

УДК 631.053

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПРИМЕНЕНИЕ
ИХ В ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ
ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ТОПЛИВ**

Астапов В.Н.

*ФГБОУВПО «Самарский государственный технический университет»,
Самара, e-mail: asta-2009@mail.ru*

В статье приведен аналитический обзор электрофизических характеристик углеводородных жидкостей и рекомендации по применению их в информационно-измерительных системах для контроля качества топлив. Во введении показана актуальность разработки информационно-измерительных систем для контроля качества товарных бензинов в технологическом потоке в режиме реального времени. В результате анализа акустических и электродинамических характеристик углеводородных топлив получены качественные предпосылки для разработки приборов контроля качества товарных бензинов. Получены частотные зависимости для электропроводности и диэлектрической проницаемости бензинов, которые отражают отличающуюся для каждого бензина совокупность общих и частных признаков, отождествляющих состав нефти из которой сделан бензин и компонентный состав бензина. Данные исследования позволяют установить критерий принадлежности товарных бензинов к тому или иному типу и позволили выделить основные направления технической реализации данных методов в устройствах контроля качества бензинов.

Ключевые слова: электрофизические характеристики, углеводородные жидкости, информационно-измерительные системы, акустические характеристики, электродинамические характеристики, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, компонентный состав бензина, контроль качества бензинов

**THE STATE-OF-THE-ART REVIEW OF ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS
OF HYDROCARBONIC LIQUIDS AND THEIR APPLICATION IN INFORMATION
AND MEASURING SYSTEMS FOR QUALITY CONTROL OF FUELS**

Astapov V.N.

Samara State Technical University, Samara, e-mail: asta-2009@mail.ru

In article the state-of-the-art review of electrophysical characteristics of hydrocarbonic liquids and the recommendation about their application is provided in information and measuring systems for quality control of fuels. In introduction relevance of development of information and measuring systems for quality control of commodity gasolines in a technological flow in real time is shown. In an analysis result of acoustic and electrodynamic characteristics of hydrocarbonic fuels high-quality prerequisites for development of devices of quality control of commodity gasolines are received. Frequency dependences for conductivity are received and dielectric permeability of gasolines which reflect the set of the general and private signs identifying composition of oil differing for each gasoline of which gasoline and component composition of gasoline is made. These researches allow to establish criterion of belonging of commodity gasolines to this or that type and have allowed to allocate the main directions of a technical implementation of these methods in control units of quality of gasolines.

Keywords: electrophysical characteristics, hydrocarbonic liquids, information and measuring systems, acoustic characteristics, electrodynamic characteristics, conductivity, dielectric permeability, component composition of gasoline, quality control of gasolines

Исходя из особенностей топливно-энергетического баланса страны, технологическая структура мощностей переработки нефти в рассматриваемый период формировалась без достаточного развития процессов, углубляющих переработку нефти и повышающих качество продукции. Мощность углубляющих переработку нефти вторичных процессов составляла 19% к мощности первичной переработки нефти. Существенно отстает от требований времени развитие процессов, обеспечивающих качество моторных топлив и других нефтепродуктов [5, 6].

Федеральная программа реконструкции и модернизации предприятий российской нефтеперерабатывающей промышленно-

сти, представляющая по существу сводные планы нефтяных компаний, предусматривает для углубления переработки нефти и повышения качества продукции создание и развитие ряда современных технологических процессов.

Во всех регионах и странах мира принимаются жесткие государственные законы, ограничивающие выбросы в атмосферу углеводородов, оксидов серы, азота и тяжелых металлов при использовании моторных и котельных топлив, а также в процессе технологической переработки нефти.

Изменение инфраструктуры, номенклатуры спроса и условий работы НПЗ вызывает необходимость создания в России новых

и модернизации действующих технологических систем без остаточной переработки нефти, и производства высококачественных экологически чистых нефтепродуктов.

Одним из главных требований таких систем является максимальная оснащённость объекта автоматизации высокоточной информационно-измерительной техникой и АСУ ТП.

Российские нефтеперерабатывающие предприятия, в большинстве своем, не отвечают этим требованиям. Устаревшие и неточные датчики и измерительные системы, слабая оснащённость объектов системами АСУ ТП, изношенная запорная арматура, приготовление части нефтепродуктов смешением в резервуарах, а не в потоке – все это не позволяет существующим системам эффективно решать поставленную перед ними задачу.

В этих условиях актуальна постановка и решение задач контроля качества нефтепродуктов, а также разработка автоматизированных ИИС на их основе, учитывающих специфику отечественных НПЗ, слабую оснащённость АСУ ТП и низкую точность измерительных приборов.

Процесс смешения нефтепродуктов является завершающим и наиболее ответственным этапом в формировании не только качества, но и себестоимости товарной продукции.

Учитывая высокую производительность современных нефтеперерабатывающих заводов, а также непосредственную зависимость потребительских свойств готового продукта от физико-химических характеристик смешиваемых компонент, важнейшую роль в системах управления промышленными станциями смешения товарных бензинов приобретают информационно-измерительные и управляющие системы (ИИиУС) для оценки детонационной стойкости, готового продукта и его компонентов. Точность и быстродействие ИИиУС во многом определяют качество производимой продукции.

Как показывает мировой и отечественный опыт, перспективным направлением разработки и создания таких ИИС является использование электрофизических методов, основанных на принципах электродинамики, оптоэлектроники, спектрометрии и акустики. При этом чаще всего используются зависимости детонационной стойкости от диэлектрической проницаемости, спектра поглощения, а также избыточного давления в реакторах холодно пламенного окисления (РХПО).

Проблеме создания ИИиУС и датчиковой аппаратуры на основе указанных электрофизических явлений посвящены работы ряда отечественных ученых

В.С. Рудик, А.С. Уваров, Н.Е. Конюхов). Среди зарубежных авторов следует отметить труды М.Н. Александрова, Б.Н. Гордеева, Ю.Д. Жукова (Украина); М. Steven, W. Huntington, E.M. Goodger, A.P. Valvade. (США); E.R. Finske, W.C. Jonston (Великобритания).

Кроме того, существующие измерительные устройства и системы обладают рядом принципиальных недостатков, связанных с влиянием на точность измерения внешних эксплуатационных факторов, региональных особенностей исходного сырья, со сложностью их настройки и эксплуатации и невозможностью работы в потоке.

При создании ИИиУС для управления смешением важной проблемой является не только измерение октанового числа готового продукта, но и определение его компонентного состава, определяющего тип бензина в соответствии с действующими стандартами на углеводородное топливо (ГОСТ Р 51105-97). Существующие ИИиУС и системы обеспечения качества нефтепродуктов используют в своей основе линейные модели октанового числа и разработанные на их основе экспериментальные калибровочные характеристики. Однако такой подход не учитывает вариативность октанового числа и физико-химических характеристик смешиваемых компонент, что создает высокую вероятность ложной идентификации типа бензина, условия для применения в производстве не предусмотренных стандартами экологически опасных компонент, и снижает качество товарной продукции.

Указанные недостатки во многом связаны с отсутствием научных основ создания ИИиУС для оценки октанового числа, встроенных в технологический процесс компаундирования бензинов, отвечающих современным требованиям по функциональным возможностям, точности, быстродействию и достоверности идентификации нефтепродуктов с учетом региональных особенностей исходного сырья и компонентного состава.

В связи с этим разработка, теоретическое обоснование и внедрение ИИС, позволяющих оценивать октановые числа углеводородных топлив в потоке, и идентифицировать их компонентный состав представляет собой актуальную научно-техническую проблему. Решение данной проблемы позволит нефтеперерабатывающим предприятиям страны оптимизировать процессы в системах управления компаундированием, исключить рекламации по качеству готовой продукции, а также повысить ее конкурентоспособность на мировом рынке нефтепродуктов.

