

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.
А.НАВОИ**

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

Тагирова Машхура Амиридиновна

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВРЕМЯ
РЕАГИРОВАНИЯ ВОДОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПАСТЫ»**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

для получения степени бакалавра по специальности 5400400-Химия

Научный руководитель _____доцент С.М.Васина
_____ «__» 2013 г.

Выпускная квалификационная работа выполнена на кафедре
«Физической химии и химической экологии» СамГУ.

Работа обсуждена на заседании кафедры:

Протокол № __ от «__» _____ 2013 г.

Зав. кафедры: _____ доц. К.Ф.Халилов

Выпускная квалификационная работа защищена:

НА заседании ГЭК «__» _____ 2013 г.

Оценка _____ баллов

Председатель ГЭК : _____

Члены ГЭК : _____

Самарканд – 2013

СОДЕРЖАНИЕ

I.	Введение	4-6
II.	Литературный обзор	7
	2.1. Виды топлива и его характеристики.....	7-11
	2.2. Виды жидкого топлива.....	11-12
	2.3. Виды загрязнений и меры борьбы с ними.....	12-17
	2.4. Методы определения воды.....	17
	2.4.1. Йодометрическое определение воды (метод Фишера).....	17-18
	2.4.2. Получение реактива Фишера.....	18
	2.4.3. Типы титрования по Фишеру и рекомендации.....	18-21
	2.5. Методы определения воды в нефтепродуктах.....	21
	2.5.1. Индикаторы для титрования в неводных средах.....	21-25
	2.5.2. Водочувствительная паста.....	25-28
	2.5.3. Водочувствительные ленты.....	28-32
	2.6. Приборы для измерения уровня.....	32-33
	2.6.1. Метроштоки.....	33-34
	2.6.2. Рулетки с лотом.....	34-35
III.	Экспериментальная часть	36
	3.1. Цель и задачи исследования.....	36
	3.2. Изучение физико – химических свойств компонентов водочувствительной пасты.....	36-37

3.3. Исследование факторов, влияющих на константу гидролиза.....	38-44
3.4.Определение интегральной теплоты растворения оксида кальция.....	44-49
3.5.Седиметационный анализ наполнителя.....	49-51
3.6. Выбор индикаторов для определения границы раздела нефть-вода.....	52-55
3.7. Растворимость водочувствительной пасты.....	56-57
3.8. Методика приготовления водочувствительной пасты и определение основных технических параметров.....	57-59
IV. Выводы.....	60-61
V. Список литературы.....	62-64

I. Введение.

По оценкам американских экспертов, к 2050 году цена чистой воды превысит цену нефти. Но пока что эта проблема еще далека от своей предельной актуальности, особенно для владельцев и руководителей АЗС, складов ГСМ, нефтебаз, нефтеперерабатывающих заводов, ТЭК авиапредприятий, маслоэкстракционных заводов, которые при покупке нефтепродуктов, топлива, во избежание потерь обязаны владеть технологией контроля качества нефтепродуктов. Речь идет об определении количества подтоварной воды в поставляемом топливе (нефтепродуктах).

Подтоварная вода в цистернах и резервуарах для топлива не видна вода. В конечном итоге она может составить до 25% всего объема цистерны. Вода может попасть в резервуар с обводненным нефтепродуктом и отстояться или конденсироваться из паров при дыхании резервуара. Воду можно слить с помощью специального крана. Но первоначально необходимо определить количество накопленной подтоварной воды в резервуаре.

На рынке представлен довольно большой ассортимент механических и электронных приборов, предназначенных для контроля качества нефтепродуктов и уровня подтоварной воды, входящий в оборудование для АЗС. Данные пробоотборники для топлива способны показать наличие подтоварной воды, но не укажут ее уровень в резервуаре.

Ультразвуковые уровнемеры могут контролировать качество нефтепродуктов сразу в нескольких емкостях. Ультразвуковой импульс генерируется излучателем, отражается от границы раздела нефтепродукт-воздух или нефтепродукт-вода, и преобразуется в электрический сигнал. Данные по каждому резервуару выводятся на табло. Этот способ измерения достаточно дорог и небезупречен в плане техники безопасности — цена комплекта оборудования измеряется в тысячах долларов США, а установка электронного устройства в непосредственной близости от взрывоопасного нефтепродукта требует весьма изощренных способов взрывозащиты.

Уровнемер попроще и подешевле — рулетка с лотом — электронное приспособление для контроля температуры, уровня нефтепродуктов, а также уровня подтоварной воды. Рулетка с лотом удобна тем, что может использоваться и для инспекции передвижных резервуаров, в частности, нефтеналивных танкеров. Так же, как и ультразвуковые уровнемеры, рулетка с лотом оснащена довольно сложной системой взрывозащиты, что никак не снижает стоимости такого способа измерения уровня подтоварной воды.

Сложные и дорогие системы автоматизированного учета изменения параметров топлива (система «Струна-М», сигнализатор уровня подтоварной воды СПТТ, информационно-измерительная система ИИС-2 или магнитострикционный уровнемер, система измерения уровней нефтепродуктов «Термозонд 300», система измерения уровня и температуры жидкости и уровня подтоварной воды на базе многоканального сигнализатора «МС-И-16») берут на себя постоянный контроль качества поступающих и отпускаемых нефтепродуктов во всем резервуарном парке топливного предприятия. Данные измерений этих систем могут обрабатываться и систематизироваться компьютерами. Их установка и применение целесообразны именно для больших топливных предприятий со стационарным резервуарным парком.

Простым, дешевым и сравнительно безопасным способом измерения уровня подтоварной воды в емкости с нефтепродуктом являются метроштоки. Складные метроштоки типа МШЗД-КИФ предназначены для измерений высоты уровня нефти и нефтепродуктов в транспортных и стационарных емкостях, а также высоты уровня подтоварной воды в стационарных емкостях с применением специальной водочувствительной пасты. Оператор натирает метршток с делениями индикаторной водочувствительной пастой и опускает через верхний люк в резервуар с топливом. По уровню отстоя подтоварной воды индикаторная паста окрашивается в малиновый цвет. Количество подтоварной воды в резервуаре можно определить не прибегая к электронным подсчетам — с помощью

градуировочных таблиц, утвержденных соответствующими ГОСТами. У такого способа измерения уровня подтоварной воды — с помощью метрштока и индикаторной водочувствительной пасты — есть и некоторые недостатки: необходимость контроля испарений топлива во время измерения в помещениях с открытым люком резервуара, обязательная защита оператора от вдыхания испарений, а также задержка результата измерений на некоторое время, необходимое для их проведения и вычисления объема подтоварной воды. Однако во многих случаях эти недостатки перекрываются явными достоинствами. Способ измерения количества подтоварной воды с помощью метрштока и индикаторной водочувствительной пасты остается предельно дешевым и не нуждается в электронных страховочных системах взрыво- и пожарозащиты. Такие пасты под брендовыми названиями «Глюк», «Уровень», «Радуга», «Паста Владыкина» выпускаются российскими и украинскими производителями. Естественно, что состав, а тем более технология изготовления тщательно охраняется. Узбекистан является импортозависимым по этой номенклатуре товара. В настоящее время сотрудниками лаборатории ЭСП предложен состав водочувствительной пасты.

Целью данной работы является изучение влияния факторов, влияющих на время реагирования пасты. Полученные результаты позволят определить оптимальное соотношение ингредиентов предложенной пасты.

II. Литературный обзор.

2.1. Виды топлива и его характеристики

Все существующие виды топлива разделяются на твердые, жидкие и газообразные [1]. Для нагрева используется также тепловое действие электрического тока и пылевидное топливо. Некоторые группы топлива, в свою очередь, делятся на две — оно добывается, и это топливо называется естественным; другая подгруппа — топливо, которое получается путем переработки естественного топлива; это топливо называется искусственным.

Твердое топливо:

- а) естественное — дрова, каменный уголь, антрацит, торф;
- б) искусственное — древесный уголь, кокс и пылевидное, которое получается из измельченных углей.

Жидкое топливо:

- а) естественное — нефть;
- б) искусственное — бензин, керосин, мазут, смола.

Газообразное топливо:

- а) естественное — природный газ;
- б) искусственное — генераторный газ, получаемый при газификации различных видов твердого топлива (торфа, дров, каменного угля и др.), коксовальный, доменный, светильный и другие газы.

Все виды топлива состоят из одних и тех же элементов. Разница между видами топлива заключается в том, что эти элементы содержатся в топливе в различных количествах. Элементы, из которых состоит топливо, делятся на две группы.

К первой группе относятся те элементы, которые горят сами или поддерживают горение. К таким элементам относятся углерод, водород и кислород.

Ко второй группе элементов принадлежат те, которые сами не горят и не способствуют горению; к ним относятся азот и вода. Особо от названных

элементов стоит сера. Она является горючим веществом и при горении выделяет тепло, но ее присутствие в топливе нежелательно, так как при горении серы выделяется сернистый газ, который переходит в нагреваемый металл и ухудшает его механические свойства [1-2].

Выше было сказано, что количество тепла, выделяемое топливом при сгорании, измеряется калориями. Каждое топливо при горении выделяет неодинаковое количество тепла. Количество тепла (калорий), которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива или при сгорании 1 м³ газообразного, называется теплотворной способностью. Теплотворная способность различных видов топлива имеет широкие пределы. Например, для мазута теплотворная способность составляет около 10000 ккал/кг, для качественного каменного угля — 7000 ккал/кг и т. д. Чем выше теплотворная способность топлива, тем оно ценнее, так как для получения одного и того же количества тепла его потребуется меньше. Для сравнения тепловой ценности топлива применяется общая единица измерения. В качестве такой единицы принято топливо, имеющее теплотворную способность 7000 ккал/кг. Эта единица называется условным топливом.

Наибольшее распространение [3] для сжигания в кузнечных печах находят следующие виды естественного топлива: бурый уголь, каменный уголь и газообразное топливо. Дрова и торф, обладая низкой теплотворной способностью, почти не пригодны для нагрева металла.

Бурые угли.

Бурые угли представляют собой наиболее молодые сорта каменных углей. Зола в бурых углях содержится от 9 до 45%. Теплотворная способность от 2500 до 5000 ккал/кг. Только что добытый бурый уголь отличается большим содержанием влаги (до 60%). На воздухе бурый уголь теряет влагу, и содержание ее понижается до 30%. Под влиянием атмосферных условий эти угли быстро выветриваются и превращаются в мелочь. При длительном хранении бурые угли samozagorayutsya. В чистом

виде бурые угли лишь некоторых месторождений (карагандинское и др.) используются для кузнечных печей с полугазовыми топками, так как они не могут нагревать металл до необходимой температуры.

Каменный уголь.

Каменный уголь—один из основных видов топлива для кузнечных печей. Образуется каменный уголь отложением растений в течение длительного времени. Образующиеся отложения со временем покрываются толстым слоем земли. Под большим давлением, при полном отсутствии воздуха, происходит разложение древесины и образование каменного угля.

Процесс образования угля идет очень медленно и длится тысячелетия. В зависимости от длительности образования получаются разные сорта каменного угля с различной теплотворной способностью. Для кузнечных печей наиболее приемлемым является уголь с большим содержанием летучих, т. е. длиннопламенный и газовый. При длинном пламени создается возможность получения более равномерного нагрева металла в печи.

Газообразное топливо.

Единственным естественным (природным) газом является «горючий газ», который выделяется из земли через естественные выходы или буровые скважины. Теплотворная способность нефтяного (природного) газа около 8000— 8500 ккал/м³ и может достигать до 15000 ккал/м³.

В настоящее время естественный газ находит широкое применение в промышленности и в быту, особенно в районах его образования. Среди искусственных видов топлива особое значение для кузнечного производства имеют кокс, древесный уголь, жидкое, газообразное и пылевидное топливо.

Кокс.

Кокс получается из каменного угля обработкой в специальных коксовых печах без доступа воздуха. При этом выделяются летучие, образуя богатый по калорийности газ, называемый коксовым, который, в свою очередь, является хорошим топливом.

Кокс содержит 87% углерода, 4% летучих веществ, 8% золы и 1—2% серы. Теплотворная способность кокса 5600—7000 ккал/кг. В кузнечном производстве кокс употребляется главным образом в горнах.

Древесный уголь.

Древесный уголь выжигается из дров в специальных углевыжигательных печах и является лучшим топливом для кузнечных горнов. В древесном угле содержится очень мало золы и практически совсем не содержится серы. Однако ввиду дороговизны он употребляется редко. Древесный уголь содержит 84 % углерода, 14 % летучих и 2% золы. Теплотворная способность его 7000—8000 ккал/кг.

Жидкое топливо.

Единственным жидким топливом естественного происхождения, имеющим промышленное значение, является нефть. Сырую нефть как топливо в печах не применяют, а применяют продукт ее переработки — мазут, т. е. остатки, получаемые после отгонки из нефти керосина и бензина. Мазут по составу не постоянен, чаще всего содержит углерода 84—86%, водорода 12,4%, кислорода + азота + серы 1,3%, золы 0,3 %, воды 1—2%. Теплотворная способность мазута 9500—10000 ккал/кг.

Газообразное топливо.

Искусственное газообразное топливо получается путем газификации топлива в газогенераторах или как побочный продукт при других процессах, например, при коксовании — коксовальный газ, в доменном процессе — доменный газ. На металлургических заводах в специальных коксовальных печах вырабатывается кокс, который служит топливом для доменных печей. При этом как побочный продукт получается газ, который называется коксовальным. Теплотворная способность этого газа изменяется в пределах от 4000 до 5000 ккал/м³.

