульфідів тощо) або рідко – у вільному стані. 70-90% всіх сірчистих сполук концентрується у мазуті і гудроні. Кисень і азот перебувають у зв'язаному стані (нафтенові кислоти, смоли, феноли, аміни тощо). Домішки нафти – пісок та глини (до 0,15%), вода (до 50% і більше), солі (0,0001-10 г/дм^3).

Нафта являє собою складну суміш органічних сполук. У її складі виявлені сотні вуглеводнів різної будови, численні сполуки. Повністю розділити таку суміш на індивідуальні з'єднання неможливо, але це й не потрібно ні для технічної характеристики нафтової сировини, ні для його промислового використання. Навіть склад бензинів відомий лише на 80%. Тому зараз використовуються методи аналізу, що дозволяють визначити груповий хімічний чи структурно-груповий склад нафти і її фракцій.

До складу рідкого палива входять: вуглець, водень, кисень, азот, сірка, а також волога *W* і мінеральні домішки – зола *A*. Наявність кисню й азоту, що становлять внутрішній баласт палива, знижує частку горючих елементів й енергетичну його цінність. Вміст кисню в мазуті – менш ніж 1 %. Вміст азоту у рідких паливах не перевищує 1 %.

Зола й волога становлять зовнішній баласт палива. В мазуті вміст золи – 0,1...0,3 %, вологи – 1...2 %. Вуглець - найважливіша складова палива; чим вище його вміст, тим вище теплота згоряння.

$$C+O_2=CO_2+33{,}65 \text{ МДж.} \qquad C+O_2=CO+20{,}5 \text{ МДж.}$$

При згорянні палива відбувається окислювання вуглецю киснем повітря, що подається в топлення, з утворенням CO_2 при повнім його окислюванні й CO — при неповном. У першому випадку при згорянні 1 кг вуглецю виділяється 33,65 МДж теплоти, в другому — 20,5 МДж. Вміст вуглецю у мазуті — 83...85 %.

Реакція окислювання водню відбувається також з виділенням теплоти. При згорянні 1 кг водню можна одержати 120,8 МДж теплоти.

$$H_2+0{,}5O_2 = H_2O+120{,}8 \text{ МДж.}$$

Вміст водню у рідкому паливі – до 10 %.

Третім горючим елементом палива є сірка. У паливі втримуються три види сірки:

органічна $S_{ор}$, колчеданна $S_к$ і сульфатна $S_с$. Органічна сірка перебуває в складних органічних сполуках з вуглецем, воднем, азотом і киснем, колчеданна - у з'єднанні із залізом і сульфатна - в окисленому стані у вигляді солей сірчаної кислоти ($CaSO_4$, $MgSO_4$, $FeSO_4$ й інших).

$$S+O_2=SO_2+9{,}3 \text{ МДж.}$$

Сірка органічн і колчеданна становлять горючу, або летучу, сірку $S_Л$, тобто $S_л = S_{ор} + S_к$.

Сірка сульфатна не є горючою й включається в мінеральну частину палива, тобто в золу. Вміст горючої сірки у мазуті - 0,5...3 %.

Незважаючи на те. що летуча сірка є горючим елементом, наявність її в паливі небажано. При згорянні сірки утвориться сірчистий ангідрид SO_2 з незначною домішкою сірчаного ангідриду SO_3, що, з'єднуючись із водяними парами, що перебувають у димових газах, дає сірчисту кислоту, що викликає корозію хвостових поверхонь нагрівання. Крім того, сірчистий ангідрид забруднює атмосферу.

При складанні матеріального балансу групового складу враховуються тільки три класи вуглеводнів: *насичені аліфатичні* (алкани), *нафтенові* (циклани) і *ароматичні* (арени).

Гібридні вуглеводні сконцентровані переважно у висококиплячих фракціях нафти, що ускладнює визначення їх групового хімічного складу.

Алкани та ізоалкани є у всіх нафтах у кількостях від 3-5 до 50-60% і більше. До групи рідких при звичайних температурах алканів входять гомологи метану від пентану (C_5H_{12}) до гексадекану ($C_{16}H_{34}$). Багато з них, що киплять від 28 (ізопентан) до 300 °С, входять до складу головної маси нафт, однак максимальна їхня кількість міститься у фракціях, що википають від 200 до 300 °С.

Рідкі алкани входять до складу майже всіх нафт, однак їхній вміст у різних нафтах коливається від 40 до 0%.

До *твердих алканів* відносять як нормальні, так і ізоалкани від гексадекану $C_{16}H_{34}$, що має температуру плавлення 18,1 °С до гептоконтану $C_{70}H_{142}$ з температурою плавлення понад 100 °С. Суміші твердих алканів входять до складу нафтових *парафінів* (технічний, медичний, сірниковий), церезинів. Добре очищений парафін являє собою білу, напівпрозору, аморфну масу з матовим зламом, без запаху і смаку, густиною від 0,865 до 0,94 г/см^3. Температура плавлення 23-71°С.