Настоящий обзор научных работ посвящен вопросам построения и развития теории информационно-измерительных систем физико-химического состава и свойства вещества, а именно разработке электрофизических методов контроля качества и математического моделирования процесса получения товарных бензинов, для повышения эксплуатационных характеристик технических средств ИИС для управления технологическими процессами и создания адаптивной системы управления технологическим процессом непрерывного смешения (компаундирования) жидких нефтепродуктов. Для создания такой адаптивной системы необходима разработка информационно-измерительной системы (ИИС) для контроля октанового числа, для измерения плотности и вязкости [1] нефтепродуктов в потоке и других приборов контроля и управления, необходимых для внедрения системы в промышленную эксплуатацию.

Товарный бензин как объект контроля, анализ показателей качества

Требования, предъявляемые к автомобильным бензинам, основного продукта нефтеперерабатывающих заводов, достаточно полно сформулированы в [8].

Это четыре основных группы требований: требования связанные с работой двигателя, требования эксплуатации, требования, обусловленные необходимостью и возможностью массового производства и экологические требования.

Наиболее важными эксплуатационными характеристиками бензинов является его испаряемость, которая характеризуется фракционным составом, давлением насыщенных паров и детонационной стойкостью, выражаемой октановым числом. Исходя из экологических требований, необходимо контролировать содержание в бензинах непредельных и ароматических углеводородов, антидетонаторов, сернистых соединений.

Современные автомобильные бензины, как правило, представляют собой смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии получения может содержаться более 200 [8] индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также их взаимодействие между собой и определяет свойство бензина.

Оценка качества компонентов и товарных бензинов при их получении на нефтеперерабатывающих заводах осуществляется стандартными лабораторными методами по показателям физико-химических свойств,

нормируемых соответствующими документами (ГОСТ, ТУ, СТП, условиями контрактов).

Особое значение при приготовлении качественных бензинов имеют показатели качества, характеризующие эксплуатационные свойства товарных бензинов (октановые числа (ОЧ) по моторному и исследовательскому методам (MON, RON), плотность, фракционный состав, содержание свинца или кислородосодержащих, содержание ароматических соединений и т.п.).

Сокращение повышения ОЧ над нормированным, сокращение содержания дорогостоящих добавок (МТБЭ, ТЭС), рациональное использование компонентов товарных бензинов при приготовлении, дает экономии в десятки миллионов долларов в год [18].

Во время компаундирования нужно контролировать соотношение компонентов смешения (концентрации), их качественные характеристики, а также получаемый в результате смешения товарный бензин. Чем быстрее будет получен результат, характеризующий свойство полученного в результате смешения бензина, а также качество потока компонента, тем быстрее может быть внесена поправка в приготовление бензина.

Одним из методов быстрого (on-line) получения результата, характеризующего свойство бензина, является использование анализатора качества на потоке. Применение автоматических анализаторов качества нефтепродуктов позволяет реализовать оперативный контроль технологическим процессом смешения [18].

Технико-экономический эффект от внедрения информационно-измерительных систем на основе автоматических анализаторов качества при компаундировании обуславливается следующими факторами:

- улучшением качества товарной продукции и предотвращением выпуска некондиционного продукта;
- сокращением расходов на лабораторный аналитический контроль;
- получением информации характеризующей качество в реальном масштабе времени и возможности использования этой информации в адаптивных системах управления.

Использование стандартных лабораторных методов применяемых в нефтепереработке (ГОСТ-8226-82, ГОСТ 522-86) [22, 23] позволяет получить результат ОЧ не ранее чем через 1–2 часа. В реальных условиях работы заводских лабораторий, как правило, 2–3 часа.

Наряду со стандартными методами определения октановых чисел в настоящее время получают широкое распространение экспресс-методы, основанные на измерении электрофизических параметров бензинов.

К физико-химическим показателям, от которых зависит испаряемость бензинов, относят давление насыщенных паров, фракционный состав, скрытую теплоту испарения, коэффициент диффузии паров, вязкость, поверхностное натяжение, теплоемкость, плотность. Из перечисленных показателей важнейшими, определяющими испаряемость бензинов, являются давление насыщенных паров и фракционный состав. По вязкости, поверхностному натяжению, скрытой теплоте испарения, коэффициенту диффузии паров, теплоемкости бензины разного состава сравнительно мало различаются между собой, и эти различия нивелируются конструктивными особенностями двигателей. Давление насыщенных паров и фракционный состав являются функциями состава бензина, и эти показатели могут существенно различаться для разных бензинов. Эти два параметра определяют пусковые свойства бензинов, их склонность к образованию паровых пробок, физическую стабильность. Давление насыщенных паров зависит от температуры и от соотношения паровой и жидкой фаз и уменьшается с уменьшением температуры и увеличением отношения паровой фазы к жидкой. В лабораторных условиях давление насыщенных паров определяют при температуре 37,8°C и соотношении паровой и жидкой фаз (3,8–4,2): 1 в «Бомбе Рейда» (ГОСТ 1756-52) или аппарате с механическим диспергированием типа «Вихрь» (ГОСТ 28781–90). Фракционный состав бензинов определяют перегонкой на специальном приборе, при этом отмечают температуру начала перегонки, температуру выпаривания 10, 50, 90% и конца кипения, или объем выпаривания при 70, 100 и 180°C. Требования к фракционному составу и давлению насыщенных паров бензинов определяются конструкцией автомобильного двигателя и климатическими условиями его эксплуатации. С одной стороны, необходимо обеспечить запуск двигателя при низких температурах, с другой стороны – предотвратить нарушения в работе двигателя, связанные с образованием паровых пробок при высоких температурах. Пусковые свойства бензина зависят от содержания в нем легких фракций, которое может быть определено по давлению насыщенных паров и температуре перегонки 10% или объему легких фракций, выкипающих при температуре до 70°C. Чем ниже температура окружающего воздуха, тем больше легких фракций требуется для запуска двигателя.

Пусковые свойства бензинов ухудшаются с понижением давления их насыщенных паров, причем при давлении 34 кПа

концентрация паров бензина в рабочей зоне настолько мала, что запуск двигателя становится невозможным. Поэтому ГОСТ Р 51105–97 на автобензины предусматривает ограничение не только верхнего, но и нижнего уровня давления насыщенных паров. Однако чрезмерное содержание низкокипящих фракций в составе бензинов может вызвать неполадки в работе прогретого двигателя, связанные с образованием паровых пробок в системе топливоподачи. Причиной образования паровых пробок в автомобильном двигателе является интенсивное испарение топлива вследствие его перегрева. В условиях жаркого климата это явление может иметь массовый характер. Образование паровых пробок зависит от испаряемости бензина, температуры и конструкции двигателя. Чем выше давление насыщенных паров бензина, ниже температуры начала кипения и перегонки 10% и больше объем фракции, выкипающей при температуре до 70°C, тем больше его склонность к образованию паровых пробок.

От содержания в бензине легкокипящих фракций зависит его физическая стабильность, т.е. склонность к потерям от испарения. Наибольшие потери от испарения имеют бензины, содержащие в своем составе легкокипящие углеводороды: бутаны, изопентан.

От фракционного состава зависят такие показатели как скорость прогрева двигателя, его приемистость, износ цилиндропоршневой группы. Наиболее существенное влияние на скорость прогрева двигателя, его приемистость оказывает температура перегонки 50% бензина. Температура выкипания 90% бензина также влияет на эти характеристики, но в меньшей степени. Скорость прогрева двигателя, его приемистость зависят и от температуры окружающего воздуха. Чем ниже температура воздуха, тем ниже должна быть температура перегонки 50% бензина для обеспечения быстрого прогрева и хорошей приемистости двигателя. При понижении температуры это влияние усиливается. Поэтому нормы на этот показатель также зависят от температурных условий эксплуатации и различаются по сезону и климатическим зонам. Для нормальной работы двигателя большое значение имеет полнота испарения топлива, которая характеризуется температурой перегонки 90% бензина и температурой конца кипения. При неполном испарении бензина во впускной системе часть его может поступать в камеру сгорания в жидком виде, смывая масло со стенок цилиндров. Жидкая пленка через зазоры поршневых колец может проникать в картер, при этом происходит разжижение

масла. Это приводит к повышенным износам и отрицательно влияет на мощность и экономичность работы двигателя. Снижение температуры конца кипения бензинов может повысить их эксплуатационные свойства, однако это снижает ресурс бензинов. Как было указано выше, требования к испаряемости автомобильных бензинов в значительной мере зависят от температурных условий их применения. С учетом климатических особенностей нашей страны автомобильные бензины по фракционному составу и давлению насыщенных паров подразделяют на два вида: зимний и летний. По показателям испаряемости ГОСТ Р 51105-97 предусматривает пять классов бензинов [8]. Требования к фракционному составу и давлению насыщенных паров определены в зависимости от сезона и климатического района применения. Такая классификация в большей степени удовлетворяет требованиям эксплуатации двигателей в разных климатических условиях, и будет способствовать более экономичному и рациональному использованию топлив.

