

# МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЗАНЯТИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЦЕТАНОВОГО ЧИСЛА ТОПЛИВ ПОЖАРНЫХ АВТОМОБИЛЕЙ

**В.А. Морозов;**

**В.Н. Ложкин, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации;**

**О.В. Ложкина, кандидат химических наук, доцент.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Предложена методика проведения лабораторных занятий, на которых по результатам газохроматографического анализа определяются такие важные характеристики дизельного топлива, как содержание нормальных парафинов, фракционный состав и цетановое число.

*Ключевые слова:* лабораторное занятие, дизельное топливо, цетановое число, углеводороды, метод хроматографии.

## ESSENCE OF THE METHODS OF CONDUCTING LABORATORY CLASSES «DEFINITION CETANE NUMBERS OF THE FUELS OF FIRE TRUCKS»

V.A. Morozov; V.N. Lozhkin; O.V. Lozhkina.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Proposed methodology for conducting laboratory studies in which the results of gas chromatographic analysis to determine such important characteristics of diesel fuel as normal paraffin content, fractional composition and cetane number.

*Keywords:* laboratory activity, diesel fuel, cetane number, hydrocarbons, chromatography method

Полноценное и всестороннее обучение слушателей профильных вузов Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий должно быть основано на применении инновационного подхода при углубленном изучении процессов, влияющих на пожарную безопасность в промышленности и на транспорте.

Безопасность автомобильного транспорта специального и гражданского назначения сегодня в значительной степени определяется эффективностью использования и пожаробезопасностью применяемого топлива, а также эмиссией в окружающую среду с продуктами горения топлива вредных (загрязняющих) веществ.

Основным источником возгорания автотранспорта в условиях эксплуатации являются подтекания топлива из узлов топливной системы, но воспламенение не может произойти в жидкой фазе, а только в результате парообразования. Поэтому испаряемость является важной характеристикой безопасности топлива.

На территории Российской Федерации в 2013–2014 гг. зарегистрировано:

- аварий, крушений грузовых и пассажирских поездов – 38;
- аварий грузовых и пассажирских судов – 6;
- авиационных катастроф – 70;
- ДТП с тяжкими последствиями – 163;
- аварий на магистральных трубопроводах и внутрипромысловых нефтепроводах и газопроводах – 14.

Все вышеперечисленные чрезвычайные ситуации имеют общую закономерность, а именно присутствие большого количества нефтепродуктов, представляющих особую опасность при разливе и возгорании топлива. Например, грузовой тепловоз 2(3)ТЭ116

(М, У, УД) имеет запас топлива 13 360 кг, у самолета Аэробус А320 емкость топливных баков 23 860–29 840 л.

Инновационный подход в подготовке сотрудников и работников МЧС России в высших учебных заведениях Министерства, углубленное изучение физико-химических свойств традиционных топлив позволит своевременно провести мониторинг развития чрезвычайной ситуации и организовать превентивные мероприятия, направленные на минимизацию ущерба материального и экологического характера.

При подготовке инженеров пожарной безопасности широкое применение находит метод лабораторных занятий. На весомую роль лабораторных работ в познании указывал еще М.В. Ломоносов: «Никоим образом научиться невозможно, не видав самой практики и не принимаясь за химические операции».

Лабораторные работы – это метод обучения, при котором курсанты под руководством преподавателя и по заранее разработанному плану выполняют определенные практические задания, в процессе которых воспринимают и осмысливают новый учебный материал.

Проведение лабораторных занятий с целью осмысления нового материала включает в себя следующие методические приемы:

- доведение темы занятий и определение задач лабораторной работы;
- определение порядка лабораторной работы или отдельных ее этапов;
- непосредственное выполнение лабораторной работы курсантами и контроль преподавателя за ходом занятий и соблюдением требований техники безопасности;
- подведение итогов лабораторной работы и формулирование основных выводов.

Изложенное показывает, что лабораторные занятия как метод обучения во многом носят исследовательский характер.

Для будущего инженера пожарной безопасности важно знать технические характеристики специальных и гражданских автомобилей, свойства топлив (АИ 92, АИ 95, ДТ), используемых в двигателях внутреннего сгорания.

Наиболее распространенным является дизельное топливо. Основные его преимущества – это экономичность и высокая энергетическая эффективность. Дизельное топливо менее пожароопасное, так как температура вспышки дизельного топлива выше чем у бензина.

Дизельное топливо производят на основе газойлевых фракций, получаемых при перегонке (ректификации) нефти на нефтеперерабатывающих заводах.