Церезини зовні важко відрізнити від парафінів, але вони мають температуру плавлення 65-88°С,. Їх виділяють з важких залишків вакуумної перегонки нафт, переважно нафтенового типу при їхній депарафінізації і з горючого мінералу – озокериту.

Парафіни і церезини застосовують при виготовленні свічок і сірників, для обробки тканин, просочення паперу, в електротехніці як діелектрики, у граверній справі й ін. Важливим застосуванням парафіну, як хімічної сировини, є переробка його в жирні кислоти

шляхом окиснювання повітрям при температурі 140°С з каталізаторами (солями марганцю, кобальту й ін.).

Високомолекулярні жирні кислоти, що утворюються, заміняють рослинні жири в миловарінні й у виробництві синтетичних миючих засобів.

Ароматичні вуглеводні (арени) представлені в нафтах в основному моноциклічними вуглеводнями, а також невеликими кількостями біциклічного ряду нафталіну, трициклічного ряду антрацену і більш конденсованих вуглеводнів. Арени відрізняються високою реакційною здатністю, вступаючи в реакції заміщення, приєднання і конденсації.

Ароматичні вуглеводні – надзвичайно цінна сировина для промисловості органічного синтезу, після виділення їх з нафти. Інший напрямок їхнього використання – безпосередньо в складі нафтових фракцій, що складають моторні палива, тому що вони найменш схильні до детонації. Однак небажана присутність аренів у дизельному паливі, тому що вони погіршують процес його згоряння, а в паливах для повітряно-реактивних двигунів (ПРД) їхня кількість обмежується до 20-22%, оскільки вони збільшують сажоутворення.

Нафтенові вуглеводні (циклопарафіни, циклоалкани чи циклани) за хімічними властивостями близькі до представників вуглеводнів жирного ряду, а за циклічною будовою нагадують вуглеводні ароматичного ряду. Нафтени підрозділяють на *моноциклічні* C_nH_{2n}(циклопентан C_5H_{10}, циклогексан C_6H_{12}); *біциклічні* CnH_{2n-2} (декалін $C_{10}H_{18}$); *три- і поліциклічні* C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6} і т.п.

Нафтенові вуглеводні входять до складу всіх нафт (25-75%), причому в більшості нафт вони переважають. Кількість нафтенів у фракціях зростає в міру збільшення їхньої густини. Моноциклічні нафтени містяться в основному у фракціях до 300°С, біциклічні з'являються в середніх бензинових (130-150°С) і зберігаються у висококиплячих, трициклічні знаходяться у фракціях, що википають при температурі понад 200°С.

Неграничних вуглеводнів природні нафти не містять чи містять дуже мало, але вони часто складають значну частину рідких і газоподібних продуктів термічної деструктивної переробки нафти і її фракцій. Висока реакційна здатність неграничних вуглеводнів дозволяє використовувати їх як сировину для органічного синтезу, однак вони знижують хімічну стабільність нафтопродуктів.

Асфальтосмолисті речовини є невід'ємним компонентом майже всіх нафт. Після відгону з нафти світлих фракцій, легких олій, а також важких мазутних фракцій залишається складна суміш смолистих продуктів, що представляють собою темну і густу масу – гудрон, кількість якого в смолистих нафтах може досягати 40%. Смолисті й асфальтові речовини, що складають гудрон, розглядаються як високомолекулярні сполуки складної гібридної будови, що включають вуглець, водень,кисень, сірку й азот.

Важливим показником якості нафти є **фракційний склад**. Фракційний склад визначається при лабораторній перегонці, у процесі якої при температурі, що підвищується поступово, з нафти відганяють частини - фракції, що відрізняються друг від друга межами википан. Кожна із фракцій характеризується температурами початку й кінця кипіння.

При промисловій перегонці нафти використовують не лабораторний метод поступового випару, а схеми з так називаним однократним випаром і подальшою ректифікацією. Фракції, що википають до 350 °С, відбирають при тиску, що трохи перевищує атмосферний; вони мають назву *світлих дистилятів* (фракцій). Звичайно при атмосферної перегонці одержують наступні фракції, назву яким привласнено залежно від напрямку їхнього подальшого використання:

початок кипіння - 140 °С - бензинова фракція;

140-180 °С - лігроінова фракція (важка нафта)

140-220 °С (180-240 °С) - гасова фракція

180-350 °С (220-350 °С, 240-350 °С)- дизельна фракція (легкий або атмосферний газойль, соляровий дистилят).