Детонационная стойкость характеризует способность автомобильных бензинов противостоять самовоспламенению при сжатии. Высокая детонационная стойкость топлив обеспечивает их нормальное сгорание на всех режимах эксплуатации двигателя. Процесс горения топлива в двигателе носит радикальный характер. При сжатии рабочей смеси температура, и давление повышаются и начинается окисление углеводородов, которое интенсифицируется после воспламенения смеси. Если углеводороды несгоревшей части топлива обладают недостаточной стойкостью к окислению, начинается интенсивное накапливание перекисных соединений, а затем их взрывной распад. При высокой концентрации перекисных соединений происходит тепловой взрыв, который вызывает самовоспламенение топлива. Самовоспламенение части рабочей смеси перед фронтом пламени приводит к взрывному горению оставшейся части топлива, к так называемому детонационному сгоранию. Детонация вызывает перегрев, повышенный износ или даже местные разрушения двигателя и сопровождается резким характерным звуком, падением мощности, увеличением дымности выхлопа. На возникновение детонации оказывает влияние состав применяемого бензина и конструктивные особенности двигателя.

Показателем детонационной стойкости автомобильных бензинов является октановое число, показывающее содержание изооктана (в % объемных) в смеси с н-гептаном, которая по детонационной

стойкости эквивалентна топливу, испытываемому в стандартных условиях. В лабораторных условиях октановое число автомобильных бензинов и их компонентов определяют на одноцилиндровых моторных установках УИТ-85 или УИТ-65. Склонность исследуемого топлива к детонации оценивается сравнением его с эталонным топливом, детонационная стойкость которого известна. Октановое число на установках определяется двумя методами: моторным (по ГОСТ 511-82) и исследовательским (по ГОСТ 8226-82). Методы отличаются условиями проведения испытаний. Испытания по моторному методу проводят при более напряженном режиме работы одноцилиндровой установки, чем по исследовательскому. Поэтому октановое число, определенное моторным методом, обычно ниже октанового числа, определенного исследовательским методом. Октановое число, полученное моторным методом в большей степени характеризует детонационную стойкость топлива при эксплуатации автомобиля в условиях повышенного теплового форсированного режима, октановое число, полученное исследовательским методом, больше характеризует бензин при работе на частичных нагрузках в условиях городской езды. Разницу между октановыми числами бензина, определенными двумя методами, называют чувствительностью бензина. Наибольшей чувствительностью (9–12 ед.) отличаются бензины каталитического крекинга и каталитического риформинга, содержащие непредельные и ароматические углеводороды. Менее чувствительны (1–2 ед.) к режиму работы двигателя алкилбензин и прямогонные бензины, состоящие из парафиновых и изопарафиновых углеводородов. Для автомобильных бензинов, за исключением А-76, определяются и нормируются октановые числа, определенные двумя методами. Требования к детонационной стойкости бензинов зависят от конструктивных особенностей двигателя, определяющим среди которых является степень сжатия. Так как увеличение степени сжатия позволяет повысить эксплуатационные показатели и экономичность работы двигателя, оно является определяющим в развитии автомобилестроения. Таким образом, прогресс в автомобилестроении приводит к постоянному повышению требований к детонационной стойкости применяемых бензинов.

Детонационная стойкость автомобильных бензинов определяется их углеводородным составом. Наибольшей детонационной стойкостью обладают ароматические углеводороды. Самая низкая детонационная стойкость у парафиновых углеводородов

нормального строения, причем она уменьшается с увеличением их молекулярной массы. Изопарафины и олефиновые углеводороды обладают более высокими антидетонационными свойствами по сравнению с нормальными парафинами. Увеличение степени разветвленности и снижение молекулярной массы повышает их детонационную стойкость. По детонационной стойкости нефтены превосходят парафиновые углеводороды, но уступают ароматическим углеводородам. Наибольшую чувствительность – разность между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам – имеют олефиновые углеводороды. Чувствительность ароматических углеводородов несколько ниже. Для парафиновых углеводородов эта разница очень мала, а высокомолекулярные низкооктановые парафиновые углеводороды имеют отрицательную чувствительность.

Антидетонационные свойства бензинов, получаемых различными технологическими процессами, определяются входящими в их состав углеводородами. Самую низкую детонационную стойкость имеют бензины прямой перегонки, состоящие, в основном, из парафиновых углеводородов нормального строения, причем она снижается с повышением температуры конца кипения. Октановые числа, определяемые по моторному методу, прямогонных фракций, выкипающих до 180°C, обычно составляют 40–50 ед. Детонационная стойкость фракций с температурой начала кипения 85°C несколько выше – 65–70 ед. Исключение составляют прямогонные бензины, получаемые из нефтей нефтяного основания (сахалинские, азербайджанские и др.), их октановые числа достигают 71–73 ед. Однако ресурсы этих нефтей весьма ограничены.

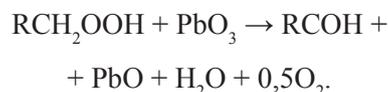
Для повышения октановых чисел прямогонных бензинов их подвергают каталитическому риформингу. Октановые числа бензинов каталитического риформинга зависят от жесткости режима процесса. При жестком режиме они достигают ОЧИ = 95–99 (исследовательский метод) и ОЧМ = 86–90 (моторный метод), при мягком режиме соответственно 83–85 и 74–79.

Бензины термических процессов (крекинга, коксования) содержат до 60% олефиновых углеводородов и по детонационной стойкости превосходят прямогонные бензины: ОЧИ = 68–75, ОЧМ = 62–69. Бензины каталитического крекинга помимо олефиновых углеводородов содержат ароматические и изопарафиновые углеводороды. Их детонационная стойкость выше, чем бензинов, получаемых термическими процессами.

Для повышения октановых чисел товарных бензинов используют также специальные антидетонационные присадки и высокооктановые компоненты.

С точки зрения эксплуатационных свойств получаемых бензинов, технологический путь является более предпочтительным. Для строительства новых технологических установок с целью получения высокооктановых бензинов и компонентов требуются значительные капитальные затраты. Учитывая постоянно возрастающие требования к уровню детонационной стойкости товарных бензинов, размеры необходимых вложений также увеличиваются.

Самым дешевым и до недавнего времени наиболее распространенным способом повышения детонационной стойкости товарных бензинов было добавление к ним алкилсвинцовых антидетонаторов, в частности тетраэтил- или тетраметилсвинца в виде этиловой жидкости. Бензины, в которые добавлена этиловая жидкость, называют этилированными. При высоких температурах в камере сгорания тетраалкилсвинец разлагается с образованием алкильных радикалов и свинца, который далее окисляется с образованием диоксида свинца. Последний, вступает в реакцию с гидроперекисями, разрушая их с образованием малоактивных продуктов окисления и оксида свинца:



Оксид свинца подвергается окислению с образованием активного диоксида свинца, который вновь вступает в реакцию с гидроперекисями, прерывая радикальный процесс окисления и тем самым предотвращая детонацию. Тетраэтилсвинец (ТЭС) более распространен, чем тетраметилсвинец. Последний, более эффективен при применении в высокоароматизированных, высокооктановых бензинах. В России производится только тетраэтилсвинец. Алкилсвинцовые антидетонаторы в разной степени повышают октановые числа различных углеводородов. Способность бензинов к повышению детонационной стойкости при добавлении антидетонаторов называют приемистостью. Наибольшую приемистость к тетраэтилсвинцу имеют парафиновые углеводороды и содержащие их прямогонные бензины и алкилбензин. Меньшей приемистостью к ТЭС обладают ароматические и олефиновые углеводороды и содержащие их бензины каталитического риформинга и крекинга. Нефтяные углеводороды занимают промежуточное положение.