Для лучшего и более удобного использования твердого топлива его превращают в газ в специальных устройствах, которые называются газогенераторами. Например, из торфа получают торфяной генераторный газ,

из каменного угля — каменноугольный генераторный газ и т. д. Теплотворная способность генераторного газа зависит от вида топлива, из которого получен газ, и от способа газификации. Например, торфяной генераторный газ имеет теплотворную способность от 1500 до 1600 ккал/м³, каменноугольный генераторный газ — от 1200 до 1400 ккал/м³.

Пылеугольное топливо.

Уголь для сжигания в нагревательных печах в виде пыли предварительно размалывается в специальных мельницах до частиц 0,07—0,05 мм. Сжиганием угольной пыли в печах достигается высокая температура нагрева металла.

2.2. Виды жидкого топлива

В зависимости от области применения различают следующие виды жидкого топлива: карбюраторное, дизельное и котельное [3-4]. Особую группу составляет топливо для реактивных двигателей. В качестве карбюраторного топлива находят применение наиболее легкие фракции нефти — бензин и керосин.

Дизельное топливо — это высококипящие фракции как прямой перегонки, так и газойлевые фракции каталитического крекинга нефти. По роду применения различают топливо для быстроходных и тихоходных дизелей. Для последних используют топливо тяжелого фракционного состава и большой вязкости — моторное; для быстроходных — дизельное.

Жидкое котельное топливо представляет собой остаточные продукты переработки нефти (прямой перегонки или крекинга). Котельное топливо или топочный мазут употребляют для отопления паровых котлов, стационарных и судовых установок, паровозов, локомотивов и промышленных печей.

Качество каждой группы топлива должно удовлетворять требованиям ГОСТа. Физико-химические свойства и характеристики топлива определяются лабораторным путем.

Карбюраторное топливо должно иметь хорошие испарительные свойства, высокую теплоту сгорания и обладать детонационной стойкостью. Оно не должно также вызывать коррозии металла двигателя, содержать механические примеси и воду.

Испарительные свойства карбюраторного топлива зависят от его фракционного состава, поэтому в технических условиях на карбюраторное топливо указывают температуру, при которой выкипает 10% топлива. Чем ниже температура, тем легче запускается двигатель, и, наоборот, чем она выше, тем труднее запуск.

По температуре, при которой выкипает 50% топлива, судят об устойчивости работы двигателя: чем ниже эта температура, тем устойчивее работа двигателя на топливе данного сорта.

Температура, при которой выкипает топливо в количестве 90% и более, указывает на присутствие трудноиспаряющихся фракций: чем ниже эта температура, тем полнее испаряется топливо и тем лучше протекает работа двигателя.

2.3. Виды загрязнений и меры борьбы с ними

В топливе загрязнения находятся в виде механических частиц, смолистых образований, мыл, растворенной в топливе воды, воды в виде взвешенных капелек (глобул) или кристалликов льда, а также в виде отдельного слоя технологических загрязнений [5].

Механические примеси.

Механические примеси попадают в топливо и накапливаются в нем в процессе его производства, транспортировки, хранения, перекачки и заправки.

При транспортировке авиационных топлив и хранении их на складах ГСМ аэропортов количество механических примесей в топливе увеличивается за счет попадания в него пыли и загрязнений при перекачке в транспортные средства, а также продуктов износа и коррозии оборудования и

емкостей. В системах топливо обеспечения аэропортов топливо также загрязняется за счет окисления, попадания атмосферной пыли, продуктов коррозии трубопроводов и резервуаров хранения, продуктов износа оборудования.

Почвенная пыль в воздухе на 2/3 – 3/4 состоит из неорганических веществ главным образом кварца (песка) и полевого шпата (глины), остальное – органическое вещество, количество которого зависит от характера почвенного растительного покрова и состава почвенного слоя. Большая часть почвенной пыли имеет размер частиц, равный 0,1 – 1,0 мкм. Пылинка диаметром 1 мкм весит около 10^{-10} г. Скорость оседания частиц пыли в воздухе при полном безветрии зависит от их размера (обратная пропорциональная зависимость). Особую опасность почвенная пыль представляет в промышленных районах и географических зонах бедных растительным покровом. Кроме песка и глины, в воздухе могут находиться зола, сажа, углеводороды, дождь, снег, насекомые. Взвешенные в воздухе частицы имеют размер от 0,3 до 200 мкм и более.

Противодействуют оседанию пыли в топливо вязкость среды, изменяющаяся температура и конвекционные токи жидкости. Чем вязче среда с меньше частица, тем медленнее она оседает в жидкость. Твердые частицы загрязнений размером 5 мкм в реактивном топливе оседают за 3 ч.

Таким образом, почвенная пыль может долго оставаться в топливе во взвешенном состоянии, участвуя в формировании более крупных частиц.

Продукты коррозии металлов.

При длительном хранении реактивных топлив без антикоррозийных присадок металлических емкостях, не защищенных покрытиями, накапливаются продукты коррозии, оседающие и скапливающиеся на дне емкости. Коррозия усиливается присутствии конденсационной (эмульсионной) воды, кислорода растворенная в топливе некоторых

агрессивных компонентов, которые могут оказаться в топливе (меркаптаны) низкомолекулярные кислоты, сероводород, продукты жизнедеятельности микроорганизмов и др.

Продукты окислительного уплотнения – это смолы выделяющиеся непосредственно из топлива под воздействием кислорода воздуха, повышенных температур, каталитический активных металлов и т.п. материалом для их образования являются не углеводородные органические (сернистые, азотистые, кислородные) соединения топлива. Мыло в топливе образуется из нафтеновых и других кислот при обработке топлива щелочью. При правильной технологии производства мыло в топливе не образуется. Содержание мыло в топливе не допускается.

Эмульсионная вода.

С изменением температуры и влагосодержания в воздухе топлива могут обводняться ил терять воду. При пресыщении избыток растворенной воды переходит в эмульсионную. Эмульсионная вода не только сама загрязняет топливо, но и абсорбирует на поверхности раздела фаз – все загрязнения, как бы аккумулирую их.

Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности.

В теплом и влажном климате на разделе топливо-водного слоя (вода для этого процесса обязательна) могут размножаться грибки и бактерии. Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности загрязняют топливо желеобразной , слизистой массой, представляющей особую опасность для нормальной работы топливных фильтров. Минеральные соли в подтопливном слое воды (почвенная пыль, продукты коррозии металлов) являются элементом питания для микроорганизмов.

Технологические загрязнения.

Топливо может загрязняться в результате несовершенства заключительной части технологического цикла на нефтеперерабатывающем заводе.

К технологическим загрязнениям относят не полностью удаленные:

сероводород, который может содержаться растворенным в дистилляте, полученном из сернистых нефтей;

натровая щелочь, слабым водным раствором, которым обрабатывают дистиллят;

натриевые соли нефтяных кислот, получающиеся после обработки дистиллята водным раствором щелочи;

низкомолекулярные агрессивные соединения(меркаптаны, органические и серная кислоты, если дистиллят обрабатывался последней);

нейтральные средние сернокислые эфиры, образующиеся наряду с продуктами сульфирования при обработке дистиллята крепкой серной кислотой, но хорошо растворимые в топливе.

Большинство загрязнений возникает в топливах сначала в виде мелкодисперсной суспензии и эмульсии. С повышением температуры интенсифицируются процессы укрупнения частиц второй фазы в топливе. Минеральные вещества становятся центрами, вокруг которых формируются укрупненные частицы загрязнений, в том числе вязкие органические вещества, главным образом смолы, обладающие клеящими свойствами. Эмульсионная вода ускоряет агрегирование частиц загрязнений в топливе.

Обводнение топлив.

Топливо может обводняться за счет водяных паров воздуха с которым оно соприкасается, воды, проникающей в топливо механически (осадки, подтопливный слой в резервуарах длительного хранения), и воды, выделяющейся в процессе автоокисления компонентов топлива. В условиях эксплуатации растворенная вода не вызывает каких-либо затруднений в применении топлив. Но следует помнить, что с нагревом растворимость паров воды в топливе увеличивается, и при охлаждении водяные пары конденсируются, конденсат же выпадает из топливного раствора. Так например, уже при 60⁰С содержание воды в насыщенном ею топливе достигает 0,035 % веса, что приблизительно в десять раз больше содержания воды в топливе насыщенном ею при 15 – 20 ⁰С.

Качество реактивного топлива, применяемого для заправки самолетов, должно удовлетворять технические требования ГОСТ а и рекомендациям международных авиационных организаций.

Содержание механических примесей в топливе, заправляемом в самолеты, не должны превышать 0,0002% веса, а максимальные размеры частиц примесей – 5-8 мкм.

На XIII Международной конференции по транспортной авиации для обеспечения надежной эксплуатации самолетов рекомендована норма допустимого содержания загрязнений в топливе не более 12 г/т, при размере частиц 1-2-мкм.

В соответствии с канадским стандартом 3-OP-23п на топливо, предназначенное для ГТД, содержание твердых примесей при поступлении топлива в резервуары хранения допускается не более 0,0003 % веса, при заправке в самолеты – не более 0,000055 % веса.

Для обеспечения требуемой чистоты авиационного топлива используются защитные и активные меры. Защитные (профилактические) меры предпринимаются с целью предотвратить загрязнение топлива. Активные меры борьбы преследуют цель удалить загрязнения, проникающие в топливо или нейтрализовать их вредное влияние на работу топливной аппаратуры. Эти меры требуют специального оборудования и дополнительных материальных затрат.

Профилактические меры включают в себя:

- ❖ соблюдение технологии получения и хранения топлива на нефтеперерабатывающих заводах;
- ❖ тщательную подготовку транспортных средств;
- ❖ защиту топлива от загрязнения при перекачке из емкости в емкость и при заправке самолетов;
- ❖ защиту топлива от загрязнения при хранении в емкостях;
- ❖ защиту топлива от продуктов износа и коррозии оборудования.

Активные меры борьбы с загрязнениями включают в себя:

- отстаивание;
- фильтрацию и водоотделение;
- добавление присадок, нейтрализующих вредное влияние загрязнений в топливе;
- вымораживание топлива.

Несмотря на это, до сих пор в топливе еще имеются загрязнения, поэтому для обеспечения безопасности полетов необходимо найти наиболее эффективные методы для борьбы с ними.

2.4. Методы определение воды

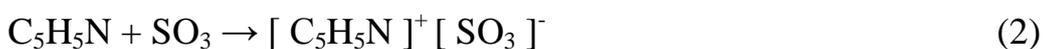
Определение содержания воды (влаги) составляет важную часть технического анализа, так как оно проводится во всех стадиях производства: при анализе сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов и готовой продукции [4-6].

2.4.1. Йодометрическое определение воды (метод Фишера).

Для определения содержания воды в органических соединениях следовало подобрать такую реакцию, в которую вступает лишь растворенная вода, а сам метод может быть использован для широкого класса соединений.

Эту задачу удалось решить в 1935 году немецкому химику Карлу Фишеру [6]. Фундаментальный принцип «определения воды по Фишеру» основан на реакции Бунзена между йодом, диоксидом серы и водой. К. Фишер обнаружил, что использование избытка диоксида серы, метанола в качестве растворителя и пиридина как основания (для буферизации раствора) можно использовать для определения воды в неполярных растворителях.

Титрование представляет собой трехстадийный процесс:



На первой стадии вода реагирует с диоксидом серы, в результате чего I_2 восстанавливается до I^- (реакция 1). Выделяющейся триоксид серы образует с пиридином комплекс (реакция 2), который в присутствии метанола (или другого спирта) превращается в стабильный пиридиновый комплекс (реакция 3).

Таким образом, для титрования каждого эквивалента воды затрачивается один эквивалент йода.

В качестве спирта обычно используется метанол, реже диэтиленгликоль.

В качестве основания – пиридин, но чаще имидазол или первичные амины.

2.4.2. Получение реактива Фишера

Как стало понятно из приведенного выше описания метода Фишера реактив, названный его именем, представляет собой раствор двуокиси серы, йода и пиридина в метаноле [6-7].

Для его приготовления поступают следующим образом:

В колбу на 750 мл помещают безводный метанол (400 мл, содержание воды не более 0.03%), сухой пиридин (80 г). Через раствор на холоду медленно пропускают диоксид серы до увеличения массы раствора на 20 г. Затем добавляют йод (45 г), встряхивают до полного растворения и выдерживают 24 часа перед использованием. Реагент, полученный по данному методу, имеет эквивалент по воде - 3.5 мг/мл. Перед использованием реагент стандартизируют, используя стандартные реагенты с известным содержанием воды (вода/метанол), или титруют кристаллический дигидрат тартрата натрия (для сравнения получают безводный тартрат натрия прокаливанием дигидрата при 150 °С).

2.4.3. Типы титрования по Фишеру и рекомендации

Волюметрическое титрование (от 100 ppm до 100% воды)

1) К образцу в подходящем для титрования растворителе (или без растворителя если вещество жидкое) из бюретки

добавляют титрант, содержащий все необходимые компоненты реактива Фишера.

2) К образцу растворенному в среде содержащей основание, диоксид серы и спирт из бюретки добавляют титрант, содержащий только йод и спирт.