Залишок після відбору світлих дистилятів (фракція, що википає вище 350 °С) називається *мазутом*. Мазут розганяють під вакуумом, при цьому залежно від напрямку переробки нафти одержують наступні фракції:

а) для одержання палив – 350-500 °С - вакуумний газойль (вакуумний дистилят); > 500 °С - вакуумний залишок (гудрон)

б) для одержання масел – 300-400 °С (350-420 °С) - легка масляна фракція (трансформаторний дистилят); 400-450 °С (420-490 °С) - середня масляна фракція (машинний дистилят); 450-490 °С - важка масляна фракція (циліндровий дистилят) > 490 °С – гудрон.

Мазут й отримані з нього фракції називають *темними*. Продукти, одержувані при вторинних процесах переробки нафти, так само, як і при первинній перегонці, відносять до світлих, якщо вони википають до 350 °С, і до темних, якщо межі википан 350 °С й вище.

Класифікація нафти за фізичними властивостями, хімічна та технологічна класифікація нафти

За *густиною* нафти поділяли на:

- легкі нафти < 828 кг/м^3
- обважнені 828-884 кг/м^3
- важкі >884 кг/м^3

В легких нафтах можна припускати наявність значної кількості бензинових фракцій. При цьому вміст смолистих та сірчистих сполук незначний, а тому виготовлені з таких нафт

масла мають високу якість та змащувальні властивості. Важкі нафти передбачають високий вміст смол. Для отримання з них масел необхідні спеціальні методи: очищення вибірковими розчинниками, адсорбентами і т.д. Саме в такий спосіб отримують авіаційне мастило. Дана класифікація є умовною і не відображає хімічного складу нафти.

Класифікація на́фт **за хімічним складом** – розподіл нафт на основі переважання вмісту в нафті будь-якого одного чи декількох класів вуглеводнів.

Розрізняють нафти:

- парафінові,
- парафіно-нафтенові,
- нафтенові,
- парафіно-нафтено-ароматичні,
- нафтено-ароматичні,
- ароматичні.

У парафінових нафтах всі фракції містять значну кількість алканів: бензинових — не менше 50 %, масляних — 20 % і більше.

У парафіно-нафтенових нафтах містяться поряд з алканами у проміжних кількостях циклоалкани, вміст аренів невеликий. Як і в чисто парафінових, у нафтах цієї групи мало смол і асфальтенів.

Для нафтенових нафт характерний високий (до 60 % і більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, смоли і асфальтени є також в обмеженій кількості.

У парафіно-нафтено-ароматичних нафтах вуглеводні усіх трьох класів містяться приблизно в однакових кількостях, твердих парафінів мало (не більше 1,5 %), а кількість смол і асфальтенів сягає 10 %.

Нафтено-ароматичні нафти характеризуються переважним вмістом циклоалканів і аренів, особливо у важких фракціях. Алкани є тільки в легких фракціях, причому в невеликій кількості. Вміст твердого парафіну в нафті не перевищує 0,3 %, а смол і асфальтенів — 15 — 20 %.

Ароматичні нафти характеризуються високою густиною; у всіх фракціях цих нафт міститься багато аренів.

Технологічна класифікація нафти. Нафти підрозділяють *на класи* - по вмісту сірки в нафті, бензині, реактивному й дизельному паливі; *типи* - по виходу фракцій до 350 °С; *групи* – по потенційному змісті базових масел; *підгрупи* - по індексі в'язкості базових масел, *види* – по змісту твердих алканів (парафінів) у нафті (табл. 2.4).

Малосірчаста нафта містить не більше 0,5 % сірки, при цьому бензинова й реактивно-паливна фракції - не більше 0,1 %, дизельна - не більше 0,2 %.

Сірчиста нафта містить від 0,51 до 2,0% сірки, при цьому бензинова фракція - не

більше 0,10%, реактивно-паливна – ні більше 0,25%, дизельна - не більше 1,0%. Якщо один або кілька видів дистилятних палив містять сірку п більшій кількості, то нафту відносять до високосірчастої.

Високосірчиста нафта містить більше 2 % сірки, вміст сірки в дистилятах із цієї нафти становить: у бензиновому - більше 0,1%; реактивно-паливному – більше 0,25 %, дизельному – більше 1,0 %.

Якщо в нафті втримується не більше 1,5 % парафіну й із цієї нафти можна без депарафінізації одержати реактивне паливо, зимове дизельне паливо з межами перегонки 240- 350 °С и температурою застигання не вище -45 °С, а також індустріальні базові масла, то таку нафту відносять до *малопарафінчастих*. Якщо в нафті втримується 1,5-6,0 % парафінів і з її можна без депарафінізації одержати реактивне паливо й літнє дизельне паливо з межами кипіння 240- 350 °С и температурою застигання не вище -10 °С, то нафту відносять до *парафінчастої.* Для одержання дизельного зимового палива й базових дистилятних масел із цих нафт потрібно депарафінізація. Нафти, у яких утримується більше 6,0 % парафіну, називають *високопарафінчастими.* З них і реактивне, і літнє дизельне паливо одержують тільки після депарафінізації.