Алкилсвинцовые антидетонаторы так же, как и продукты их сгорания, высоко токсичны, поэтому в настоящее время четко наметилась тенденция к отказу от их применения при производстве автомобильных бензинов. В ряде стран применение этилированных бензинов запрещено законом. Помимо высокой токсичности применение этилированных бензинов препятствует широкому использованию на автомобилях катализаторов дожигания отработавших газов, так как продукты сгорания свинца отравляют катализатор.

В качестве альтернативы алкилсвинцовым антидетонаторам для повышения детонационной стойкости автомобильных бензинов в России допущены и используются при производстве бензинов органические соединения марганца, железа, ароматические амины. Широкое распространение в России и за рубежом при производстве высокооктановых бензинов получил метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). МТБЭ имеет октановые числа смешения: 115–135 по исследовательскому методу и 98–110 по моторному. В настоящее время для повышения октанового числа рекомендованы высокооктановые оксигенаты МТБЭ и ДИПЭ.

Автомобильные бензины должны быть химически нейтральными и не вызывать коррозию металлов и емкостей, а продукты их сгорания – коррозию деталей двигателя. Коррозионная активность бензинов и продуктов их сгорания зависит от содержания общей и меркаптановой серы, кислотности, содержания водорастворимых кислот и щелочей, присутствия воды. Эти показатели нормируются в нормативно-технической документации на бензины. Бензин должен выдерживать испытание на медной пластинке. При квалификационных испытаниях автомобильных бензинов определяется также их коррозионная активность в условиях конденсации воды по ГОСТ 18597-73.

Эффективным средством защиты от коррозии топливной аппаратуры является добавление в бензины специальных антикоррозионных или многофункциональных присадок.

Автомобильные бензины должны изготавливаться в соответствии с требованиями действующего стандарта и по технологической документации, утвержденной в установленном порядке.

По физико-химическим и эксплуатационным показателям автомобильные бензины должны соответствовать нормам и требованиям, указанным в ГОСТ.

В автомобильный бензин, содержащий продукты термического и каталитического крекинга, коксования и пиролиза, для обеспечения нормы по показателю «индукцион-

ный период» при изготовлении допускается добавлять антиокислитель в следующем процентном отношении к указанным выше продуктам вторичных процессов: не более 0,10% антиокислителя ФЧ-16 или ионола, или не более 0,15% антиокислителя Агидол-12 [8].

Анализ акустических характеристик жидких углеводородных сред

В различных источниках рассмотрены акустические характеристики жидких углеводородных сред и их взаимосвязь с электрофизическими параметрами. В результате такого анализа были получены качественные предпосылки для разработки приборов контроля качества углеводородных топлив, с использованием зависимостей акустических характеристик от плотности и вязкости среды. Однако для технической реализации данного метода требуется более глубокое исследование поведения ультразвука в жидких средах и особенно в растворах.

Скорость распространения звука однозначно связана с адиабатической сжимаемостью среды, в которой распространяется звук, уравнением

$$a = \sqrt{\frac{1}{\beta\rho}}, \quad (1)$$

где β – адиабатическая сжимаемость; ρ – плотность.

Это соотношение устанавливает связь между скоростью звука и некоторыми важными физико-химическими параметрами вещества.

Второй величиной, измеряемой при акустических исследованиях, является коэффициент поглощения звука [1].

Амплитуда плоской волны U_0 уменьшается после того, как волна пройдет путь x до величины U , определяемой по уравнению [11].

$$U = U_0 e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где α – коэффициент поглощения.

Учитывая поглощение акустической энергии, вызываемое вязкостью среды, найдем:

$$\alpha_1 = \frac{8\pi^2\eta}{3\lambda^2\rho a}, \quad (3)$$

где η – коэффициент вязкости; λ – длина волны; ρ – плотность; a – скорость звука.

Потери акустической энергии, вызываемые теплопроводностью, учитываются [11] коэффициентом поглощения a_2 , равным

$$a_2 = \frac{2\pi^2 K}{\lambda^2\rho a c_p} \left(\frac{c_p}{c_v} \right) - 1, \quad (4)$$

где K – коэффициент теплопроводности.

Общий коэффициент поглощения α будет равен сумме коэффициентов поглощения α_1 и α_2 ,

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (5)$$

Соотношение коэффициентов таково, что $\alpha_2 \approx 10\% \cdot \alpha_1$.

Потери акустической энергии α_3 , вызванные теплоизлучением, обычно не учитываются, так как они очень малы и составляют примерно $0,5\% \alpha_1$.

Введя второй коэффициент вязкости η' [11], общий коэффициент поглощения можно выразить вместо суммы $(\alpha_1 + \alpha_2)$ уравнением

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{\lambda^2 \rho a} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \eta' + \left(\frac{c_p}{c_{vp}} - 1 \right) \frac{K}{c} \right\}. \quad (6)$$

Скорость звука в жидкости убывает с температурой почти линейно.

На рис. 1 приведены результаты исследования изменения скорости звука от изменения температуры в углеводородных жидкостях, находящихся под давлением насыщенного пара в интервале температур, начиная от комнатной температуры вплоть до критической.

Из данных графиков следует, что зависимость скорости звука от температуры сохраняется почти до критической температуры. Это справедливо для весьма разнообразных жидкостей, в том числе насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов и спиртов.

Приведенные данные описываются уравнением

$$a = a_{40}(1 - \alpha \Delta t), \quad (7)$$

где a_{40} – скорость звука при 40°C ; Δt – разность температур и α – постоянная, значения которой приведены в табл. 1.

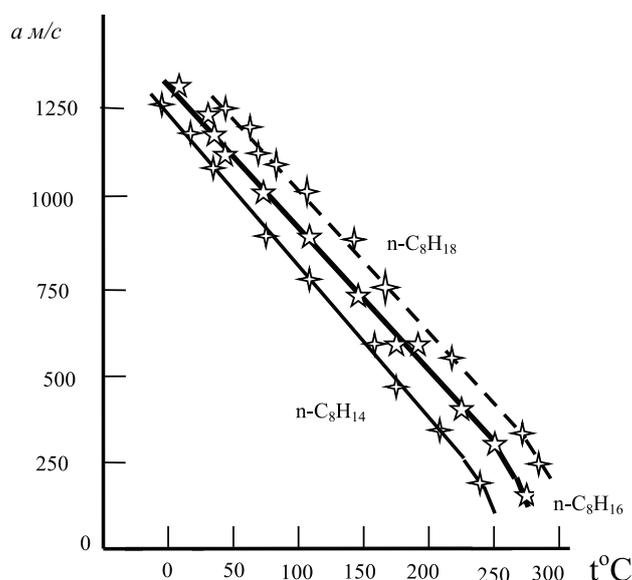


Рис. 1. Зависимость скорости звука от температуры в углеводородах

Таблица 1

Значения постоянной α

Жидкость	a_0 (40°C), м/с	α	Интервал температур ($^\circ\text{C}$)
<i>n</i> -гексан	1164	0,00380	20–250
<i>n</i> -гептан	1091	373	20–250
<i>n</i> -октан	1160	336	10–240
Толуол	1420	286	20–240
Четыреххлористый углерод	926	316	50–240
Метилацетат	928		
Этилацетат	946	496	90–185
Бутилацетат	1254	466	90–200
Метиловый спирт	1096	294	20–250
Этиловый спирт	1110	331	0–180
Пропилацетат	1160	346	20–160
Бензол	1228	362	40–240