Одним из наиболее важных показателей качества дизельного топлива является цетановое число (ЦЧ). Данный показатель определяет способность топлива к самовоспламенению в двигателе дизельного типа. В дизельном двигателе топливо воспламеняется от контакта со сжатым воздухом. Воздух сжимается в 16–20 раз, от этого его температура достигает уровня 700 °С. Цетановое число характеризует период задержки воспламенения – промежуток времени от впрыска топлива в цилиндр до начала его горения. Величина цетанового числа определяется составом топлива – индивидуальными углеводородными компонентами, входящими в его состав. Шкала цетановых чисел представляет собой ряд числовых значений от 0 до 100. За ноль принято значение ЦЧ альфа-метилнафталина, за 100 – гексадекана (цетана), отсюда и название показателя.

Требования к качеству дизельного топлива, применяемого для дизельных двигателей отечественного производства, определяет ТР ТС 013/2011 – ЦЧ должно составлять не менее 45 ед., норма в отношении к автомобилям экологического класса К2, а для экологического класса К3–К5 ЦЧ не должно быть менее 51 ед. [1].

Отметим, что дизельное топливо с показателем цетанового числа менее 40 ед. губительно для дизельных двигателей из-за резкого возрастания задержки воспламеняемости топлива и вследствие этого повышения давления в камере сгорания и повышенного износа цилиндропоршневой группы. Превышение же показателя свыше 60 ед. также оказывает негативные последствия из-за неполного сгорания топлива, образования нагара, увеличения расхода топлива и повышения дымности отработавших газов.

Существует множество способов определения ЦЧ дизельных топлив. Все методы можно разделить на легитимные и нелегитимные с точки зрения Технического Регламента. В число легитимных попали только методы прямого действия, то есть те, которые непосредственно измеряют характеристики воспламенения топлива в двигателе.

Нелегитимными методами являются все остальные – определяющие углеводородный состав на основе хроматографии, ИК-спектрометрии, либо анализирующие какой-либо физико-химический параметр топлива. Данные методы неприемлемы с точки зрения регламента в первую очередь по причине их нечувствительности к цетанповышающим присадкам. Современные присадки добавляются в тысячных долях процента, и при этом сдвигают ЦЧ сразу на несколько единиц. Тем не менее, приборы, так называемые портативные экспресс-цетанометры, широко распространены благодаря тому, что стоимость такого анализатора в разы дешевле, чем стоимость тестового двигателя. Применение нелегитимных методов с известным ограничением оправдано в качестве экспресс-анализаторов топлив.

При проведении лабораторного занятия со слушателями высших учебных заведений МЧС России «Определение цетанового числа топлив пожарных автомобилей» предлагается применять метод газовой хроматографии с использованием газового хроматографа «Хроматэк Кристалл – 5000.1».

Газовый хроматограф серии «Хроматэк Кристалл – 5000.1» является прибором с электронным управлением температурой и газовыми потоками. Управление прибором и периферийными устройствами (автоматическими дозаторами и кранами) осуществляется с клавиатуры прибора. Для контроля и управления режимами хроматографа используется программное обеспечение системы UniChrom, позволяющее выполнять обработку и расчет параметров автомобильных бензинов и дизельного топлива по методике выполнения измерений [2, 3].

Измерения характеристик дизельного топлива производится с использованием оборудования, приведенного в табл. 1.

Таблица 1. Измерительное оборудование

Характеристика измерительного оборудования	Оборудование
Газовый хроматограф в комплекте с пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-12}$ гС/с и возможностью программирования температуры термостата колонки от 50 до 320 °С со скоростью 2 °С/мин	Хроматэк Кристалл 5000.1
Система регистрации, обработки и хранения хроматографических данных	UniChrom
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с неполярной неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксана длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,5 мкм	Rtx-I PONA

Жидкая проба топлива вводится в хроматограф, который оборудован пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и кварцевой капиллярной колонкой с неполярной неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксана.

В инжекторе проба переводится в паровую фазу и гелиевым газом-носителем переносится в колонку, в которой углеводородные компоненты разделяются в порядке их температур кипения. Компоненты улавливаются ПИД по мере их выхода из колонки. Сигнал детектора обрабатывается регистрирующей системой, которая обнаруживает пики, определяет площади под ними и идентифицирует их путем сравнения параметров удерживания с табличными. Содержание индивидуальных углеводородов определяется нормализацией площади. Цетановое число и фракционный состав определяют расчетным методом по содержанию индивидуальных веществ в анализируемой пробе [4].