Технічна класифікація. Стандарт дає визначення сирої та товарної нафти.

Сира нафта – рідка природна суміш вуглеводнів широкого фракційного складу, яка містить розчинений газ, воду, мінеральні солі, механічні домішки.

Товарна нафта, яка підготовлена для постачання споживачам у відповідності з діючими нормативними і тех. документами, які прийняті в установчому порядку. В залежності від масової долі сірки нафта розділяється на наступні класи:

-малосірчиста-до 0,6% включно;

-сірчиста від 0,61-1,8%;

- високосірчиста-від 1,81-3,5%;

- дуже викосірчиста – більше ніж 3%;

За густиною нафти поділяються на 5 типів: густина не більше 830кг/м^3-особливо легка; 830-850 кг/м^3 - легка; 850-870 кг/м^3 – середня; 870-895 кг/м^3 - важка, більше 895 кг/м^3 - бітумна.

За ступенем підготовки нафта поділяється на три групи: вміст води (%) для перших двох видів 0,5, а для третього 1,0; концентрація хлоридів, мг/дм^3-1-100 мг/дм^3, 2-300 мг/дм^3, 3-900 мг/дм^3, тиск насичених парів у всіх 0,05 кПа, вміст сірководню-1-20,2-50,3-100.

Визначення густини нафти

Ця величина може служити самостійною характеристикою, а також використовується при визначенні питомої рефракції, характеристичного фактора й ін.

Відносна густина нафти й нафтопродуктів звичайно визначається при 20 °С и позначається ρ_t , тобто стосовно густини води при 4 °С. Відносну густину нафти і нафтопродуктів при інших температурах можна визначити по формулі:

$$\rho_{t2} = \rho_{t1} - a(t_2 - t_1),$$

де ρ_{t2}, ρ_{t1} – густина при температурах t_2 і t_1 ($t_2 > t_1$); a – середня температурна поправка густини на 1°С.

У якості стандартного у нашій країні прийнятий ареометричний метод визначення густини (ДСТУ EN ISO 3675:2012 «Нафта сира та нафтопродукти рідкі. Метод лабораторного визначення густини ареометром».

У середньому відносна густина нафти коливається від 0,82 до 0,90, однак існують нафти із густиною близької до одиниці; є також нафти, густина яких значно менше (0,720 - 0,770).

Густина нафти залежить від багатьох факторів: хімічної природи речовин, що входять до неї, фракційного складу, кількості смолистих речовин, кількості розчинених газів й інших, тому в ДСТУ на реактивні палива, гас, деякі бензини вона є нормованим показником. Густина нафти залежить і від глибини залягання, як правило, зменшуючись зі збільшенням глибини залягання.

Густина вузьких фракцій нафти помітно залежить від хімічного складу, що видно на прикладі індивідуальних вуглеводнів. Так, вуглеводні, у молекулі яких шість атомів вуглецю (гексан, циклогексан і бензол), перегоняються у вузькому інтервалі температур (від 68,7 до 81 °С), однак значення їхньої відносної густини істотно розрізняються (0,660 – 0,879).

Тиск насиченої пари нафти

Насичена пара – пара, що перебуває в термодинамічній рівновазі з рідиною або твердим тілом того ж складу. Тиск насиченої пари сильно залежить від температури. При рівності зовнішнього тиску і насиченої пари відбувається кипіння (рідини).

Різні речовини при даній температурі мають різні тиски насиченої пари. Тиск насичених пар товарної нафти, автомобільних бензинів є одним з найважливіших показників якості відповідно, що характеризує безпека продукції й підметом обов'язковому включенню в усі види технічної документації. ДСТУ 4160-2003 «Нафтопродукти. Визначення тиску насиченої пари. Метод Рейда» встановлює метод визначення тиску насичених пар у нафті, летучих нев'язких нафтопродуктах і моторних паливах. Метод полягає у вимірі тиску насичених пари випробуваних продуктів при температурі (37,8 ± 0,1) °С і співвідношення обсягів, займаних випробуваним нафтопродуктом і його парами, 1:4, з попереднім диспергуванням (розсіянням) аналізованої проби в аерозольний стан.

Індекс в'язкості нафти

Для оцінки в’язкістно-температурних властивостей масел застосовують також наступні показники: індекс в'язкості ІВ; температурний коефіцієнт в'язкості ТКВ; в’язкістно-температурний коефіцієнт ВТК (використовується дуже рідко).