Кулонометрическое титрование (от 1 ppm до 5% воды)

В данном титровании йод генерируется электрохимически в течение титрования, а содержание воды определяется как общее количество тока, прошедшее через кулонометрическую ячейку. В данном случае результат титрования определяется микропроцессором прибора и выводится на экран.

Внешний вид прибора автоматического титратора для определения воды по Фишеру кулонометрическим титрованием представлен на рисунке 1.

Дополнительно следует указать, что именно этот метод определения воды в органических веществах принят в качестве нового национального стандарта ГОСТ Р 54284-2010 "Нефти сырые. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру", который вступил в силу 1 июля 2012 года.

Новый стандарт устанавливает метод определения воды в диапазоне от 0,02 до 5% по массе или по объему в сырых нефтях. Известно, что наличие серы в виде меркаптанов (RSH) и сульфидов (S- и H₂S) является мешающим фактором для данного метода, однако при содержании этих соединений менее 500 мкг/г(ppm) их влияние несущественно [8-10].

Данный метод предусматривает использование для кулонометрического титрования стандартных, доступных реактивов Карла Фишера.

Рисунок 1.

**Автоматический титратор для определения воды по Фишеру KF 870
Titrino plus (Metrohm, Швейцария)**



Назначение: определение содержания воды в твердых и жидких пробах

Диапазон содержания воды: 100ppm – 100%

Рис.1. Автоматический титратор для определения воды по Фишеру KF870.

Необходимо учитывать следующие обстоятельства:

1. Реагент Фишера неустойчив к действию света и влаги. Его стандартизация должна проводиться перед каждым использованием.

2. Рабочий интервал рН для определения воды по Фишеру между 5 и 8, в противном случае высоко кислотные или основные соединения рекомендуется буферизовать.

3. Плохо растворимые в метаноле соединения (например, жиры, углеводороды) следует растворять в высших спиртах или хлороформе, возможны также добавки формамида (для полярных веществ).

4. Следует избегать титрования веществ, которые способны реагировать с компонентами реактива Фишера (например, альдегиды и кетоны, сильные кислоты и основания, окислители и восстановители, соединения, реагирующие с компонентами реактива Фишера с образованием воды).

С помощью реактива Фишера можно точно и быстро определять небольшие количества воды как в органических, так и в неорганических соединениях, в различных растворителях. Титрованием реактивом Фишера может быть определена как гигроскопическая, так и кристаллизационная влага. Для титрования применяют прибор, который представляет собой закрытую систему, состоящую из бюретки, защищенной хлоркальциевой трубкой, сосуда для подачи реактива и колбы для титрования, соединенной с бюреткой. Колба должна быть также снабжена предохранительной трубкой.

2.5. Методы определения воды в нефтепродуктах

2.5.1. Индикаторы для титрования в неводных средах

Индикаторы (от латинского - указатель), химические вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Указывают на определенное состояние системы или на момент достижения этого состояния. Впервые об индикаторах сообщил английский физик и химик Роберт Бойль в 1664. Различают индикаторы обратимые и необратимые [11].

Изменение окраски первых при изменении состояния системы может быть повторено многократно. Необратимые индикаторы подвергаются необратимым химическим превращениям, например, азосоединения при окислении ионами BrO_3^- разрушаются. Индикаторы, которые вводят в исследуемый раствор, называют внутренними, в отличие от внешних, реакцию с которыми проводят вне анализируемой смеси. В последнем случае одну или несколько капель анализируемого раствора помещают на бумажку, пропитанную индикатором, или смешивают их на белой фарфоровой пластинке с каплей индикатора.

Индикаторы применяют чаще всего для установления конца какой-либо химической реакции, главным образом конечной точки титрования (к. т. т.). В соответствии с титриметрическими методами различают кислотно-основные, адсорбционные, окислительно-восстановительные и комплексонометрические индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой растворимые органические соединения, которые меняют свой цвет или люминесценцию в зависимости от концентрации ионов H^+ (рН среды). Применение для установления конца реакции между кислотами и основаниями (в том числе при кислотно-основном титровании) или других реакций, если в них участвуют ионы H^+ , а также для колориметрического определения рН водных растворов [9-10]. Наиболее важные кислотно-основные индикаторы приведены в табл. 1.

Причина изменения цвета индикаторов в том, что присоединение или отдача протонов его молекулами связаны с заменой одних хромофорных групп другими или с появлением новых хромофорных групп.

Если индикатор – слабая кислота HIn , то в водном растворе имеет место равновесие: $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. В общем виде можно записать: $\text{In}_a + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}_b + \text{H}_3\text{O}^+$, где In_a и In_b - соответственно кислая и основная формы индикаторов, которые окрашены различно. Константа равновесия этого процесса называется константой индикатора $K_{\text{In}} = [\text{In}_b][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{In}_a]$

Таблица 1.

Кислотно-основные индикаторы для титрования в неводных средах.

Индикатор	Определяемые вещества и растворитель	Изменение окраски	Используемый раствор индикатора
Азофиолетовый	Фенолы, енолы, имиды в ДМФА или пиридине, кислоты в этилендиамина	Оранжевая голубая	Насыщенный в бензоле
Бромфеноловый синий	Амины, алкалоиды, сульфамидные препараты в хлорбензоле, CHCl_3 , этаноле или безводной CH_3COOH	Фиолетовая желтая	0,1-% ный в бензоле
Конго красный	Амины в диоксане	Красная синяя	0,1-% ный в метаноле
О – нитро-анилин	Фенолы в этилендиамина	Желтая оранжево-красная	0,15-% ный в метноле
Кристаллический фиолетовый	Основания, амины, алкалоиды, аминокислоты, пуриновые основания в безводной CH_3COOH	Голубая зеленая	0,1-% ный в безводной CH_3COOH
Метилловый фиолетовый	Амины, производные антипирина, алкалоиды в безводной CH_3COOH	Зеленая желтая	0,1-% ный в безводной CH_3COOH
П-гидрокси-азобензол	Карбоновые кислоты в ацетоне	Бесцветная желтая	0,1-% ный в бензоле
Тимоловый синий	Алкалоиды, кислоты в ДМФА, метаноле, этиленгликоле	Желтая синяя	0,1-% ный в метаноле
Тимол-сульффталеин	Алкалоиды, кислоты в ДМФА, метаноле, этиленгликоле	Желтая синяя	0,1-% ный в метаноле
Трепиолин 00	Аколоиды (в том числе кофеин), и безводный CH_3COOH	Желтая фиолетовая	0,1-% ный в безводной CH_3COOH

Цвет раствора зависит от соотношения $[In_a]/[In_b]$, которое определяется рН раствора [11].

Считают, что цвет одной формы индикатора заметен, если ее концентрация в 10 раз превышает концентрацию другой формы, то есть если отношение $[In_a]/[In_b] = [H_3O^+]/K_{In}$ равно 0,1 или 10. Изменение цвета индикатора отмечается в области $pH = pK_{In} \pm 1$, который называют интервалом перехода индикатора. Изменение наиболее отчетливо, когда $[In_a] = [In_b]$ и $K_{In} = [H_3O^+]$, т.е. при $pH = pK_{In}$. Значение рН, при котором обычно заканчивается титрование, называют показателем титрования рТ.

В зависимости от природы растворителя меняются окраски индикаторов, их pK_{In} и чувствительность. Так, метиловый красный в воде дает переход окраски при более высоких значениях активности ионов H^+ , чем бромфеноловый синий, а в этиленгликолевом растворе наоборот. В водно-метанольных и водно-этанольных растворах изменение по сравнению с водной средой незначительно. В спиртовой среде индикаторы - кислоты более чувствительны к ионам H^+ , чем индикаторы - основания.

Хотя при титровании в неводных средах обычно к. т. т. устанавливают потенциометрически с помощью стеклянного индикаторного электрода. Используют также кислотно-основные индикаторы (табл. 1).

Чаще всего для титрования слабых оснований применяют метиловый красный в диоксане или кристаллический фиолетовый в безводной CH_3COOH ; при титровании слабых кислот - тимоловый синий в ДМФА.

Поведение индикаторов в неводной и водной средах аналогично. Например, для слабой кислоты HIn в растворителе SH можно записать равновесие:



Механизм действия индикаторов такой же, как и в воде, только в неводных средах пользуются соответствующими шкалами кислотности (рН).

В качестве кислотно-основных индикаторов используют также люминесцентные индикаторы меняющие цвет и интенсивность флуоресценции в зависимости от рН и позволяющие титровать сильно окрашенные и мутные растворы.

Для титрования слабых кислот применяются так называемые индикаторы помутнения вещества, образующие обратимые коллоидные системы, коагулирующие в очень узком интервале рН (например, изонитроацетил-п-аминобензол дает муть при рН 10,7-11,0). В качестве кислотно-основных индикаторов можно использовать комплексы металлов с металлохромными индикаторами; эти комплексы, разрушаясь, изменяют окраску раствора в узком интервале рН.

Для определения органических кислот и оснований в воде в присутствии несмешивающегося с ней растворителя применяют так называемые амфи-индикаторы, которые представляют собой соли индикаторов-кислот (например, тропеолина 00) с различными органическими основаниями (напр., алкалоидами). Эти индикаторы хорошо растворимы в органических растворителях, плохо в воде; отличаются высокой чувствительностью.

2.5.2. Водочувствительная паста.

Для определения высоты уровня воды в резервуарах с горючим иногда применяют особую водочувствительную пасту, которой топким слоем (0,3мм) обмазывают лоты или нижние концы измерительных реек. Водочувствительную пасту можно приготовить следующими способами [12]:

1. Разведенный столярный клей, глицерин и сахар смешивают в равных весовых дозах до образования однородной массы. Затем эту смесь подкрашивают перемешиванием сухой краской — суриком или киноварью. Во избежание высыхания приготовленную пасту кладут в стеклянную баню с притертой пробкой.

2. Берут 2 —3 чайные ложки пшеничной муки и замешивают в глицерине до кашеобразного состояния, после чего в смесь добавляют 10 — 15 капель обыкновенной настойки йода до получения светло - желтой окраски. Эту касту необходимо готовить перед самым употреблением, так как при хранении более 12 часов она темнеет и делается непригодной для применения.

По сравнению с водочувствительной бумагой указанные пасты более чувствительны и изменяют свою окраску от смачивания водой в течение 1 —4 минут. Но пасты непригодны для замеров вязких и темноокрашенных нефтепродуктов.

Для определения уровня воды в нефтепродуктах используются водочувствительные пасты. Известен состав водочувствительной пасты, включающий связующее, индикатор и наполнители [13-18].

Однако такой состав не обеспечивает четкой индикации, смывается углеводородами легких фракций, а в нефтепродуктах, имеющих кислую реакцию, дает ложные показания.

Известен также состав водочувствительной пасты, включающий глицерин, танин, индикатор метиловый оранжевый и бриллиантовый зеленый и наполнитель зубной порошок или мел. Однако эта паста не обеспечивает четкой индикации на границе между нефтепродуктами и водой, особенно при низких температурах. Водочувствительная паста, содержит следующие компоненты, мас:

Фенолфталеин	1,0 - 2,0
Тринатрийфосфат	10,0 - 20,0
Касторовое масло	20,0 - 30,0
Каолиновая глина	Остальное

Данная паста достаточно чувствительна к индикации границы вода нефтепродукт, стабильна при длительном хранении, пригодна к многократному использованию. Однако указанная паста чувствительна лишь

к индикации простой воды и не реагирует на качественное содержание соленой (морской) воды. На практике же в процессе эксплуатации различных судов, транспортировки нефти и нефтепродуктов в танкерах важно знать, какая вода по качественному составу находится в топливных цистернах судов, танках танкеров [19]. Изобретение направлено на расширение области применения водочувствительной пасты, обеспечивая при этом возможность одним и тем же составом оценки не только количества, но и качества оцениваемой воды (ее принадлежность к пресной или соленой):

Фенолфталеин	1,0 - 2,0
Тринатрийфосфат	10,0 - 20,0
Касторовое масло	20,0 - 30,0
Бромфеноловый синий	0,01 - 0,05
Азотнокислое серебро	0,05 - 0,2
Каолиновая глина	Остальное

Известна [20] водочувствительная паста для определения воды в нефтепродуктах. Паста содержит, мас. %:

Фенолфталеин	1,0 - 2,0
Тринатрийфосфат	10,0 - 15,0
Касторовое масло	25,0 - 35,0
Борная кислота	2,0 - 4,0
Каолиновая глина	Остальное

Перечисленные компоненты перемешивают до мазеобразной пасты. Пасту наносят слоем 0,2-0,4 мм на измерительный инструмент: пробоотборник, метршток, рулетку, линейку и затем измерительный инструмент опускают на 5-6 см емкость с нефтепродуктами: бензином, керосином и др., где предполагается наличие воды. При наличии воды окраска пасты изменяется с белой на ярко-малиновую [21-24].

Недостатками такой пасты, измеряющей уровень воды, является то, что пасту необходимо намазывать на измерительный инструмент, что снижает качество границы цветового перехода и, следовательно, точность и правильность измерений и ведет к необходимости очищать этот измерительный инструмент от отработанной клейкой пасты. Кроме того, в состав пасты входят вещества, растворимые в воде и в органических растворителях, что не исключает загрязнение тестируемого объекта.