В дизельное топливо входят компоненты разных классов: парафины, ароматические углеводороды, циклические углеводороды, непредельные углеводороды и другие соединения. Нормальные парафины и ароматические соединения составляют основу данного нефтепродукта. Локализованные пики нормальных парафинов и распределенные ароматические соединения определяют общий особый вид хроматограммы дизельного топлива (рис. 1).

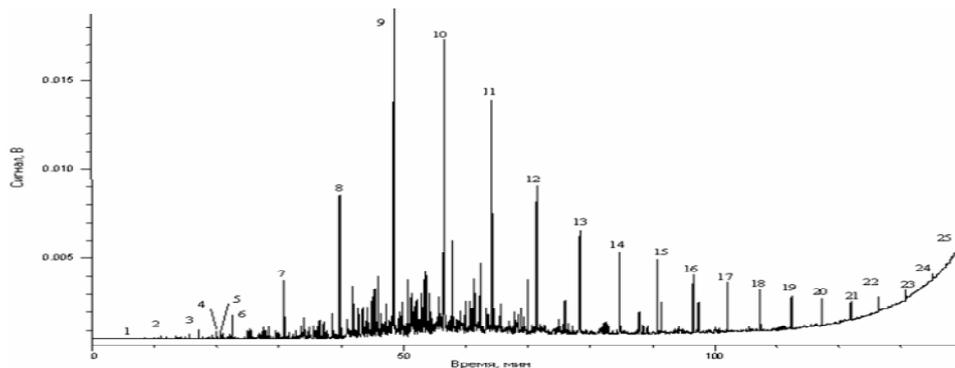


Рис. 1. Общий вид хроматограммы дизельного топлива

- |                    |                   |                   |                   |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1. n-Pentane       | 8. n-Decane       | 15. n-Heptadecane | 22. n-Tetracosane |
| 2. n-Hexane        | 9. n-Undecane     | 16. n-Octadecane  | 23. n-Pentacosane |
| 3. n-Heptane       | 10. n-Dodecane    | 17. n-Nonadecane  | 24. n-Hexacosane  |
| 4. 2-Methylheptane | 11. n-Tridecane   | 18. n-Eicosane    | 25. n-Heptacosane |
| 5. 4-Methylheptane | 12. n-Tetradecane | 19. n-Heneicosane |                   |
| 6. n-Octane        | 13. n-Pentadecane | 20. n-Docosane    |                   |
| 7. n-Nonane        | 14. n-Hexadecane  | 21. n-Tricosane   |                   |

Таблица 2. Состав фракций дизельного топлива

ФРАКЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА		A ( $\pm 0,1$ )
1	до н-пентана	36,1
2	н-пентан	82,1
3	между н-пентаном и н-гексаном	53,0
4	н-гексан	34,4
5	между н-гексаном и н-гептаном	78,7
6	н-гептан	47,3
7	между н-гептаном и н-октаном	13,6
8	н-октан	36,5
9	между н-октаном и н-нонаном	52,6
10	н-нонан	52,6
11	между н-нонаном и н-деканом	39,9
12	н-декан	42,9
13	между н-деканом и н-ундеканом	52,4
14	н-ундекан	52,7
15	между н-ундеканом и н-додеканом	43,7
16	н-додекан	42,7
17	между н-додеканом и н-тридеканом	39,9
18	н-тридекан	32,7
19	между н-тридеканом и н-тетрадеканом	29,5
20	н-тетрадекан	98,7
21	между н-тетрадеканом и н-пентадеканом	75,6
22	н-пентадекан	72,9