Індекс в'язкості - це відношення кінематичної в'язкості нафтопродукту при 50 й 100 °С. Він характеризує тільки положистість в’язкістно-температурної кривої при високих температурах, коли в'язкість змінюється вже відносно мало.

Найбільш пологу в’язкістно-температурну криву мають н-алкани, а найбільш круту - арени. В'язкість розгалужених алканів незначно менше в'язкості їхніх ізомерів нормальної будови й мало змінюється при зниженні температури.

У світовій практиці для оцінки в’язкістно-температурних властивостей масел широко використовується індекс в'язкості Діна і Девіса. Це відношення в'язкості досліджуваного масла при 37,8 °С (100 °F) і 98,9°С (210°F) до в'язкості при цих температурах еталонних масел, в'язкість яких при 98,9 °С дорівнювала би в'язкості масла, що досліджується, в умовних одиницях (секундах Сейболта). Індекс в'язкості одного масла дорівнює 100 (пенсільванська парафінчаста нафта), а іншого – 0 (смолиста нафта Мексиканського заливу). Далі по таблицях варто знайти, чому дорівнює в'язкість цих еталонних масел при 37,8 °С и обчислити індекс в'язкості Діна і Девіса по формулі:

$$ІВ=[(L - X/(L-H)]\ 100,$$

де L - в'язкість прн 37,8 °С еталонного масла з ІВ = 0; H-те ж з ІВ = 100; X - те ж, для випробуваного масла.

Поверхневий натяг

Для різних нафт поверхневий натяг на границі з повітрям коливається в межах 25-30 мН/м. Нафтопродукти, погано очищені від полярних домішок, також мають низький поверхневий натяг на границі з водою. Для добро очищених бензинів та масел поверхневий натяг становить до 50 мН/м. Найбільший поверхневий натяг при температурі 20°С мають ароматичні вуглеводи, найменший - алкани, а нафтени і олефіни займають проміжне положення.

Поверхневий натяг вуглеводнів і нафтових фракцій лінійно зменшується з підвищенням температури й при критичній температурі дорівнює нулю. Зі збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ-рідина зменшується.

Температура спалаху нафтопродуктів, визначення нижньої і верхньої межі вибуховості

Температура спалаху – найнижча температура горючої речовини, при якій над її поверхнею утворюється пари або гази, здатні спалахнути від джерела запалювання, але

швидкість їх утворення ще недостатня для стійкого горіння.

За температурою спалаху розрізняють:

- *легкозаймисті рідини* (ЛЗР) – рідини, які мають температуру спалаху, що не перевищує 61 ^{0}С у закритому тиглі (бензин, ацетон, етиловий спирт).

- *горючі рідини* (ГР) – рідини, які мають температуру спалаху понад 61 ^{0}С у закритому тиглі або 66 ^{0}С у відкритому тиглі (мінеральні мастила, мазут, формалін).

Температура запалення – температура, при якій суміш палива та окислювача горить більше ніж п’ять секунд.

Нижня (НКМ) та верхня (ВКМ) концентраційні межі поширення полум'я – це мінімальна та максимальна об'ємна (масова) доля горючої речовини у суміші з даним окислювачем, при яких можливе займання (спалахування) суміші від джерела запалювання з наступним поширенням полум'я по суміші на будь-яку відстань від джерела запалювання.

Суміші, що містять горючу речовину нижче НКМ чи вище ВКМ горіти не можуть. Розрізняють також **нижню (НТМ) та верхню (ВТМ) температурні межі поширення полум'я газів та парів** в повітрі. НТМ та ВТМ – це такі_температури речовини, за яких їх насичені пари утворюють в даному__окислювальному середовищі концентрації, рівні відповідно НКМ та ВКМ.

Температурні межі поширення полум'я використовують зокрема для вибору температурних умов зберігання рідин у тарі, за яких концентрація насичених парів буде безпечною з точки зору пожежовибухонебезпеки. Існують і інші показники для оцінки пожежної та вибухової небезпеки речовин-та матеріалів, які визначаються за стандартними методиками.

Питома теплоємність, теплопровідність та ентальпія рідких нафтопродуктів

Питома теплоємність - кількість теплоти, що одержує або віддає 1 кг речовини при зміні його температури на 1 К.

Теплоємність органічних речовин визначається по формулі

$$C^0_p=a+bT+cT^2,$$

де C^0_p – молярна теплоємність при постійному тиску, Дж/(моль·К); a,b,c, – коефіцієнти загального рівняння $C^0_p=f(T)$; Т – температура, К.

Для розрахунку питомої теплоємності рідких нафтопродуктів використають емпіричну формулу Крега:

$$C=(1,687+0,00339t)/\sqrt{(\rho^{15}_{15})},$$

де С – істинна теплоємність, кДж/(кг·К), t – температура, ^{o}С; ρ^{15}_{15} – відносна густина

речовини при температурі 15°С до густини води при температурі 15°С.