2.5.3. Водочувствительные ленты

Как видно из постановки задачи исследований наиболее важно является определение границы раздела нефтепродукты – вода, с той целью, чтобы была предоставлена возможность вычесть из общего объема партии нефтепродуктов подтоварную воду. Кроме применения водочувствительных паст нередко применяют водочувствительные ленты способные выполнить ту же, что и водочувствительная паста [24].

Водочувствительные ленты обычно сохраняют свои свойства в продолжение 10 —12 месяцев при условии правильного их хранения. Ввиду того, что эти ленты гигроскопичны (они впитывают влагу), их необходимо хранить обязательно в сухом помещении и в жестяных футлярах, причем отдельные полоски рекомендуется пересыпать мелом. Для лучшей защиты лент от влаги надо место соединения корпуса футляра с крышкой обматывать в 1 —2 слоя изоляционной лентой.

Ниже приводятся некоторые способы изготовления водочувствительных лент и методика их применения.

Водочувствительную ленту можно сделать из нарезанных полосок чистой писчей бумаги, обмазывая (пропитывая) их смесью жидкого канторского клея с красными чернилами. После того как бумага просохнет, она годна к употреблению. Пользоваться самодельными лентами можно только сразу после их изготовления, так как при хранении они делаются

негодными. При замерах слоя воды этой самодельной водочувствительной бумагой требуется выдержка около 8 минут.

Более чувствительную бумагу можно изготовить, применяя для ее покрытия состав из 10 г просеянной пшеничной муки, смешанной с 15 г глицерина, и подкраски из 15 —20 капель фиолетовых чернил

Предложена бумага, содержащая комплексную соль тиоцианата кобальта, для определения воды по изменению цвета бумаги от синей до бело-розовой [25]. На бумагу помещают калиевую соль тиоцианатного комплекса кобальта $K_2[Co(SCN)_4]$ в виде синего пятна. При обработке водой комплексная соль разрушается и синяя окраска исчезает. И, наоборот, при высушивании пятна при повышенной температуре окраска появляется снова. Реакция удаётся в кислой и в аммиачной средах.

Недостатком такой бумаги является ее форма, не пригодная для применения в качестве точного определителя границы раздела фаз: нефтепродукт-вода.

Водочувствительные ленты изготавливаются из плотной бумаги, покрытой водочувствительным составом, обладающим свойством растворяться в воде и не растворяться в мазуте. Поэтому после погружения ленты в воду на ней остается линия, обозначающая уровень слоя воды в резервуаре.

Водочувствительные ленты изготавливают шириной 6 - 7 мм, длиной 50 - 70 мм из плотной бумаги, покрывают водочувствительным составом, обладающим свойствами растворяться в воде и не растворяться в нефтепродуктах.

Водочувствительные ленты изготавливают из нетолстой прочной неразмокающей бумаги, с обеих сторон покрытой составом, растворяющимся в воде, но не растворяющимся в нефтепродуктах. При температуре $15^0 - 20^0$ краска водочувствительной ленты должна смываться водой не более чем через 3 - 5 мин. Ширина водочувствительных лент 5 - 7 мм, длина не менее 700 мм, так как лента должна охватывать лот с обеих сторон.

Водочувствительная лента выдерживается в резервуаре при замере светлых нефтепродуктов 5 - 10 мин, темных 10 - 15 мин.

Водочувствительная лента прикрепляется к лоту с двух сторон при помощи кнопок, втыкаемых в специальные деревянные пробки в корпусе лота.

При опускании водочувствительной ленты в вязкий нефтепродукт на поверхность ее может налипнуть слой нефтепродукта, который будет препятствовать обнаружению подтоварной воды. Поэтому перед опусканием в резервуар ленту рекомендуется смочить керосином.

Предложена индикаторная полоса для определения границы и уровня раздела фаз нефтепродуктов и воды, состоящая из индикаторной бумаги, содержащей тиоцианатный комплекс кобальта в виде комплексной соли калия, натрия или аммония, согласно изобретению в количестве от 0,01 до 2 мас.% по отношению к массе бумаги, которая дублирована по одной стороне двухсторонней липкой лентой со снимаемым покрытием, имеет размер: (3-20) x (10-200) мм, а также герметично запаяна в полиэтиленовую пленку. Индикаторная полоса может содержать фоновый краситель от 0,01 до 0,1 мас.% по отношению к массе бумаги. Фоновый краситель отличается тем, что имеет область поглощения (ОП) в видимом электронном спектре, отличную от ОП основного красителя.

Роль фонового красителя заключается в расширении возможностей цветового восприятия человеческим зрением цветовых переходов индикаторной полосы в разных световых условиях окружающей среды.

Двухсторонняя липкая лента состоит из полимерной ленты, на которую с двух сторон нанесен слой невысыхающего липкого состава со снимаемым (нелипким, но защищающим липкий слой) покрытием, например, из парафинированной бумаги.

Размер индикаторной полосы не влияет на ее индикаторные свойства, но обусловлен тем, что ширина менее 3 мм плохо различается глазом, а при ширине более 10 мм полоса неудобно располагается на метрштоке из-за

ограничения его ширины, и, кроме того, не имеет смысла большой расход материала. Длина полосы зависит от уровня слоя воды: если он больше 100 мм, необходимо применять индикаторную полосу большей длины или же нанести на метршток последовательно несколько индикаторных полос [26].

Способ получения индикаторной полосы РИБ-Вода-Тест заключается в следующем. На впитывающую бумагу наносят тиоцианатный комплекс кобальта в виде комплексной соли калия, натрия или аммония известным методом, затем дублируют полученную реагентную индикаторную бумагу в виде ленты на одну липкую сторону двухсторонней липкой ленты, при этом вторая липкая сторона защищена снимаемым покрытием, затем наносят поперечные метки длины, после этого осуществляют поперечную и продольную резку дублированной ленты на индикаторные полосы и запаивают полосы в полиэтиленовую пленку.

Способ определения границы раздела фаз нефтепродуктов и воды заключается в следующем [27]:

С индикаторной полосы с противоположной от бумажного индикаторного слоя липкой стороны снимают неклеющее покрытие и затем эту полосу приклеивают обнаженной липкой стороной на нижний конец измерительного инструмента: пробоотборник, метршток, рулетку или линейку, который затем погружают указанным концом в емкость с нефтепродуктом до дна, извлекают из емкости; при этом цвет индикаторной полосы в месте контакта с водным слоем подвергается цветовому переходу (предпочтительно из синего, фиолетового, зеленого на белый, красный, желтый), а на измененной цветовой зоне имеются метки, указывающие на длину измененной по цвету части индикаторной полосы. Граница цветового перехода индикаторной полосы указывает не только на положение границы раздела фаз по высоте, но и на общее содержание воды и на ее верхний уровень под слоем нефтепродуктов. Если вся полоса изменила цвет, то проводят повторное измерение при нанесении на измерительный инструмент последовательно дополнительной индикаторной полосы.

Цвет образцов исходных индикаторных бумаг до и после их контакта с водой охарактеризован спектрами поглощения и пропускания, снятыми на спектрофотометре КФК-3 [28].

2.6. Приборы для измерения уровня

Уровень рабочей среды является технологическим параметром, информация о котором необходима для контроля режима работы технологического аппарата, а в ряде случаев для управления производственным процессом. Путем измерения уровня можно получать информацию о массе жидкости в резервуарах. Подобная информация широко используется для проведения товарочетных операций и для управления производственным процессом. Уровень измеряют в единицах длины. Средства измерений уровня называют уровнемерами.

Различают уровнемеры, предназначенные для измерения уровня рабочей среды; измерений массы жидкости в технологическом аппарате; сигнализации предельных значений уровня рабочей среды — сигнализаторы уровня

Существует широкая номенклатура средств контроля и измерения уровня, использующих различные физические методы: ёмкостный, электроконтактный, гидростатического давления, поплавковый, ультразвуковой, радиоволновый. При выборе уровнемера необходимо учитывать такие физические и химические свойства контролируемой среды, как температура, абразивные свойства, вязкость, электрическая проводимость, химическая агрессивность и т.д. Кроме того, следует принимать во внимание рабочие условия в резервуаре или около него: давление, вакуум, нагревание, охлаждение, способ заполнения или опорожнения (пневматический или механический), наличие мешалки, огнеопасность, взрывоопасность и другие. В настоящее время измерение уровня во многих отраслях промышленности осуществляют различными по принципу действия уровнемерами, из которых распространение

получили поплавковые, байковые, гидростатические, электрические, ультразвуковые и радиоизотопные. Применяются и визуальные средства измерений. К визуальным средствам измерений уровня относятся мерные линейки, рейки, рулетки с лотами (цилиндрическими стержнями) и уровнемерные стекла.

2.6.1. Метроштоки

Метроштоки предназначены для измерения высоты уровня нефти и нефтепродуктов в транспортных и стационарных емкостях, а также высоты уровня подтоварной воды в стационарных емкостях с применением специальной водочувствительной пасты.

Метроштоки бывают нескольких разновидностей. Они имеют несколько колен в зависимости от своей длины. Обычно метроштоки МШС бывают от 2 м до 6,5 м, кратно 0,5 м. П-образный метрошток состоит из П-образных алюминиевых профилей, полученных путем прессования литой алюминиевой заготовки. Материал метроштока-сплав Д-16, который относится к термически упрочняемым алюминиевым сплавам. П-образный профиль имеет сечение 25x20 мм.



Рис 2. Метроштоки

Метроштоки круглого сечения имеют диаметр окружности 29 мм, наконечник изготовлен из латуни. Латунный наконечник служит предохранителем от возможного искрообразования при контакте метроштока МШС с резервуаром. Риски на метрошток наносятся путем механической накатки при помощи специального оборудования. На противоположной стороне от латунной накладки находится рукоятка метроштока для удобства его использования. Межповерочный интервал для метроштоков - не более 1 года.

Способы применения метроштоков:

1. Специальная паста наносится тонким слоем на метрошток или измерительную линейку по предполагаемой границе раздела фаз газ-жидкость.

2. Через открытый люк замерный ЛЗ опустить конец метроштока с латунным наконечником на дно резервуара и задержать там: для бензинов - на 5-10 сек., для дизельного топлива - на 15-20 сек.

3. Вынуть мерный инструмент. Для фиксации достаточно всего нескольких секунд. Паста окрашивается в красный цвет ровно по уровню раздела фаз газ-жидкость резервуаре. Проявление окраски после контакта с дизельным топливом происходит в течение 20-30 сек.

2.6.2. Рулетки с лотом

Предназначены для измерения высоты уровня нефтепродуктов в емкостях и резервуарах, а также уровня подтоварной воды. Рулетка с лотом представляет собой стальную ленту длиной 5,10,15 и 20м с нанесенными на ней миллиметровыми делениями. Лента помещена в корпус, имеющий вильчатую рукоятку. На одном конце ленты имеется ушко, которым она соединяется с лотом. Лот представляет собой полый латунный цилиндр, весом 1 кг или 2кг, на котором имеются шкала с миллиметровыми делениями и зажимы для

крепления водочувствительной ленты. В верхней части лота имеются ушки для крепления его к рулетке.



Рис 3. Рулетка

Точность измерения высоты налива зависит от правильного (без перекосов) соединения ленты рулетки с лотом. Кроме того, рулетку с лотом соединяют так, чтобы расстояние от дна лота до деления на ленте с отметкой 1м точно составляло 1 м. При пользовании рулеткой с лотом нельзя перегибать ленту, так как при каждом перегибе уменьшается ее длина и возможны изломы.

Таким образом, на основании литературных данных установлено, что определение содержания подтоварной воды в резервуаре является актуальной проблемой. Простым, дешевым и сравнительно безопасным способом измерения уровня подтоварной воды в емкости с нефтепродуктом являются метрштоки. Способ измерения количества подтоварной воды с помощью метрштока и индикаторной водочувствительной пасты остается предельно дешевым и не нуждается в электронных страховочных системах взрыво- и пожарозащиты.

III. Экспериментальная часть.

3.1. Цель и задачи исследования.

Целью данной работы является изучение факторов влияющие на реагирования водочувствительной пасты, применяемой для определения границы раздела «нефтепродукты – вода».

Для решения подставляемой цели необходимо было решить следующие задачи:

- ✓ определить физико – химические показатели компонентов водочувствительной пасты;
- ✓ изучить факторы, влияющие на константу гидролиза щелочообразующего компонента водочувствительной пасты;
- ✓ определить тепловой эффект растворения оксида кальция;
- ✓ привести седиментационный анализ компонентов водочувствительной пасты;
- ✓ изучить влияние соотношений индикаторов на время реагирования водочувствительной пасты;
- ✓ изучить растворимость предложенного состава водочувствительной пасты.

3.2. Изучение физико – химических свойств компонентов водочувствительной пасты.

Ранее предложен состав водочувствительной пасты применяемой для определения границы раздела « нефт – вода », включающая в себя в качестве щелечообразующего реагента предложен тринатрийфосфат.

Для обеспечения пластичных и адгезионных свойств водочувствительной композиции предложено использование обойного клея. В качестве индикаторов использовано смесь индикаторов фенолфталеина и крезольного – красного. Касторовое масло выполняет роль связывающего и предохраняет в реакцию в отсутствии воды. В качестве наполнителя предложена каолиновая глина.

Нами изучены основные физико – химические свойства предложенных ингредиентов водочувствительной пасты. Анализы приведены гостированными методиками.