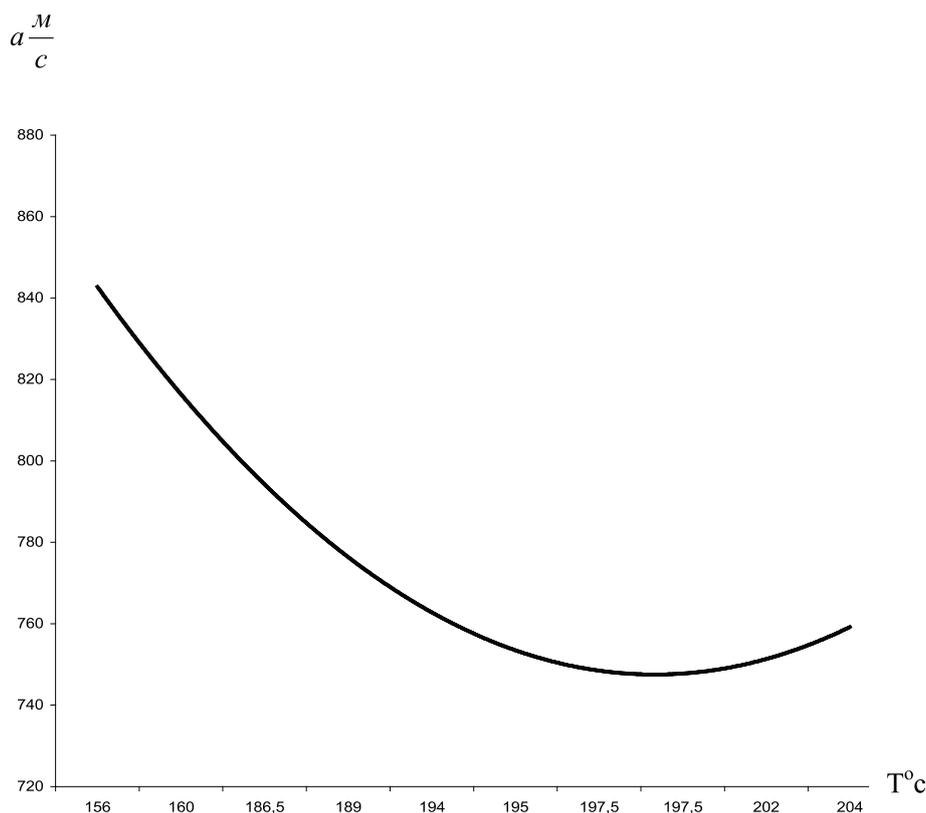


Рис. 2. Зависимость скорости звука от температуры в толуоле при постоянной плотности

В случае измерения скоростей звука в жидкостях, находящихся под давлением собственных паров, измеренные величины скоростей звука включают изменения, вызванные как непосредственно влиянием температуры, так и влиянием изменения плотности, также меняющейся с температурой. Поэтому важными являются измерения скоростей звука при разных температурах в условиях постоянной плотности исследуемой жидкости. Результаты подобных измерений для толуола приведены на рис. 2.

В этом случае обнаруживается закономерность [11], что с изменением температуры при неизменной плотности скорость звука первоначально уменьшается, достигает минимума и затем начинает возрастать. Было обнаружено, что простая линейная зависимость скорости звука в жидкости от температуры нарушается вблизи критической температуры и вблизи температуры затвердевания жидкости. Отступление от линейной зависимости вблизи температуры затвердевания было обнаружено в бензоле, нитробензоле, хлорбензоле, а также в ряде предельных углеводородов, и *n*-бутиловом спирте. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость звука в толуоле при разных температурах и постоянной плотности $\rho = 0,7881 \text{ Г/см}^3$

<i>P</i> , атм.	<i>t</i> , °C	<i>a</i> , м/с
7,5	156	866,61
8	160	821,33
21	186,5	742,68
26	189	739,41
41	194	826,47
44,5	195	751,55
51,5	197,5	751,55
56	197,5	751,55
67	202	751,55
70,5	204	749,91

По измеренным значениям скорости звука в жидкостях определяется адиабатическая сжимаемость жидкостей $\beta_{ад}$ по уравнению

$$\beta_{ад} = \frac{1}{a^2 \rho}. \quad (8)$$

Зная адиабатическую сжимаемость и коэффициент термического расширения

$\alpha_{\text{тр}}$, можно определить изотермическую сжимаемость $\beta_{\text{из}}$

$$\beta_{\text{из}} = \beta_{\text{ад}} + \frac{T\alpha_{\text{тр}}}{\rho c_p}. \quad (9)$$

Определив коэффициент изотермической сжимаемости, можно вычислить не поддающуюся непосредственному экспериментальному определению теплоемкость жидкости при постоянном объеме C_V по уравнению

$$C_V = \frac{c_p}{a^2 \beta_{\text{из}} \rho}. \quad (10)$$

Определяемые на основании акустических измерений характеризующие вещества величины $\beta_{\text{ад}}$, $\beta_{\text{из}}$, C_V и $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ имеют большое значение для термодинамических расчетов и представляют большой интерес для физико-химических исследований. В частности аналитические зависимости термодинамических функций от свойств смешиваемых компонентов и независимых переменных: температуры, давления и числа молей использовались автором для разработки математической модели октанового числа товарного бензина [1]. Можно представить себе иное направление использования акустических измерений в целях физико-химических исследованиях, а именно просматривается новый способ определения октанового числа бензинов. Этому способствуют следующие рассуждения. Адиабатическая сжимаемость вещества $\beta_{\text{ад}}$, как известно из термодинамики, однозначно связана с внутренней энергией вещества U соотношением

$$\frac{1}{\beta_{\text{ад}}} = V_o \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}, \quad (11)$$

где V – объем.

Если принять в качестве рабочей гипотезы определение жидкого состояния, предложенное впервые Бриллюэном, согласно которому жидкость отличается от соответствующего твердого тела отсутствием модуля сдвига, то можно представить распространение плоской волны в жидкости происходящим как бы вдоль одномерного кристалла. В этом случае удастся получить выражение для скорости звука в виде функции от плотности жидкости и величин, определяющих силовое поле молекул [11].

Если принять, что внутренняя энергия жидкости является в основном потенциальной энергией взаимодействия молекул, и при подсчете потенциальной энергии ограничиться учетом взаимодействия мо-

лекулы только со своими ближайшими соседями, игнорируя взаимодействие с более отдаленными молекулами, то можно получить для скорости звука уравнение

$$a = \sqrt{\frac{\varphi''(r)}{r\rho}}, \quad (12)$$

где r – расстояние между молекулами; ρ – плотность жидкости; $\varphi''(r)$ – вторая производная от $\varphi(r)$ (потенциальной энергии взаимодействия двух соседних молекул, выраженной как функция расстояния между ними) по r .

Согласно правилу Рао [11], произведение молекулярного объема на корень третьей степени из скорости звука дает величину, не зависящую от температуры

$$a^{1/3} \frac{M}{\rho} = R. \quad (13)$$

Здесь M – молекулярный вес; ρ – плотность; a – скорость звука; R – молекулярная скорость звука (величина не зависящая от температуры).

Молекулярная скорость звука устанавливает общую связь в поведении скоростей звука для всех жидкостей. Было установлено, что величина R обладает аддитивными свойствами наподобие молекулярной рефракции, парахора, постоянной Ван-дер-Ваальса b и ряда других величин.

Зависимость величины R от молекулярного веса выражается уравнением

$$R = \alpha M + \beta, \quad (14)$$

где α и β – постоянные для данного гомологического ряда величины и M – молекулярный вес. Значения α и β для некоторых гомологических рядов приведены в табл. 3.

Описанные свойства молекулярной скорости звука делают эту величину ценной для целей физико-химических исследований. Пользуясь конститутивными свойствами R , можно применять акустические измерения для подтверждения предполагаемой структуры органических соединений.