Теплопровідність нафтопродуктів залежить від їхнього хімічного складу, фазового стану, температури й тиску. Найменшу теплопровідністю мають гази й пари, найбільшу – тверді нафтопродукти, проміжне положення займають рідини. Теплопровідність нафтопродуктів відносно низька, нижче теплопровідності води й у сотні разів менше теплопровідності металів.

Теплопровідність рідких нафтопродуктів збільшується з підвищенням їхньої молекулярної ваги. З підвищенням тиску теплопровідність рідких нафтопродуктів зростає. Коефіцієнт теплопровідності нафтопродуктів змінюється в межах 0,1–0,16 Вт/(м·К). У розрахунках використовують середнє значення 0,13 Вт/(м·К). При проведенні більше точних розрахунків використовують формулу Крега-Сміта, справедливу при температурі 273–473 К.

Таблиця 1.1 – Теплотехнічні властивості нафти та нафтопродуктів

Речовина	Густина, кг/м^3	В'язкість, Па·с	Теплоємність, кДж/(кг·К)	Теплопровідність, Вт/(м·К)
Нафта	860	0,0086	2,10	0,136
Мазут	970	0,0572	3,65	0,097
Дизельне Пальне	806	0,0064	2,09	0,145
Бензин	715	0,0005	2,09	0,164

Під **питомою ентальпією рідких нафтопродуктів** при температурі t розуміють ту кількість тепла q^p_t , яку необхідно витратити на нагрівання 1 кг рідини від 0 °С до *t*:

$$q_t^p = \int_0^t c dt ,$$

де *c* – істинна масова теплоємність нафтопродуктів, кДж/(кг·град).

Рівняння має вигляд

$$q_t^p = \frac{0{,}403t + 0{,}000405t^2}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} .$$

Склад та характеристики газоподібного вуглеводневого палива

Характеристика вуглеводневих газів різного походження

Вуглеводневі гази – один з найважливіших видів енергетичних ресурсів, а також джерел сировини для нафтохімії. Частка нафти й газу, що використовується в нафтохімічній і хімічній промисловості становить 4-10 % від світового споживання. Частка газу в паливно-енергетичному комплексі безупинно зростає. Природні гази залежно від розумів походження й залягання в земній корі підрозділяються на три групи:

– чисто газові родовища,

– газонафтові (газ розчинений у нафті або перебуває у вигляді газової шапки над нафтовим покладом),

– газоконденсатні (при тиску в шарі понад 30-60 МПа в газах розчиняються вуглеводні, що киплять до 360 °С.

При виході газу зі шпари на поверхню й скидання тиску рідкі вуглеводні конденсуються й відокремлюються від газу.

Гази чисто газових родовищ називають *природними газами*. Гази газонафтових родовищ - *попутним газом*. До складу природних газів входять метан і його гомологи. При змісті гомологів метану менш 15 % гази називаються сухими, більше 15 % – жирними.

Основним горючим компонентом природних газів є метан, зміст якого в більшості природних газів становить 80-98%, а в попутних газах коливається від 38 до 96%. Іншими горючими компонентами є більш важкі вуглеводні метанового ряду. У деяких природних газах чисто газових родовищ ці вуглеводні практично відсутні. Максимальний їхній зміст спостерігається в попутних газах і досягає іноді 35%.

Водень у більшості природних тазів відсутній і зустрічається тільки в газах окремих родовищ у кількості, що не перевищує 1,1%. Окис вуглецю CO і кисень у природних газах завжди відсутні.

Теплота згоряння $Q^c_н$ сухого природного газу для більшості родовищ коливається від 34,75 до 38,10 МДж/м^3, а сухого попутного газу - від 38,0 до 46,9 МДж/м^3. Негорюча (баластова) частина природних газів представлена двоокисом вуглецю CO_2 і азотом N_2. Природні гази є високоякісним і дешевим паливом, мають високу теплоту згоряння й жаровидатністю (2030-2050 °С), що визначає доцільність їхнього транспорту на більші відстані по магістральних газопроводах.

Склад попутних газів і газоконденсатів

Склад **попутних газів** залежить від природи нафти, у якій вони укладені в природних підземних резервуарах, а також від прийнятої схеми відділення газу від нафти

при виході з свердловини. Застосування чотирьохступінчатої системи сепарації дозволяє в значній мірі звільнитися від більш важких газоподібних гомологів метану й одержати попутний газ, близький за складом до природного. Застосування менш опрацьованих схем сепарації і гірший режим їхньої роботи приводить до одержання жирних попутним газом, тобто газів, багатих гомологами метану – пропаном, бутаном.