В таблицу 2 приведены физико – химические показатели щелочеобразующего ингредиента тринатрийфосфата.

Таблица 2.

**Физико – химические показатели щелочеобразующего
ингредиента тринатрий фосфата.**

Наименование показателя	Норма	Метод анализа
Внешний вид	Чешуйки или кристаллы, способные слеживаться	По п.3.3.
pH 1%- ного водного раствора	10,5 – 11,5	ПоГОСТ 24024.5 и п. настоящего стандарта
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,02	ПоГОСТ 24024.2 и п.3.6 настоящего стандарта

На основании полученных результатов установлено, что свойства применяемого щелочеобразующего компонента тринатрийфосфат отвечает ГОСТу 201-76.

Для обеспечения четкой границы раздела нефтепродукт – вода в состав водочувствительной воды включена смесь индикаторов. В качестве основного индикатора нами предложена фенолфталеин. Основные показатели индикатора фенолфталеина приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Основные показатели индикатора фенолфталеина

Внешний вид	Молекулярная масса	<i>Растворимость в 100 гр при 20 °С</i>			Температура плавления , °С
		Вода	Диэтиловый эфир	Этанол	
Бесцветный, ромбические кристаллы	318,33	0,018	5,92	20,9	261

3.3. Исследование факторов, влияющих на константу гидролиза.

Гидролизом соли называется процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды с изменением рН среды. Обязательным условием гидролиза является образование малодиссоциированного вещества (слабого электролита).

Гидролизу всегда предшествует гидратация ионов. Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой в водном растворе. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Упрощенно сущность процесса гидролиза можно представить следующим образом.

Катионы K^+ связываются в растворе с гидратирующими их молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором являются атомы кислорода молекулы воды, имеющие две неподеленные электронные пары, акцептором - катионы, имеющие свободные атомные орбитали. Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее поляризующее действие $1C^+$ на H_2O .

Анионы A^- связываются с молекулами воды водородной связью. Сильное воздействие анионов может привести к полному отрыву протона от молекулы H_2O - водородная связь становится ковалентной. В результате образуется кислота или анион типа HS^- , HCO_3^- и т. п.

Взаимодействие анионов A^- с протонами тем значительнее, чем больше заряд аниона и меньше его радиус.

Таким образом, интенсивность взаимодействия вещества с водой определяется силой поляризующего влияния $1C^*$ и A^- на молекулы H_2O . Так, катионы элементов побочных подгрупп и непосредственно следующих за ними элементов подвергаются более интенсивному гидролизу, чем другие ионы одинаковых с ними заряда и радиуса, так как их ядра менее эффективно экранируются электронами.

Время реагирования водочувствительной пасты в значительной степени зависит от процесса гидролиза щелчеобразующего компонента.

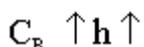
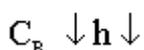
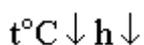
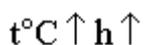
При объяснении среды растворов, в которых по-разному замещенных фосфаты натрия, необходимо учитывать и гидролиз соли, и ее диссоциацию.

Нами изучены факторы, влияющие на константу гидролиза тринатрийфосфата, предложенного в качестве щелочообразующего компонента исследуемой водочувствительной пасты.

Количественно гидролиз солей может быть охарактеризован степенью гидролиза и константой гидролиза.

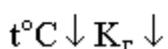
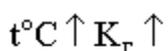
h - степень гидролиза показывает, какая часть соли прогидролизовалась, то - есть превратилась в свои составляющие. Измеряется в процентах или долях единицы.

Степень гидролиза не является константой.



Изменяется с температурой, зависит от концентрации солевого раствора.

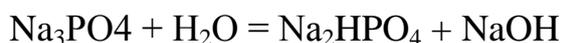
K_г- константа гидролиза- константа равновесия обратимой реакции.



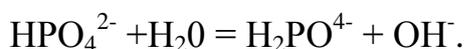
Зависит от температуры, но не зависит от концентрации раствора.

Гидролиз солей трехосновных слабых кислот протекает по трем ступеням. В качестве примера приведем уравнения гидролиза фосфата натрия.

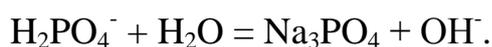
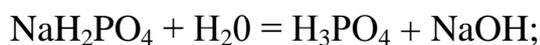
Первая ступень:



Вторая ступень:



Третья ступень:



Гидролиз по первой ступени происходит в значительно большей степени, чем по второй. По третьей ступени гидролиз фосфата натрия практически не идет.

Для определения константы диссоциации измеряли электропроводности растворов тринатрийфосфата при убывающих концентрациях от 15% до 5%. Вычислили по уравнению (4) и (5) находили удельную и эквивалентную электропроводности и по уравнению (6) константу диссоциации. Предельную электропроводность λ_0 получили по уравнению (7), электропроводности ионов находили в таблице.

$$\chi = K \cdot W \quad (4)$$

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / c \quad (\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{г-экв}) \quad (5)$$

$$K_d = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (6)$$

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-} \quad (7)$$

На основании полученных данных на рисунках 4, 5 приведены зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации тринатрийфосфата.

Представленные зависимости согласуются с литературными данными и позволили рассчитать константу гидролиза солей.

В таблице 4 представлен зависимость константы скорости гидролиза от температуры.

Таблица 2

Зависимость константы гидролиза от температуры .

Температура	Константы гидролиза
15 ⁰ С	$K_{\text{гид}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$
25 ⁰ С	$K_{\text{гид}} = 7,7 \cdot 10^{-3}$
35 ⁰ С	$K_{\text{гид}} = 8,3 \cdot 10^{-3}$

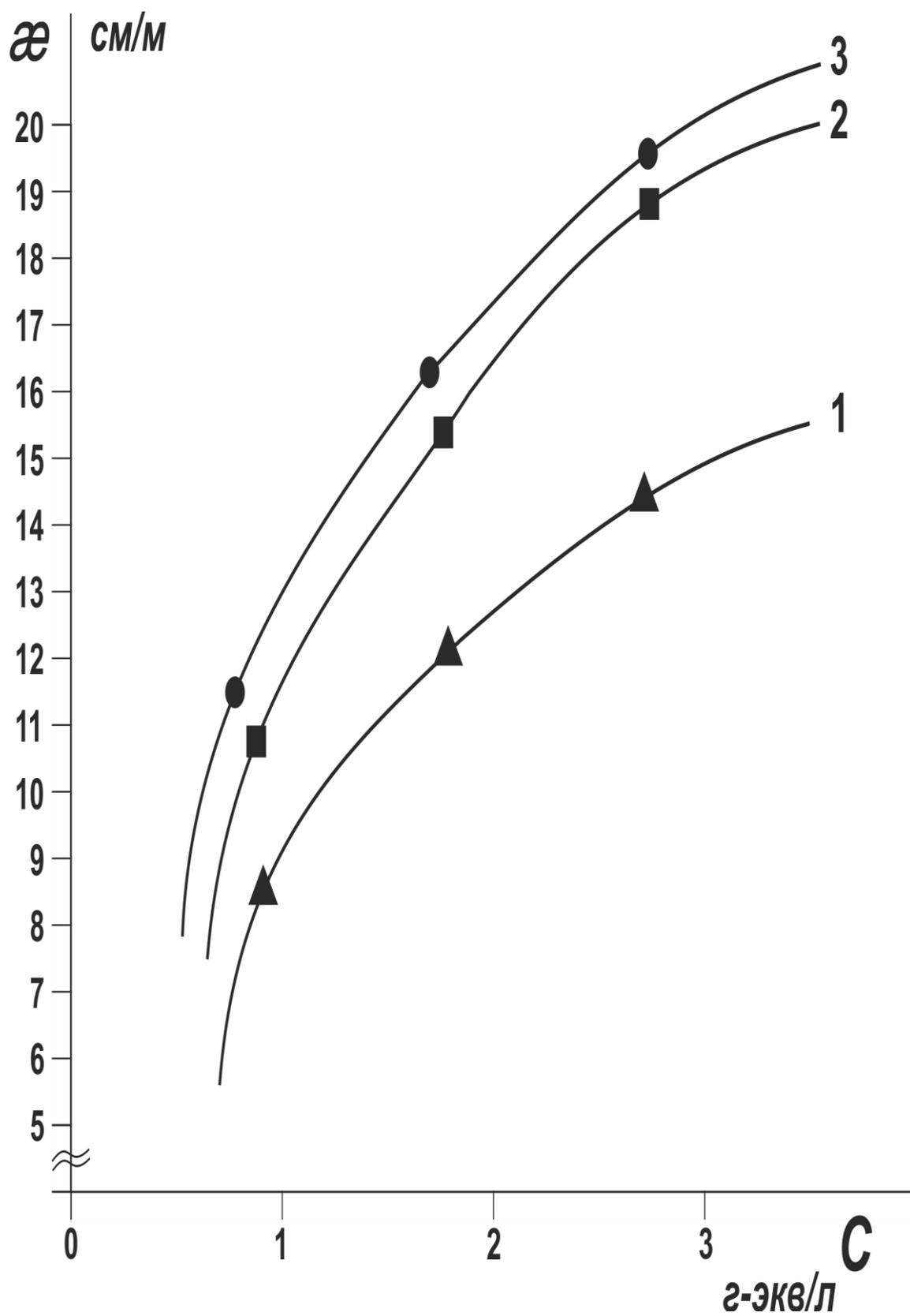


Рис 4. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

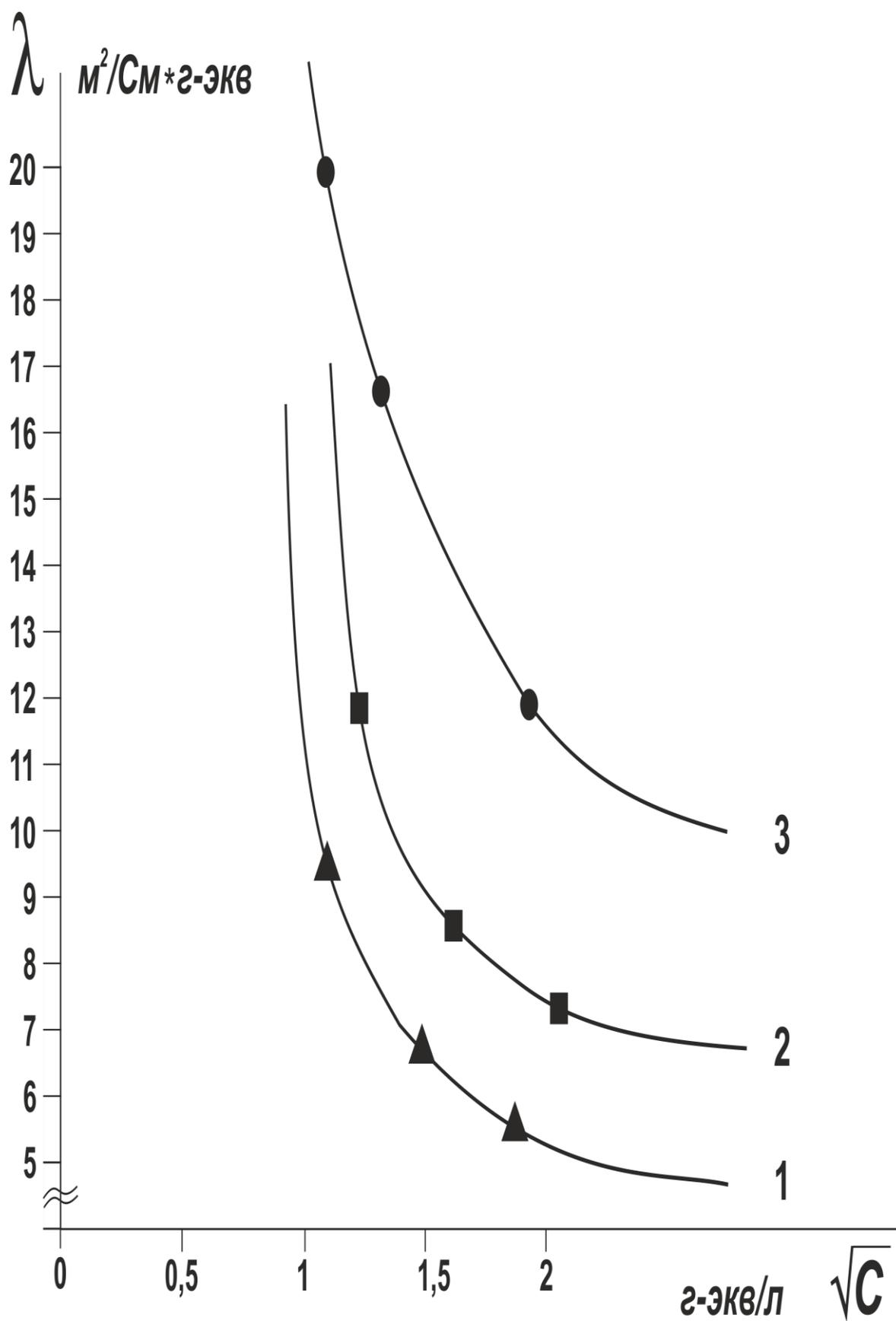


Рис 5 . Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

Полученные данные согласуются с литературными.

Изучено влияние концентрации и температуры на степень гидролиза (табл 5, рис 6).

Установлено, что степень гидролиза не является константой, и зависит от температуры и концентрации солевого раствора.