Эмпирически установлено [11], что температура кипения вещества является линейной функцией логарифма R ,

$$T_{\text{кип}} = \alpha + \beta \lg R. \quad (15)$$

При этом в границах данного гомологического ряда величины α и β сохраняют постоянное значение. Отклонения наблюдаются, как видно из рис. 3, для ассоциированных жидкостей.

Данные отклонения от правила Рао используются для определения ассоциации жидкостей.

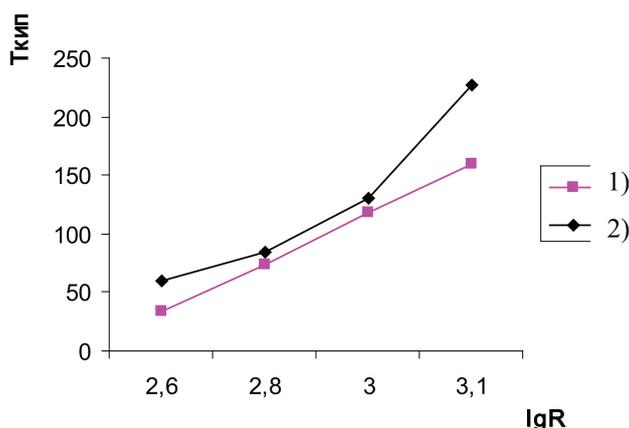


Рис. 3. Связь между температурой кипения и молекулярной скоростью:
1 – ароматические углеводороды; 2 – одноосновные спирты

Таблица 3

Постоянные для гомологического ряда

Гомологический ряд	α	β
Насыщенные углеводороды	13,97	+155
Ароматические углеводороды	14,02	-120
Кетоны	13,99	-48
Одноосновные спирты	14,00	-32

В качестве меры относительной ассоциации принято отношение

$$\frac{\sqrt[3]{a_0}}{\rho_0} / \frac{\sqrt[3]{a_t}}{\rho_t} = R_{\text{отн}}, \quad (16)$$

где a_0 и ρ_0 – скорость звука и плотность при некоторой фиксированной температуре, например при 0°C, а a_t и ρ_t – те же величины соответственно при температуре опыта.

Определено, что для жидкостей, подчиняющихся закону соответственных состояний [11], квадрат скорости звука прямо пропорционален критической температуре и обратно пропорционален молекулярному весу

$$a^2 = \frac{T_k}{M} f(\theta), \quad (17)$$

Соотношение (17) позволяет объяснить некоторые эмпирически установленные закономерности. Было найдено, что произведение температурного коэффициента скорости звука $\frac{\Delta a}{\Delta T}$ на корень квадратный из молекулярного веса, представляет собою приблизительно постоянную величину

$$\frac{\Delta a}{\Delta T} M^{1/2} = 39,0 \text{ м/сг} \cdot \text{рад}. \quad (18)$$

Табл. 4 иллюстрирует сказанное.

Таблица 4

Эмпирически установленные закономерности

Вещество	$\frac{\Delta a}{\Delta T}$	$\frac{\Delta a}{\Delta T} M^{1/2}$
Гексан	4,37	41
Гептан	4,07	40,7
Толуол	4,06	38,9
Метилацетат	2,83	36,3
Этилацетат	4,6	39,6
Пропилацетат	4,4	41,3
Бутилацетат	3,68	39,7

Соотношение (18) следует из (17), переписав его в виде

$$a = f_1(\theta) \sqrt{\frac{T_k}{M}}, \quad (19)$$

продифференцировав по θ и приняв для небольших сравнительно изменений температуры, что функция $f_1(\theta)$ линейно зависит от θ , получим:

$$M^{1/2} \frac{da}{dT} = \text{const} \sqrt{T_k}. \quad (20)$$

Как мы видим, применение закона соответственных состояний позволило не только теоретически получить найденную эмпирически закономерность, но и установить границы ее применимости.

Из табл. 5 можно убедиться, что молекулярная скорость звука сохраняет постоянство в широком интервале температур вплоть до температур, близких к точке перехода жидкости в твердое состояние.

Введя обобщенные термодинамические функции, позволившие учесть молекулярные взаимодействия на больших расстояниях и их влияние на распространение звука, В. Владимирский [11] пришел к выводу о наличии дисперсии, обусловленной молекулярными взаимодействиями, отличительной чертой которой является то, что скорость звука может, как возрастать с возрастанием частоты колебаний, так и убывать с ростом частоты. Последнее имеет большое значение, поскольку, отрицательная дисперсия экспериментально была обнаружена рядом исследователей.

Таблица 5
Молекулярная скорость звука

Жидкость	R	Интервал температур (К)	Отклонение R от средней величины (%)
Бензол	977	279–348	0,9
Гексан	1359	200–301	0,3
Гептан	1549	210–291	0,4
Октан	1736	217–294	0,3
Метил-ацетат	842	218–296	0,6
Пропил-ацетат	1227	213–295	0,5
Бутиловый спирт	996	223–294	0,5

Автором [1] было предложено использовать данные о поглощении звука в жидкостях для классификации жидкостей, учитывающей их физико-химические особенности.

Также интересно будет рассмотреть данное предложение для идентификации товарных бензинов по их составу для проведения калибровки октанометров.

Измерения скоростей звука в жидкостях можно использовать как для определения

отношения теплоемкостей $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, так и для определения постоянных, в каком либо уравнении состояния. Используя обычные термодинамические соотношения между адиабатической и изотермической сжимаемостью, можно показать, что

$$\gamma = 1 + \frac{T\alpha^2 a^2}{c_p J}, \quad (21)$$

где T – абсолютная температура; α – коэффициент объемного термического расширения; a – скорость звука; J – механический эквивалент теплоты; c_p – теплоемкость при постоянном давлении. Таким образом, зная скорость звука a и T , α и c_p , можно определить γ .

Зная скорость звука при двух температурах, T_1 и T_2 , и считая, что в этом интервале температур постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса не изменяются, их можно определить, если известны значения коэффициента расширения α и теплоемкости при постоянном давлении c_p .

Данное заключение теоретически подтверждает способ определения октанового числа, предложенный творческим коллективом Рязанской государственной сельскохозяйственной академии им. проф. П.А. Костычева. В данном способе в качестве информационных параметров используют значения скоростей распространения ультразвуковой волны в бензинах при двух различных фиксированных температурах, а октановое число (ОЧ) определяют по формуле:

$$Q_{\text{ли}} = 40 \left[\frac{(V_1 - V_2)}{100} + \frac{2000}{V_2} \right],$$

где $Q_{\text{ли}}$ – октановое число бензина, определенному исследовательским методом; V_1 – скорость распространения ультразвука в бензине при температуре $t_1 = 20^\circ\text{C}$, м/с; V_2 – скорость распространения ультразвука в бензине при температуре $t_1 = 40^\circ\text{C}$, м/с. Некоторые данные о скоростях ультразвука в жидкостях приведены в табл. 6, 7 и 8.

Молекулярная скорость звука в растворах различных веществ оказывается также не зависящей от температуры [11]. Таким образом, соотношение между скоростью звука в жидкости и плотностью последней не является свойством только индивидуальных жидкостей, но может быть применено и к растворам. То есть молекулярная скорость в растворе является аддитивной функцией состава раствора. Скорости звука некоторых смесей представлены в табл. 9.