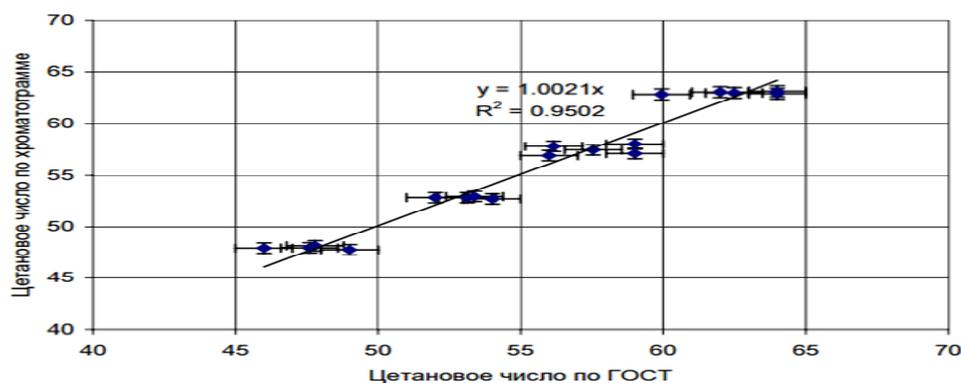
23	между н-пентадеканом и н-гексадеканом	56,0
24	н-гексадекан	81,7
25	между н-гексадеканом и н-гептадеканом	44,9
26	н-гептадекан	57,2
27	между н-гептадеканом и н-октадеканом	54,0
28	н-октадекан	56,3
29	между н-октадеканом и н-нанодеканом	54,8
30	н-нанодекан	54,3
31	между н-нанодеканом и н-эйкозаном	54,5
32	н-эйкозан	63,1
33	между н-эйкозаном и н-генэйкозаном	49,1
34	н-генэйкозан	57,2
35	между н-генэйкозаном и н-доказаном	57,8
36	н-доказан	52,3
37	между н-доказаном и н-трикозаном	53,3
38	н-трикозан	57,5
39	между н-трикозаном и н-тетракозаном	55,8
40	н-тетракозан	60,0
41	между н-тетракозаном и н-пентакозаном	48,2
42	н-пентакозан	53,1
43	между н-пентакозаном и н-гексакозаном	35,6
44	н-гексакозан	66,3
45	между н-гексакозаном и н-гептакозаном	38,0
46	н-гептакозан	43,2
47	после н-гептакозана	55,2

*Примечание:* А – эффективное цетановое число, рассчитанное методом линейной регрессии

Количество пиков на хроматограмме в зависимости от образца нефтепродукта и используемого метода интегрирования колеблется от 700 до 900. Четко видимую гребенку пиков образуют нормальные парафины от С5 до С28.

В основе газохроматографического метода определения цетанового числа положено предположение, что каждому индивидуальному компоненту топлива можно поставить в соответствие определенный эффективный цетановый коэффициент. Эффективное цетановое число топлива, как смеси, находится суммированием произведений доли индивидуальных компонентов на их эффективные цетановые коэффициенты. С целью упрощения процедуры расчета вся хроматограмма разбивается на 47 групп (табл. 2) [5].

Анализ результатов определения цетанового числа (рис. 2) показал, что отклонение цетанового числа, рассчитанного по хроматограмме, от цетанового числа, полученного на стандартном одноцилиндровом двигателе по ГОСТ 3222-67, не превышает 0,5 цетановых ед. [6].



**Рис. 2. Расхождения между цетановыми числами,  
измеренными по ГОСТ 3222-67 и по хроматограмме**

Предложенная методика для проведения лабораторной работы обеспечивает определение физико-химических свойств дизельного топлива с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 3.

**Таблица 3. Характеристики погрешности измерений  
цетанового числа и фракционного состава**

Наименование показателя качества	Показатель сходимости $\sigma_{сх.р.}^o$ [Δ] при доверительной вероятности 0,95	Границы основной абсолютной погрешности при доверительной вероятности 0,95
Цетановое число	0,3	±3,0
Фракционный состав, представленный, t °С		
50 % отгона	1,5	±15,0
96 % отгона	1,5	±15,0

Таким образом, по результатам только одного газохроматографического измерения образца дизельного топлива, длящегося 140 мин, можно определить в комплексе такие важные его характеристики, как: содержание нормальных парафинов, фракционный состав, цетановое число, соответствующие ГОСТ 3122-67 и ГОСТ 2177-99 [6, 7].

### **Литература**

1. ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту // Профес. справ. системы ТЕХЭКСПЕРТ. URL: <https://www.cndt.ru> (дата обращения: 18.10.2015).
2. ТУ РБ 14597800.001–98. Система регистрации, обработки и хранения спектрометрической информации ЮНИХРОМ 97. // Справ. средств измерений ALL HRIBORS. URL: <http://www.all-pribors.ru/> (дата обращения: 20.10.2015).
3. МВИ. МН 998 – 99. Методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов // UniChrom.
4. ASTM D 2887 – 93. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography // Профессиональные справочные системы ТЕХЭКСПЕРТ. URL: <https://www.cndt.ru> (дата обращения: 16.10.2015).
5. Определение инспектируемых параметров дизельного топлива методом газовой хроматографии / С.В. Черепица, С.М. Бычков [и др.] // Науч.-техн. журнал «Химия и технология топлива и масел». 2003. № 6. С. 45–48.
6. ГОСТ 3122 – 67. Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа // ИПК Из-во стандартов 1998. URL: <https://www.norm-load.ru> (дата обращения: 19.10.2015).
7. ГОСТ 2177 – 99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. // ИПК Из-во стандартов 1999. URL: <https://www.norm-load.ru> (дата обращения: 20.10.2015).