Таким образом, оптимальной температурой процесса гидролиза тринатрийфосфата является 35°C .

Таблица 5.

Зависимость степени гидролиза от температуры и концентрации раствора.

Концентрация $T, ^{\circ}\text{C}$	Степень гидролиза			Константа гидролиза
	0,136 М (5%)	0,27 М (10%)	0,4 М (15%)	
15	0,18	0,13	0,10	$4,5 \cdot 10^{-3}$
25	0,20	0,15	0,13	$7,7 \cdot 10^{-3}$
35	0,24	0,17	0,14	$8,3 \cdot 10^{-3}$

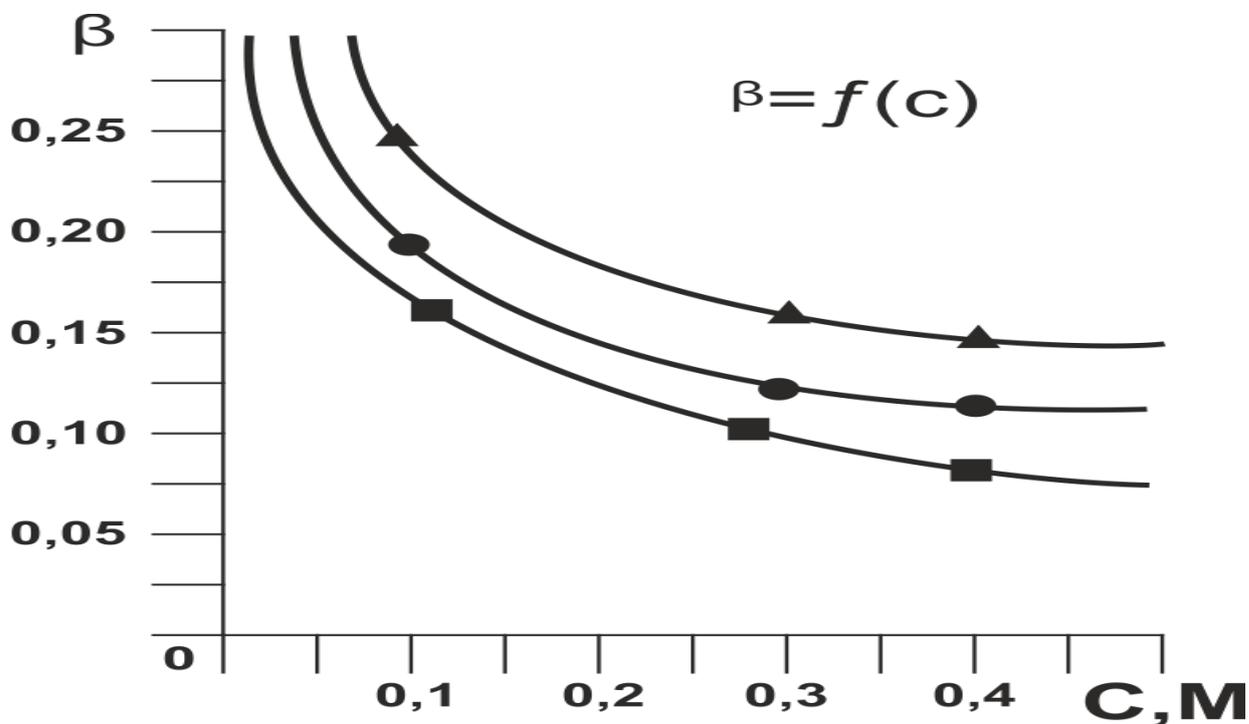


Рис 6. Зависимость степени гидролиза от концентрации раствора тринатрийфосфата.

Для термодинамической характеристики процесса гидролиза нами рассчитана изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

Расчеты проводили по следующим формулам:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{\text{гид}} = -19,15 \lg K_{\text{гид}} \quad (8)$$

$$\Delta H_T^0 = 2,3 \lg(\quad) \quad (9)$$

$$\Delta S_T^0 = (\Delta H_T^0 - \Delta G_T^0) / T \quad (10)$$

Полученные результаты приведены в таблицу 6.

Таблица 6.

Термодинамические характеристики процесса гидролиза

Температура, К	Константа гидролиза	ΔG_T^0 Дж/моль	ΔH_T^0 Дж/моль	ΔS_T^0 Дж/моль
288	$4,5 \cdot 10^{-3}$	10756 , 8	4599 , 3	449,44
298	$7,7 \cdot 10^{-3}$	15146 , 26		
308	$8,3 \cdot 10^{-3}$	16229 , 98		

На основании полученных результатов установлено, что максимальное значение константу гидролиза наблюдается при 35 °С, а процесс гидролиза по первой ступени не является самопроизвольным.

3.4. Определение интегральной теплоты растворения оксида кальция

Термохимические расчеты имеют важное значение для определения возможности протекания процессов, энергетических затрат на проведение процесса (требуются затраты на подвод тепла или же требуются затраты на отвод тепла), оценки температурных условий. Так если процесс высокотемпературный требуются затраты на подвод тепла, изготовление специального оборудования, которое устойчиво в данном температурном режиме. Поэтому при экономической оценке перспективности того или

иного процесса необходимо учитывать и термодинамику процесса и реально оценить какие дополнительные мероприятия необходимы для его осуществления.

В состав водочувствительной пасты предложено вводить оксид кальция (негашеная известь), которой является гигроскопичным щелочеобразующим реагентом, призванным усилить действие основного щелочеобразующего реагента – тринатрийфосфата за счет того, что реакция взаимодействия оксида кальция с водой является экзотермической, и выделение теплоты приводит к увеличению константы и степени гидролиза тринатрийфосфата. Более того, повышение температуры способствует ускорению индикации в тяжелых нефтепродуктах.

Для определения теплового эффекта реакции растворения оксида кальция использовали калориметрический метод.

На рисунке 7 представлена применяемая для исследования калориметрическая установка.

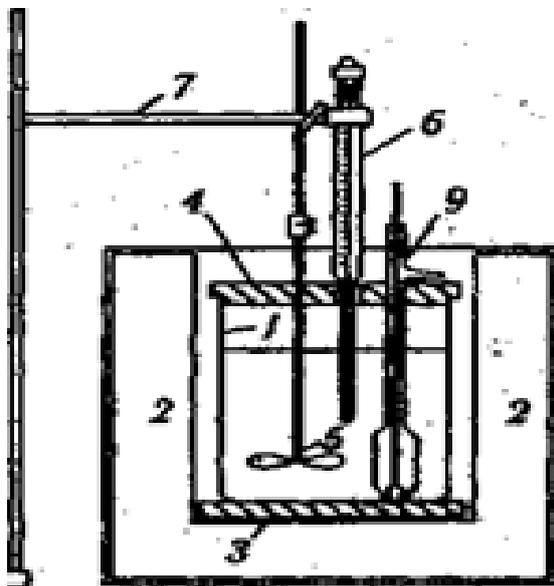


Рис 7. Калориметр с изотермической оболочкой:

- | | |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1 – калориметрический стакан; | 6 – термометр Бекмана; |
| 2 – изотермическая оболочка; | 7 – лапка; |
| 3 – подставка; | 8 – штатив; |
| 4 – крышка; | 9 – пипетка для кислоты |
| 5 - мешалка; (если необходима). | |

Величина теплового эффекта складывается из теплоты, расходуемой на разрушение кристаллической решетки оксида ($Q_{\text{разр}}$) и из теплоты, выделяемой в результате сольватации или, если растворителем является вода, гидратации ионов ($Q_{\text{гидр}}$). В зависимости от величины каждой составляющей теплота растворения является положительной (если $Q_{\text{разр}} < Q_{\text{гидр}}$) или отрицательной (если $Q_{\text{разр}} > Q_{\text{гидр}}$).

При определении теплоты растворения учитывали также количество теплоты, идущей на нагревание стеклянного стакана, в котором проходит растворение, т.е.:

$$Q = m_{(p-ра)} c_{(p-ра)} \Delta T + m_{(ст)} c_{(ст)} \Delta T \quad (11)$$

где Q – теплота растворения, Дж;

$m_{(p-ра)}$ – масса раствора, г;

$c_{(p-ра)}$ – удельная теплоемкость раствора, Дж/г.К;

$m_{(ст)}$ – масса внутреннего стеклянного стакан калориметра, г;

$c_{(ст)}$ – удельная теплоемкость стекла, Дж/г.К;

ΔT – изменение температуры при растворении оксида кальция.

Масса раствора $m_{(p-ра)}$ определяли как сумма массу растворителя, т.е. воды ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) и массы растворенного оксида кальция ($m_{\text{оксид}}$). Удельную теплоемкость раствора $c_{(p-ра)}$ считали равной удельной теплоемкости воды, поскольку масса растворяемой соли намного меньше массы воды и ее влиянием на теплоемкость можно пренебречь. Из справочника находили удельные теплоемкости стекла ($c_{(ст)} = 0,753$ Дж/г.К)

и воды ($c_{(воды)} = 4,184$ Дж/г.К).

Учитывая, что тепловые эффекты даются на 1 моль растворенного вещества, получали окончательную формулу для определения теплового эффекта растворения оксида кальция в воде.

$$Q = \frac{[(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{оксид}}) \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + m_{(ст)} \cdot c_{(ст)}] \cdot \Delta T}{m_{\text{оксид}}} \cdot M(\text{оксид}) \quad (12)$$

где M – молярная масса оксида кальция, г;

$[Q]$ – Дж/моль или кДж/моль.

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 8,9.

На основании экспериментальных данных рассчитан тепловой эффект растворения оксида кальция в воде.

Установлено, что тепловой эффект равен 62 кДж/моль. Согласно литературным данным тепловой эффект растворения – 65,5 кДж/моль.

Таким образом, введение в состав водочувствительной пасты оксида кальция позволит за счет экзотермического процесса растворения оксида кальция увеличить скорость гидролиза и тем самым уменьшить скорость реагирования пасты.