Таблица 6
Скорость звука
в насыщенных углеводородах

Жидкость	R	Интервал температур (К)	Отклонение R от средней величины (%)
Бензол	977	279–348	0,9
Гексан	1359	200–301	0,3
Гептан	1549	210–291	0,4
Октан	1736	217–294	0,3
Метил-ацетат	842	218–296	0,6
Пропил-ацетат	1227	213–295	0,5
Бутиловый спирт	996	223–294	0,5

Таблица 7

Плотность некоторых жидкостей, скорость звука в них и температурные коэффициенты скоростей звука

Жидкость	Химическая формула	$T, ^\circ\text{C}$	Скорость звука $a, \text{ м/с}$	Плотность $\rho, \text{ г/см}^3$	$\frac{\Delta a}{a} \cdot 10^3$
Ацетон	CH_3COCH_3	20	1190	0,791	3,8
Бензол	C_6H_6	20	1324	0,879	4,657
Изобутиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	20	1206	0,8059	2,65
<i>n</i> -гексан	C_6H_{14}	20	1116	0,660	
<i>n</i> -гептан	C_7H_{16}	20	1154	0,684	
Гексанол	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	20	1318	0,822	
Метаксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	20	1357	0,8657	
Диоксан	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	25	1376	1,034	
Метилловый спирт	CH_3OH	20	1123	0,7914	2,9
Октан	C_8H_{18}	20	1192	0,702	
Пентан (изо)	C_5H_{12}	20	992	0,62	4,8
Пентаизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_8)_5$	20	1434	0,981	
Толуол	C_7H_8	20	1237	0,866	3,2
Триизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_8)_3$	20	1206	0,7579	
Тетраизобутилен	$(\text{C}_4\text{H}_8)_4$	20	1281	0,7907	
Циклогексан	C_6H_{12}	20	1278	0,778	
Этилен-гликоль	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	25	1658	1,113	
<i>n</i> -пентан	C_5H_{12}	20	1020	0,626	
Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	25	1454	0,962	
Циклогексанон	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	25	1423	0,948	

Таблица 8

Скорость звука и плотности в ряду 1-олефинов для трех температур

Вещество	Химическая формула	Скорость звука, м/с			Плотность, г/см ³		
		10 [°] C	20 [°] C	30 [°] C	10 [°] C	20 [°] C	30 [°] C
Гептилен	C_7H_{14}	1189	1128	1082	0,7069	0,6995	0,6910
Октилен	C_8H_{16}	1229	1184	1146	0,7238	0,7183	0,7100
Нонилен	C_9H_{18}	1258	1218	1179	0,7411	0,7330	0,7252
Децилен	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	1290	1250	1214	0,7510	0,7435	0,7359
Ундецилен	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	1315	1275	1235	0,7594	0,7523	0,7447
Тридецилен	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	1353	1313	1276	0,7739	0,7670	0,7596
Пентадецилен	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	1390	1351	1313	0,7867	0,7800	0,7731

Таблица 9

Значения a_0 и α для смесей с различным содержанием бензола и толуола

Содержание $\text{C}_6\text{H}_6, \%$	$a_0, \text{ м/с}$	α	Содержание C_7H_8	$a_0, \text{ м/с}$	α
20	950	$4035 \cdot 10^{-6}$	20	952	$3860 \cdot 10^{-6}$
25	1010	$4290 \cdot 10^{-6}$	25	1020	$3554 \cdot 10^{-6}$
50	1080	$4166 \cdot 10^{-6}$	50	1090	$3364 \cdot 10^{-6}$
80	1104	$3801 \cdot 10^{-6}$	80	1160	$2874 \cdot 10^{-6}$

Скорость звука в смесях $C_6H_6 - CCl_4$ и $C_7H_8 - CCl_4$ различного состава.

$$a = a_0(1 - \alpha\Delta t),$$

где a_0 – скорость звука при $30^\circ C$.

С точки зрения физико-химического исследования жидких систем большой интерес представляют акустические свойства бинарных смесей, обладающих ограниченной растворимостью. Для таких систем существует определенная температура, называемая критической температурой растворения, выше которой компоненты системы смешиваются во всех отношениях.

Рассеяние звука в системах частично смешивающихся жидкостей было исследовано Ата Бердыевым. На рис. 4 приводятся результаты измерения коэффициента поглощения звука в смеси метиловый спирт – гексан при различных температурах. Для сравнения на том же рисунке изображено изменение с температурой коэффициента поглощения звука в чистом метиловом спирте и гексане. Как явствует из графика, вблизи критической точки растворения коэффициент поглощения звука аномально возрастает, так, что измерения поглощения звука непосредственно в критической области делаются невозможными.

Для октанометрии большой интерес представляет влияние на коэффициент по-

глощения звука в данном веществе малых добавок посторонних веществ. Как показывают измерения, добавка постороннего вещества в количестве, составляющем доли процента, заметно уменьшает поглощение звука. Особенно удивительно в этом явлении то обстоятельство, что добавляемое вещество может обладать коэффициентом поглощения $\frac{\alpha}{v^2} \cdot 10^{17} = 819$ большим, чем-то,

к которому оно добавляется, и все же коэффициент поглощения звука в смеси с небольшой добавкой примеси будет заметно меньшим, чем в чистом веществе. Подобное влияние добавки наблюдается лишь при малых концентрациях добавляемого вещества. Для бензола при $20^\circ C$, а для толуола $\frac{\alpha}{v^2} \cdot 10^{17} = 77$, однако, как видно из рис. 5, добавка приблизительно 0,625% бензола к толуолу снижает коэффициент поглощения звука в последнем на 12–13%.

По мере увеличения концентрации бензола в смеси коэффициент поглощения ультразвука возрастает и делается большим, чем в чистом толуоле.

На основании данного эффекта можно идентифицировать бензины с присадками, повышающими октановое число, объем которых не превышает 0,25–0,5%.