Тип нафти і природа розчинених у ній чи газів, що залягають разом з нею, також впливає на склад одержуваних попутних газів. Попутні гази, отримані з газових шапок нафтового покладу, як правило, будуть містити менше важких вуглеводневих газів, ніж гази, отримані з чисто нафтових родовищ, де вони були цілком розчинені в нафті.

Багато попутних газів є цінною сировиною для одержання зріджених газів і для хімічної переробки. Густина побіжних газів, як і всіх вуглеводневих газів, зменшується з підвищенням вмісту метану. Теплота згоряння попутних газів значно вище ніж газів з чисто газових родовищ і коливається від 39 до 58 МДж/м^3.

Найбільшу цінність для одержання рідких вуглеводневих газів мають попутні нафтові гази. Нафта на виході сепараторів, у залежності від режиму сепарації, також містить значну кількість розчинених у ній важких розчинених у ній важких вуглеводневих газів. Гази, які виділяються з нафти, після сепараторів, містять близько 30% пропану, 30-35% бутану і близько 30% газового бензину. Ці гази, тобто гази, отримані в результаті стабілізації нафти, є цінними для виробництва зріджених газів, що звичайно і вилучаються на газобензинових заводах.

Штучні, заводські нафтові гази, тобто гази, отримані при деструктивній, термічній і термокаталітичній переробці нафти, різко відрізняються за своїм складом від природних газів, як від попутних, так і від природних.

Це розходження полягає в тому, що штучні нафтові гази містять значну кількість ненасичених олефінових вуглеводнів, що є дуже цінною сировиною для безлічі всіляких реакцій органічного синтезу.

Склад і властивості штучних газових палив, одержуваних у спеціальних установках, залежить від виду палива, що переробляється, умов і технології переробки. Склад і властивості штучних газів, одержуваних як відходи виробництва, цілком пов'язані з технологією цих виробництв.

Виходячи з характеристики конденсатів, можна зробити висновок про те, що в газах газоконденсатних родовищ Східного регіону України, порівняно з іншими, конденсатний фактор досить високий. На склад конденсатів впливають термодинамічні умови пласта. Якщо конденсати залягають на великій глибині, спостерігається закономірність у збільшенні молекулярної маси, густини і в’язкості.

Найбільше широко використовуваними в промисловості й енергетику штучними

газами - відходами технологічних виробництв – є доменний, коксовий і нафтозаводські гази.

Доменний газ є побічним, продуктом виплавки чавуну в доменних печах, що утвориться в результаті складних процесів окислювання вуглецю коксу й відновлення окислів заліза. Теплота згоряння доменного газу змінюється від 3,3 до 5 МДж/м^3. Після очищення від пилу доменний газ надходить до споживачів із запиленістю 0,02-1 г/м^3 сухого газу й зі змістом вологи, що відповідає стану насичення лри температурі газу (до 35 г/м^3). Доменний газ є низькопотенційним джерелом теплової енергії, але, оскільки на металургійних заводах його кількість досить велика (середній вихід доменного газу 3600-3800 м^3/т вологого коксу), використання цього газу в межах заводу економічно доцільно. Основними споживачами доменного газу є повітронагрівачі доменних печей, печі коксохімічних заводів, заводські ТЕЦ, нагрівальні печі прокатного виробництва й деякі інші.

Коксовий газ, що виділяється при коксуванні кам'яного вугілля, містить водяну пару, смоли, бензольні вуглеводні, сірководень і сірковуглець, аміак й ін. Такий газ називається прямим (сирим) коксовим газом. Після його осушки й виділення зазначених з'єднань коксовий газ називають очищеним або зворотним і широко використовують як промислове й побутове паливо та частково як сировину для синтезу аміаку. Вихід зворотного коксового газу залежить від складу вугільної шихти й режиму коксування і у середньому становить 400-450 м^3/т одержуваного коксу. Теплота згоряння коксового газу становить 16,37-21,44 МДж/м^3.

Фактор стискальності газів

Як відомо, рівняння стану встановлює функціональний зв'язок між тиском p, об’ємом V, температурою T і числом молів n газу в стані рівноваги. Цей зв'язок може виражатися не тільки у формі рівняння, але також графічно або у вигляді таблиць, які часто використовуються, особливо для практичних цілей. Найпростішим і відомим рівнянням стану є рівняння стану ідеального газу: $p\ V = nRT$ (1.1), де R – універсальна газова постійна.

Реальні гази описуються рівнянням стану ідеального газу тільки приблизно, і відхилення від ідеального поводження стають помітними при високих тисках і низьких температурах, особливо коли газ близький до конденсації.

Так, для газів з низькою температурою скраплення (He, H_2, Ne і навіть N_2, O_2, Ar, CO, CH_4) при тисках до 5 МПа відхилення не перевищують 5%, а при тисках до 1 МПа – 2 %. Гази, що легко конденсуються (CO_2, SO_2, Cl_2, CH_3Cl) вже при 0,1 МПа виявляють відхилення до 2 - 3%.