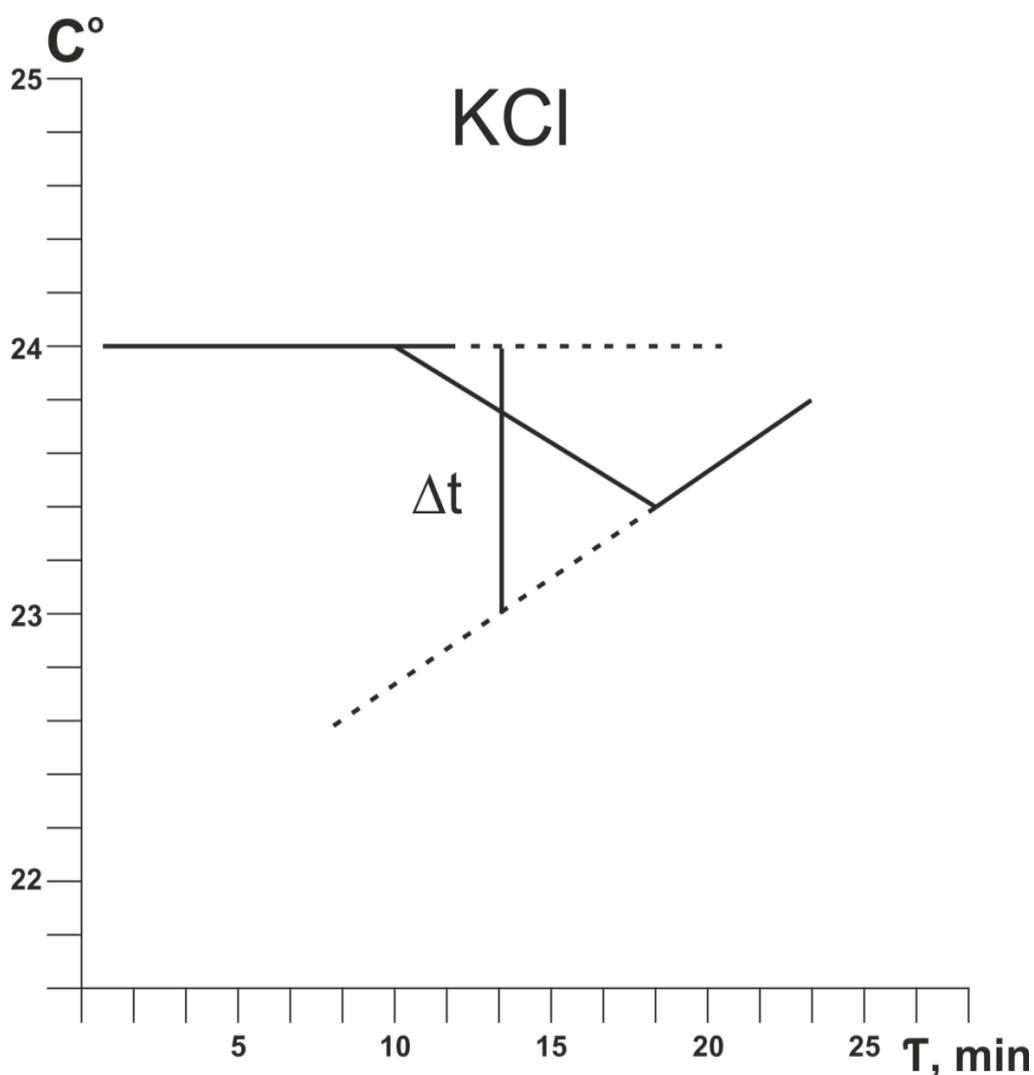


Рис. 8. Тепловой эффект растворения хлорида калия в воде

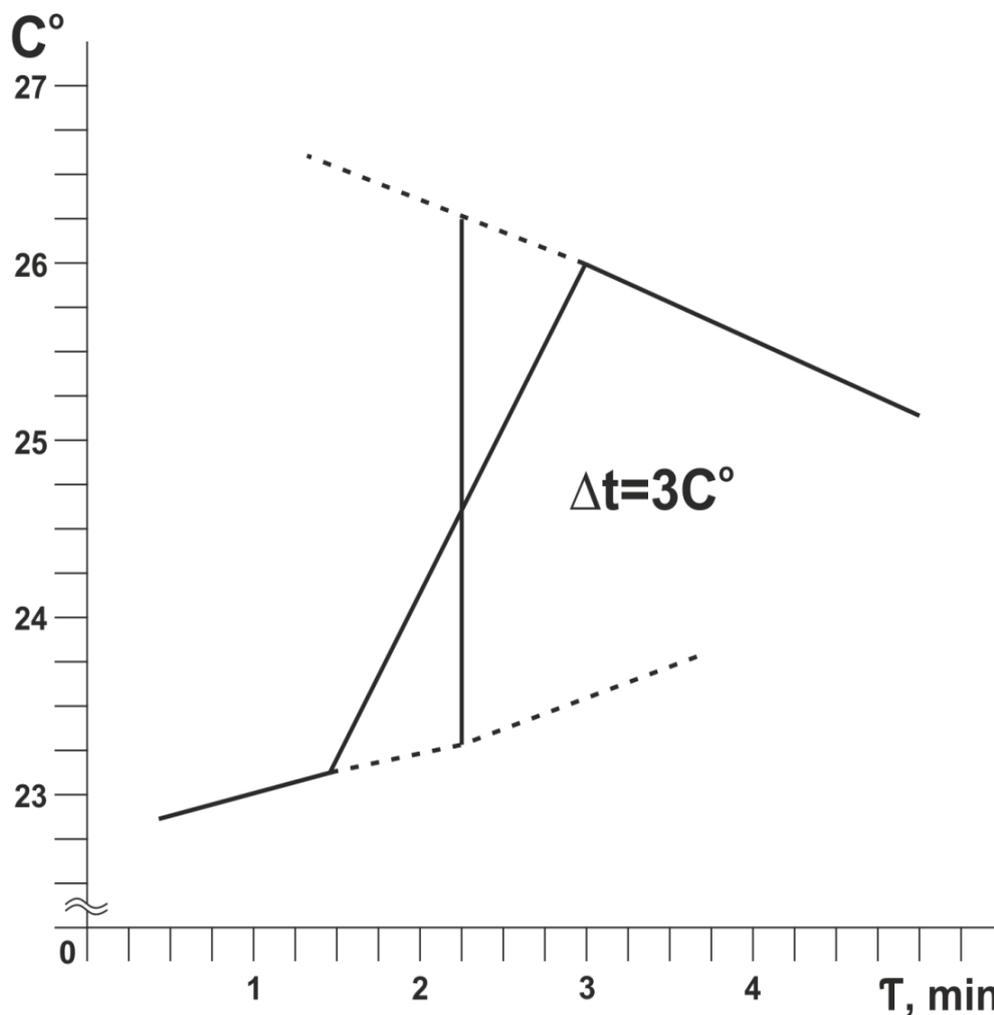


Рис. 9. Тепловой эффект растворения оксида кальция в воде

Полученные результаты были сопоставлены данными по расчету теплового эффекта по реакции:

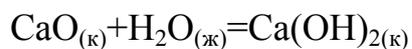


Таблица 7.

ΔH^0_{298}	-	-	-
кДж/моль	635,1	285,84	986,2

Из табличных данных известно, что :

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298(\text{х.р.})} &= \Delta H^0_{298}(\text{Ca}(\text{OH})_2) - (\Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^0_{298}(\text{CaO})) = \\ &= -986,2 - (-285,84 + (-635,1)) = -65,26 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Таким образом, установлено, что тепловой эффект реакции взаимодействия используемого оксида кальция с водой соответствует расчетным данным.

3.5. Седиментационный анализ наполнителя.

В разработанной водочувствительной пасте в качестве наполнителя предложен каолин. Известно, что с увеличением удельной поверхности наполнителя уменьшается время реагирования пасты, так как увеличивается площадь соприкосновения. В связи с вышеизложенным нами проведен седиментационный анализ наполнителя.

Седиментационный анализ проводили с помощью торсионных весов марки WAGATORSYINA-WT типPRLT.

Взяли навеску каолина для приготовления 0,5% суспензии. Предварительно сняв с крючка весов чашечку, в цилиндр с водой (не сдвигая его с места) всыпали взятую навеску вещества и тщательно перемешивали суспензию в течение 2-3 мин с помощью стеклянной палочки, добиваясь равномерного распределения частиц суспензии по всему объему.

Вынув мешалку, быстро погружали в суспензию чашечку и подвешивали ее к весам. Приблизительно через 15 с, когда прекратятся колебания и затухнут конвекционные токи в жидкости, вызванные погружением чашечки, делали первый отсчет по шкале весов и одновременно включали секундомер. Этот отсчет соответствует начальному моменту счета времени ($t = 0$). Секундомер остается включенным в течение всего опыта.

Скорость седиментации полидисперсной суспензии наибольшая в начале опыта, поэтому сначала отсчеты брали через 30 с. Через некоторое время промежутки между отсчетами увеличивали до 1 мин, затем до 5 мин. В конце опыта отсчеты делали через 10-15 мин.

Опыт проводили до тех пор, пока не закончился процесс оседания, и два последующих отсчета, сделанные через 10-15 мин, не дали одинаковых или очень близких значений.

Рассчитывали интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц по размерам. Кривая накопления осадка полидисперсной системы имеет начальный прямолинейный участок, который отвечает оседанию частиц всех размеров; он заканчивается при времени t_{\min} , когда самые крупные частицы с радиусом :

$$r_{\max} = K(H/t_{\min})^{1/2} \quad (12)$$

пройдут весь путь H от верха цилиндра до чашечки. После завершения оседания всех частиц вес осадка перестает изменяться; соответствующее время t_{\max} позволяет определить радиус самых малых частиц

$$r_{\min} = K(H/t_{\max})^{1/2}. \quad (13)$$

Накопление осадка в процессе оседания частиц описывается уравнением Сведберга-Одена:

$$P_i = q_i + \left(\frac{dP}{dt} \right)_i t_i \quad (14)$$

Это уравнение позволяет рассчитать фракционный состав дисперсной фазы при помощи графического метода. Величина q_i численно равна отрезку, отсекаемому на оси ординат касательной, проведенной к седиментационной кривой в точке, соответствующей времени t_i .

Результаты седиментационного анализа представлены в виде зависимостей, отражающих распределение частиц по размерам. С помощью интегральной кривой распределения частиц по размерам определили процентное содержание частиц с размерами, находящимися в заданном интервале от r_a до r_b : оно равно разности соответствующих ординат $Q_a - Q_b$.

Для построения интегральной кривой распределения на оси абсцисс откладывали значения радиусов в интервале $r_{\min} - r_{\max}$, а на оси ординат относительное содержание по весу частиц с радиусом от r_{\max} до данного радиуса r_i , то есть частиц с радиусами, большими r_i .

На рисунках 10,11 представлены интегральное и дифференциальное кривые седиментационного анализа каолина.

Полученные данные седиментационного анализа показали, что максимальное количество частиц соответствует размеру 0,15 – 0,20 мм.

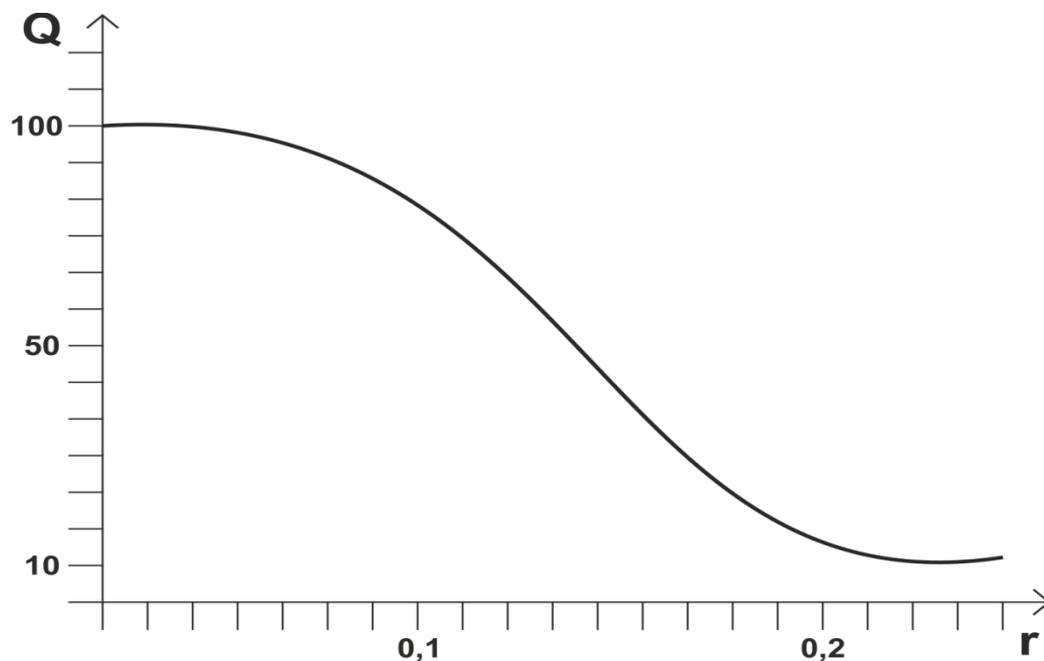


Рис.10. Интегральное кривое распределения частиц по размерам.

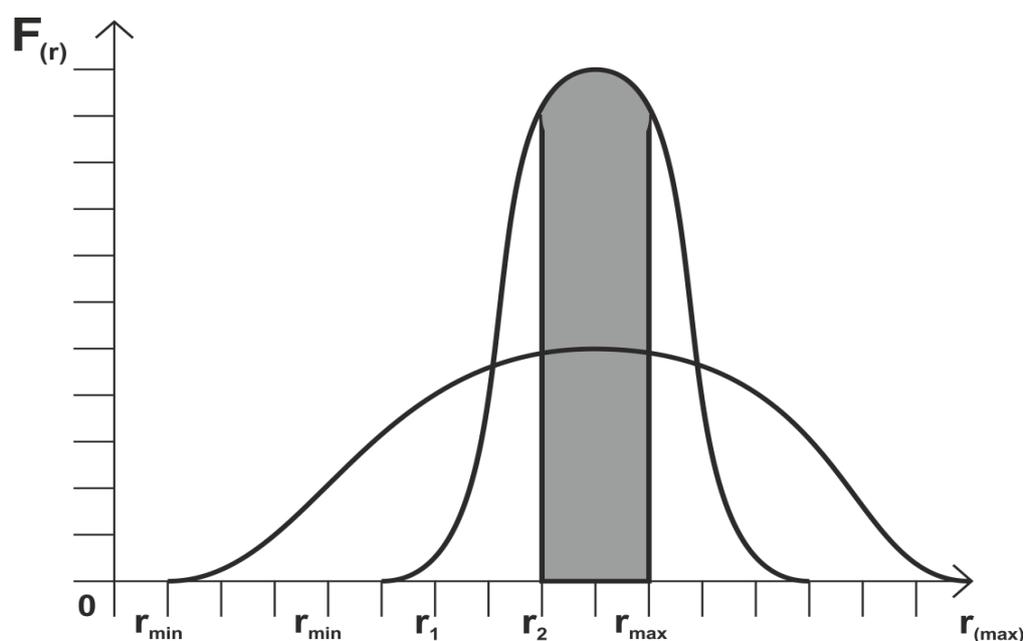


Рис.11. Дифференциальное кривое распределения частиц по размерам.

3.6. Выбор индикаторов для определения границы раздела нефть-вода.

Изучение аналитических и технических характеристик известных паст показали, что даже они не всегда способны обеспечить четкую индикацию границы раздела, смываются углеводородами легких фракций, а в нефтепродуктах, имеющих кислую реакцию, дают ложные показания. Необходимость тщательного изучения индикаторов, позволяющих точно «срабатывать» в присутствии воды.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой растворимые органические соединения, которые меняют свой цвет или люминесценцию в зависимости от концентрации ионов H^+ (рН среды). Причина изменения цвета индикаторов в том, что присоединение или отдача протонов его молекулами связаны с заменой одних хромофорных групп другими или с появлением новых хромофорных групп.

Если индикатор – слабая кислота HIn , то в водном растворе имеет место равновесие: $HIn + H_2O \leftrightarrow In^- + H_3O^+$. В общем виде можно записать: $In_a + H_2O \leftrightarrow In_b + H_3O^+$, где In_a и In_b - соответственно кислая и основная формы индикаторов, которые окрашены различно. Константа равновесия этого процесса называется константой индикатора :

$$K_{In} = [In_b][H_3O^+]/[In_a] \quad (15)$$

Цвет раствора зависит от соотношения $[In_a]/[In_b]$, которое определяется рН раствора.

Считают, что цвет одной формы индикатора заметен, если ее концентрация в 10 раз превышает концентрацию другой формы, то есть если отношение $[In_a]/[In_b] = [H_3O^+]/K_{In}$ равно 0,1 или 10. Изменение цвета индикатора отмечается в области $pH = pK_{In} \pm 1$, который называют интервалом перехода индикатора.

Изменение наиболее отчетливо, когда

$$[In_a] = [In_b] \text{ и } K_{In} = [H_3O^+] \quad \text{т.е. при } pH = pK_{In}.$$

Индикаторы для титрования подбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски включал значение рН, какое должен иметь раствор в точке эквивалентности. Чувствительность индикаторов - концентрация (в моль/л) определяемого иона (в данном случае H^+ или OH^-) в точке наиболее резкого перехода окраски. Различают: чувствительные к кислотам индикаторы с интервалом перехода в области щелочных значений рН (например, фенолфталеин, тимолфталеин);

Интервал перехода многих индикаторов зависит от температуры. В зависимости от природы растворителя меняются окраски индикаторов, их pK_{In} и чувствительность. Поведение индикаторов в неводной и водной средах аналогично.

Наибольший интерес для нашей работы имеют кислотно-основные индикаторы, дающие изменение цвета в растворах с $pH > 7$ (таблица 8).

Если представить полную картину гидролиза щелочеобразующего реагента, то можно понять, что изменение окраски индикатора связано с кинетикой образования гидроксильных групп. На начальной стадии взаимодействия щелочеобразующего реагента с водой образуется раствор с малой концентрацией гидроксид-ионов и значение рН не достигает величины интервала перехода окраски фенолфталеина. Поэтому развитие окраски водочувствительной пасты происходит с задержкой (особенно заметной при испытании тяжелых нефтепродуктов) от 10-15 секунд до нескольких минут. Если же ввести второй индикатор, с интервалом перехода, близким к нейтральному, то он должен выполнить роль «стартера» и развитие окраски будет происходить за меньшее время с более четким указанием границы раздела.

В качестве такого индикатора целесообразно рассмотреть те индикаторы зона перехода которых лежит в интервале выше нейтральной (≥ 7), но ниже значений зоны перехода для основного индикатора – фенолфталеина, т.е. $< 8,2$.

Кислотно-щелочной индикатор крезоловый красный с интервалом

Кислотно-основные индикаторы

Таблица 8

Индикатор	Интервал перехода	Окраска		Используемый раствор индикатора
		<i>В кислой среде</i>	<i>В щелочной среде</i>	
Малахитовый зеленый	0,0 – 2,0 11,5 – 14,0	Желтая Синяя	Зеленая Бесцветная	Насыщенный в этаноле
Метилловый фиолетовый	0,15 – 3,2	Желтая	Фиолетовая	0,1%-ный в воде
Метаниловый желтый	1,2 – 2,3	Красная	Желтая	0,1%-ный в воде
Тропеолин 00	1,3 – 3,2	Красная	Желтая	0,04 %-ный в 50%- ном этаноле
Диметилловый желтый	2,9 – 4,0	Красная	Желтая	0,1%-ный в 90%-ном этаноле
Метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	Красная	Желтая	0,04%-ный в воде
Метилловый красный	4,4 – 6,2	Красная	Желтая	0,1%-ный в этаноле
Нейтральный красный	6,8 – 8,0	Синевато- красная	Оранжево- желтая	0,1%-ный в 70%-ном этаноле
Трепиолин 000	7,4 – 8,9	Желтовато- зеленая	Розовая	0,1 %-ный в воде
Трепиолин 0	11,1 – 12,7	Желтая	Красно- коричневая	0,1 %-ный в воде
Фенолфталеин	8,2 – 9,8	Бесцветная	Пурпурная	0,1 %-ный в этаноле
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	Бесцветная	Синяя	0,04 или 0,1 г в смеси (1:1) этанола и воды
Тимоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Красная Желтая	Желтая синяя	0,04 г в 0,86 мл 0,1 М NaOH
Крезоловый красный	0,2 – 1,8 7,0 – 8,8	Красная Желтая	Желтая пурпурная	0,04 г в 1,05 мл 0,1 М NaOH
Ксиленоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Красная Желтая	Желтая синяя	0,04 г в 0,96 мл 0,1 М NaOH

перехода, близким к нейтральному 7,0-8,8 выполняет роль «стартера», т.е. он начинает срабатывать первым, когда появление гидроксид-ионов, происходящее в результате гидролиза тринатрийфосфата, еще не достигло концентрации, соответствующей зоне перехода основного индикатора - фенолфталеина 8,2 – 10,0. При этом окраска крезолового красного и фенолфталеина в щелочной среде – пурпурная и «гашения» цветовой гаммы при срабатывании обоих индикаторов не происходит, в результате чего усиливается четкость и контрастность границы раздела фаз нефтепродукты – вода.

В таблице 9 приведена зависимость времени срабатывания водочувствительной пасты от соотношения выбранных индикаторов.

На основании полученных данных установлено, что наиболее целесообразно в водочувствительной пасте использовать соотношение индикаторов 1:10, при количественной содержании фенолфталеина – 1-2 в.ч. и 0,1-0,2 в.ч. крезолового красного.

Таблица 9.

Зависимость времени срабатывания водочувствительной пасты от количественного содержания индикаторов.

№	Тринатрий фосфат, %	Вазелиновое масло, %	Индикаторы		Соотношение	Время срабатывания, сек	
			Фенол Фталеин	Крезоловый красный		В бензине	В масле
1	10	15	1	-	-	15-20	60-70
2	15	15	2	-	-	15-20	60-70
3	20	20	2	-	-	15	40-50
4	10	20	2	0,02	1:100	7-10	25-30
5	15	20	2	0,05	1:250	4-5	20
6	20	20	2	0,05	1:250	2-3	12-15

3.7. Растворимость водочувствительной пасты.

Для определения водочувствительности 80 см^3 нефтепродукта и 20 см^3 воды перемешивали и отстаивали. В стакан с отстоянной смесью помещали линейку с нанесенной пастой и секундомером измеряли время изменения цвета пасты в водном слое. При испытании были использованы следующие нефтепродукты: бензины автомобильные марок А-76 этилированный и АИ-93; топлива ТС-1 и Т-6; дизельные топлива марок Л и З.

В качестве тяжелых нефтепродуктов было использовано отработанное масло. После погружения стержня с нанесенной пастой в отработанное масло с водой его извлекали из масла и погружали в емкость с бензином. Слой адсорбированного на стержне масла растворялся в бензине и четко проявлялась контрастная граница зоны раздела масло-вода, по которой судили о количестве отстойной воды в масле.

Растворимость масла в бензине определяли по образованию нерастворимого осадка. Для этого металлический стержень с нанесенной на него пастой помещали на 30 с в 20 мл бензина, находящегося в доведенном до постоянного веса бюксе. Затем бюкс с бензином помещали в термошкаф и при температуре 200°C бензин испаряли и доводили бюкс до постоянного веса. Одновременно проводили контрольный опыт с бензином без пасты.

Растворимость пасты определяли по формуле:

$$G=(g_1-g_2)5d \quad (16)$$

где G - количество нерастворимого осадка, г/100 г бензина;

g_1 - вес бюкса после опыта, г;

g_2 - вес бюкса после контрольного опыта, г;

d -плотность бензина, г/см³.

Полученные результаты представлены в таблице 10 :

Таблица 10

№	Растворимость в АИ-93, г/100 г	Растворимость в воде, визуально
1	0,01	Бледно-розовый
2	0,008	Бледно-розовый
3	0,01	Бледно-розовый
4	0,009	Бледно-розовый
5	0,01	Бледно-розовый
6	0,05	Бледно-розовый
7	0,07	Красный

3.8. Методика приготовления водочувствительной пасты и определение основных технических параметров.

Пасту готовим следующим образом: к 10 г тринатрийфосфата добавляем 5 г оксида кальция (негашеная известь) перетертую до пудрообразного состояния. Смешиваем 10 г мелкодисперсного обойного клея и 25 г. Каолин (фракция 100-200 меш). Полученную смесь наполнителей разделяем приблизительно поровну. В одну половину наполнителя вносим подготовленную смесь тринатрийфосфата и оксида кальция и перемешиваем сухие ингредиенты с половинной порцией касторового масла ~ 10 г. Во вторую половину наполнителя вносим 2 г фенолфталеина и 0,02 г крезолового красного. Перемешиваем ингредиенты и добавляем вторую порцию касторового масла. Перемешивание каждой из порций осуществляем в течение 1,5-2 часов. Полученные смеси расфасовываем в отдельную тару (полипропиленовые баночки или тубы). Для проведения измерений необходимое количество содержимого туб смешивают между собой на чистой сухой поверхности до однородной мажеобразной консистенции и используют готовую пасту по назначению.

В таблице 11 приведены основные технические показатели предложенной водочувствительной пасты.

Анализ табличных данных показывает, что предложенный состав водочувствительной пасты обладает оптимальными эксплуатационными характеристиками: четкость границы раздела фаз, время измерений и адгезионные свойства, позволяющие проводить измерения как в легких, так и тяжелых фракциях нефтепродуктов.

IV. Выводы .

1. Обобщены литературные данные по видам загрязнений жидкого топлива и методам борьбы с ними.
2. Изучена литература по методам определения воды в нефтепродуктах и приборы для определения уровня воды в топливах.
3. Приведены физико-химические свойства компонентов водочувствительной пасты.
4. На основании изучения факторов , влияющих на константу гидролиза тринатрийфосфата рекомендована температура процесса получения водочувствительной пасты.
5. Определена интегральная температура растворения оксида кальция . Установлено, что за счет экзотермического процесса растворения оксида кальция увеличивается константа гидролиза тринатрийфосфата и , следовательно, уменьшается время реагирования водочувствительной пасты.
6. На основании данных седиментационного анализа предложено использования в качестве наполнителя каолин с дисперсностью 100-200 меш.
7. Экспериментально доказана необходимость введения второго индикатора с зоной перехода рН близкой к нейтральной для уменьшения времени реагирования водочувствительной пасты.
8. Определена растворимость предлагаемого состава водочувствительной пасты в легких и тяжелых нефтепродуктах.
9. На основании полученных результатов обоснован оптимальный состав предлагаемой водочувствительной пасты ,обладающий новизной и

изобретательским уровнем. На данный состав подана авторская заявка в Патентное ведомство о Республики Узбекистан.

V. Список литературы

1. Виды жидкого топлива. Компания НЕФТАРС. copyright ,2010 -2013
[http://505 days.com](http://505days.com)
2. Сафонов А.С. Автомобильные топлива – СПб: НПИКЦ ,2002 – 264с.
3. Бурдынь Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод
<http://www.nglib.ru/annotation.jsp?book=005506>.
4. Крицкая Е.Б., Чиж Д.В. Физико-химические методы определения воды в нефтепродуктах // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 11 – С. 75-85.
5. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти .В 2-х частях – М.: Изд-во Колос, 2006 -400с.
6. Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Основы физико-химического-анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. /Электронный учебно-методический комплекс. -Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет. 2010. - 163 с.
7. Васяров Г.Г. Концетрирующие патроны ДИАПАК – Вып.2 – М. : Изд-во «БиоХимМасСТ », 2007 - 56с.
8. Коняев Е. А., Каюмов В. П., Тимошенко А. Н., Урявин С. П. Система идентификации готовности топлива в резервуарах хранения к выдаче на заправку воздушных судов. Патент № 2449359, 2002.

9. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1965. Т. III. С. 168–176.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1967. С. 223–231.
11. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / Пер. с англ. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1968. 398 с
12. Братчикова И.Г., Исаева Н.Ю., Павлова Л.Ф., Сафир Р.Е., Шешко Т.Ф. Лабораторный практикум по физической химии. Часть 1. Для студентов специальности «Химия». – М.: Изд-во РУДН, 2006. – 110с.
13. ГОСТ 201-76. Тринатрийфосфат.
14. ГОСТ 8677. Окись кальция
15. ГОСТ 8677. Каолин;
16. ГОСТ 6757. Масло касторовое .
17. ГОСТ 5849. Крезоловый красный
18. <http://www.gosthelp.ru/gost/gost25498.html>
19. Водочувствительная паста McCabe
20. [Авт. свид. ССС 1647402 А1. Оpubл. 2001. Бюл. 17. G 01 N 31/22]
21. Кузнецов В.А.; Альмендеев С.А.; Касаткин Р.Б Водочувствительная паста. Патент 2042132, 2000.
22. Водочувствительная Паста Владыкина Р.Н. Бюл №9 05.03.79 г.
АС. СССР. Р294848. 9339933229911
АС. 2409101

23. Водочувствительная паста «Глюк», ТУ 26 4210-005-1643778-00
24. Бензочувствительная паста KolorKut. Нева-Трейд.
<file://localhost/Нева-Трейд.htm>
25. [Тананаев Н. А. Капельный метод. М.-Л.: ГОСХИМИЗДАТ. 2004. 272 с].
26. Манапова Л.З., Новиков В.Б. Методические разработки к практикуму по физической химии. Часть I. Для студентов химического факультета. - Казань: КГУ, 2005. 25 с.
27. Biochemicals organic compounds for research and diagnostic reagents. Sigma, 2000–2001.
28. Гидролиз солей: Методические указания / Вайтулевич , Южакова Т.М./ Томск .: Изд-во Том.гос. архит.-строит.ун-та ,2006.