Найбільш зручною мірою неідеальності є фактор стискальності $Z = pVm/RT$, оскільки для ідеального газу $Z = 1$ при будь-яких умовах.

При низьких тисках реальні гази можуть бути більше стисливими ($Z < 1$), чим ідеальний газ, а при високих - менше ($Z > 1$). Очевидно, що основними причинами відхилень властивостей реальних газів від властивостей ідеального газу виявляються взаємне притягання молекул і наявність у них власного обсягу. Найбільше яскраво міжмолекулярне притягання в реальних газах проявляється в їхній здатності до конденсації - переходу в рідкий стан.

Фугітивність – величина, що використовується для розрахунку властивостей реальних газів за допомогою термодинамічних співвідношень, виведених для ідеальних газів. Фугітивність f даного газу (компонента газової суміші) – це така функція тиску p, температури T (і концентрації кожного з компонентів суміші), підстановка якої замість тиску (парціального тиску) у термодинамічному рівняння для ідеального газу робить їх справедливими й для реального газу при розглянутих умовах. Хоча цей прийом є формально-математичним, однак він продуктивний, тому що застосування більше складних рівнянь стану реальних газів, по-перше, пов'язано зі значними обчислювальними труднощами й, по-друге, не може забезпечити необхідну точність, оскільки будь-яке рівняння стану реального газу справедливо лише в певному інтервалі значень p і T.

Відношення f/p називається коефіцієнтом Ф. Очевидно, для ідеального газу він при будь-яких умовах дорівнює 1. Тобто відмінність значення f/p від 1 характеризує ступінь відхилення газу від ідеального стану. Роль фугітивності газу стосовно його парціального тиску аналогічна ролі активності компонента розчину стосовно його концентрації.

Оскільки фугітивність речовини, що утворить конденсовану фазу або входить у її склад, дорівнює його фугітивності у насиченій парі цієї фази, то її можна розглядати і як величину, що кількісно характеризує при заданих p, T і складі фази здатність речовини до виходу з неї.

В'язкість вуглеводневих газів і нафтових парів

В'язкість (динамічна в'язкість) – одна із основних величин, що характеризує важливу для техніки властивість чинити опір взаємному переміщенню частинок (шарів) газу. Під час проведення розрахунків процесів, пов'язаних із транспортуванням рідин, газів, теплообміном, фільтрацією, та іншими операціями, обов'язково користуються значенням в'язкості. Головною причиною внутрішнього тертя в газах є існування зіткнень молекул, які хаотично рухаються.

У відповідності із законом Ньютона сила, що виникає між шарами газу під час його переміщення, пропорційна градієнту швидкості у площині, яка перпендикулярна до площини зсуву. Коефіцієнт пропорційності має назву *коефіцієнта абсолютної (динамічної) в'язкості* (текучості) μ та вимірюється в Па·с. Відношення динамічної в'язкості до густини газу

називається *кінематичною в'язкістю* $\nu = \mu/\rho$.

Одиницею вимірювання кінематичної в'язкості є м/с або стокс. В'язкість газів істотно відрізняється від в'язкості рідин, зокрема:

- зі збільшенням молекулярних мас газів одного ряду в'язкість їх зменшується, а в'язкість рідин, навпаки, підвищується;

- з підвищенням температури в'язкість газів збільшується, а в'язкість рідин зменшується, що пояснюється зменшенням сил взаємодії молекул і відповідним зменшенням текучості рідини.

Теплоємність та теплопровідність газоподібного палива

Теплоємність газоподібного палива, віднесена до 1 м3 сухого газу, кДж/(м3·К):

$$C_г = 0{,}01\,(C_{H_2}H_2 + C_{CO}CO + C_{CH_4}CH_4 + C_{CO_2}CO_2 + \cdots) + \\ + 0{,}00124 C_{H_2O} \cdot d_{т.\,тл},$$

де C_{H_2}, C_{CO}, C_{CH_4}, – теплоємності кожного елемента палива, кДж/м^3.

Теплопровідність вуглеводневих газів і нафтової пари на противагу рідким нафтопродуктам збільшується з підвищенням температури й може бути підрахована по формулі:

$$\lambda_t = \lambda_0 \left(\frac{273 + C}{T + C} \right) \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

де λ_0 – теплопровідність при 0 °С, C – постійна величина, що визначається експериментально, T – температура.

Література

1. Теплотехніка / Б.Х. Драганов, А.А. Долінський, А.В. Міщенко, Є.М. Письменний. – К.: ТОВ «Астра Пол», 2005. – 503 с.

3. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование: справочник. В 3 т. / Под ред. Лисиенко В.Г. – М.: Теплотехник, 2003.