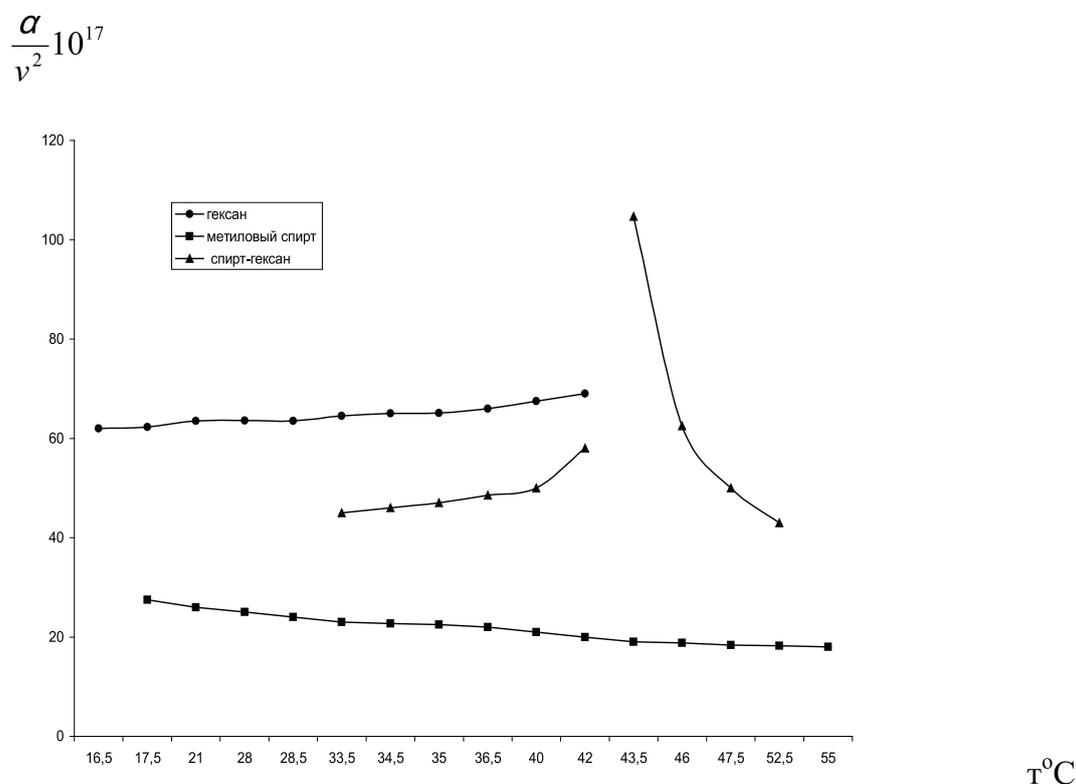


Рис. 4. Поглощение звука в смеси метиловый спирт – гексан

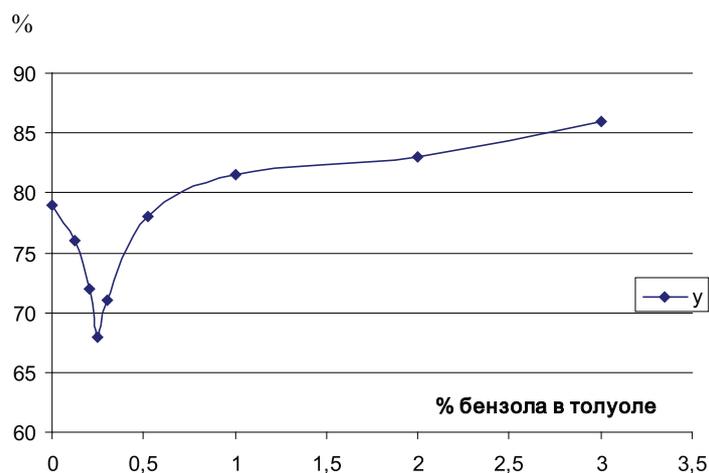


Рис. 5. Влияние малых добавок бензола на поглощение звука в толуоле

Анализ электродинамических характеристик углеводородных топлив

Электродинамические свойства материалов и сред определяются диэлектрической (ϵ) и магнитной (μ) проницаемостью, а также удельной электрической проводимостью (σ). Названные параметры зависят от частоты, определяют чувствительность датчиков, а также скорость распространения электромагнитных волн, их затухание, волновое сопротивление, коэффициент преломления, глубину проникновения. Отдельные электрические параметры топлив и их взаимосвязь довольно подробно рассмотрены в монографии [1].

В общем случае проводимость и диэлектрическая проницаемость веществ на

различных частотах связаны формулами Крамерса-Кронига [7]

$$\epsilon(\omega) = 1 + 8 \int_0^{\infty} \frac{\sigma(x)}{x^2 - \omega^2} dx; \quad (22)$$

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) - \frac{\omega^2}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon(x) - 1}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (23)$$

где x – формальный параметр интегрирования, который в функциях $\sigma(x)$ и $\epsilon(x)$ нужно принимать как частоту. Из интеграла берется его главное значение. Подставляя в (22) формулу

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)\omega_0^2}{\omega^2 + \omega_0^2},$$

и заменяя ω на x , получим аналитическую зависимость диэлектрической проницаемости от частоты [1]

$$\epsilon(\omega) = 1 + 8 \int_0^{\infty} \frac{\sigma(0)\omega_0^2}{(x^2 - \omega^2)(x^2 + \omega_0^2)} dx = 1 + \frac{4\pi\sigma(0)\omega_0}{\omega^2 + \omega_0^2}. \quad (24)$$

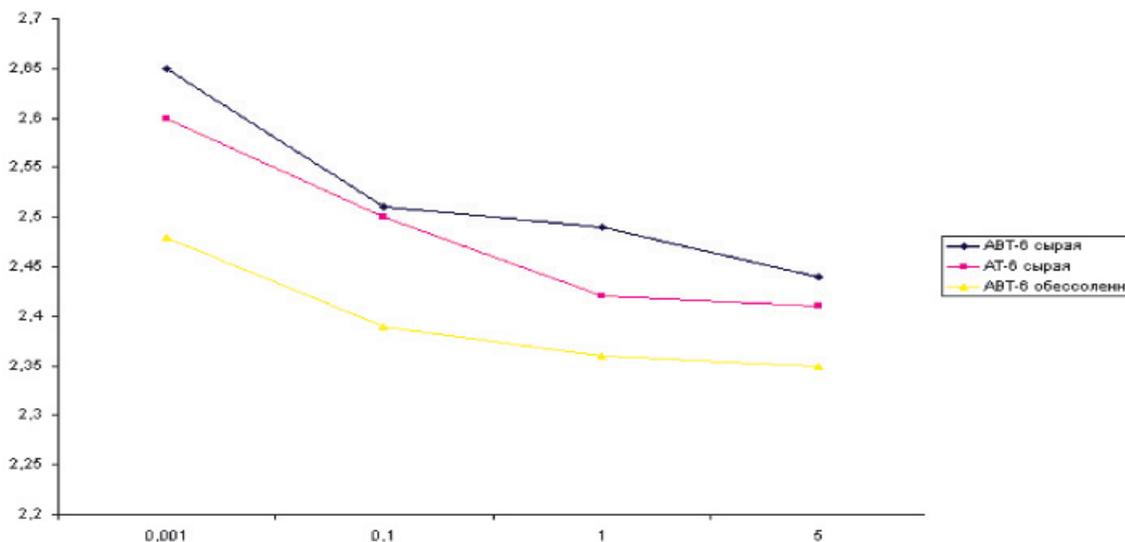


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости нефти от частоты при $t = 20^\circ\text{C}$

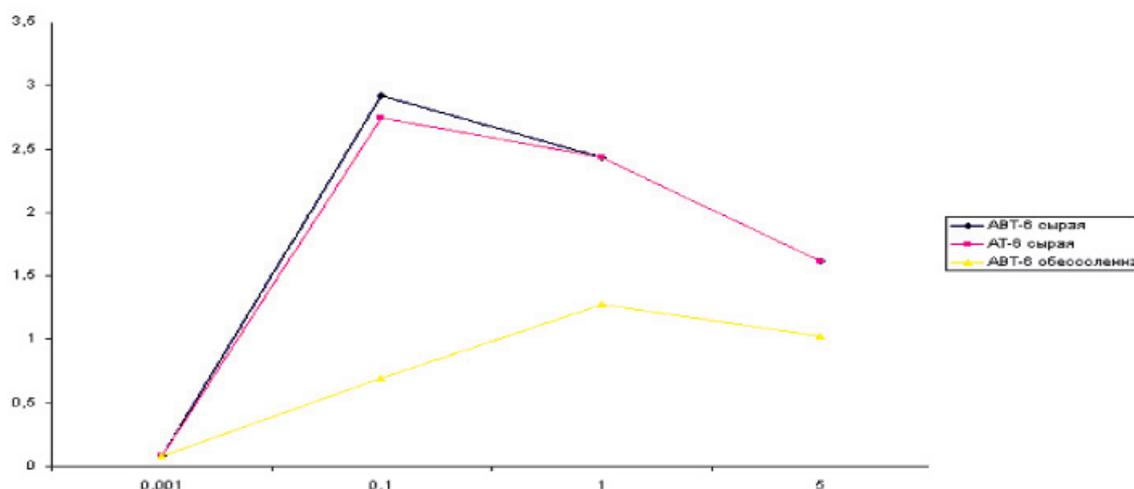


Рис. 7. Зависимость активной удельной электропроводности от частоты при $t = 20^\circ\text{C}$

Анализ нефтепродуктов, проведенный автором, подтверждает соответствие выражений (23), (24) экспериментальным данным.

Данные опытов, проведенные с использованием измерительного комплекса «ТАНГЕНС-2М» с погрешностью не более 2% в комплекте с приборами Е7-12 и Е7-14, это зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности, различных нефтепродуктов от частоты синусоидального тока приведены на рис. 6 и 7.

Для понимания механизма электропроводности и поляризации в нефтепродуктах при учете влияющих факторов рассмотрим представления о полной удельной электропроводности, вытекающие из уравнений состояния, характеризующих накопление (распределение) и рассеяние энергии в веществе [20].

Принципиально полная удельная электропроводность $\hat{\sigma}$ любого вещества в синусоидальном электрическом поле данной частоты может быть представлена [20]:

$$\hat{\sigma} = \chi_0 + \varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi + j \varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi,$$

где $\chi_0 + \varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi$ – активная часть; $j \varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi$ – реактивная часть; χ_0 – проводимость, обусловленная движением в электрическом поле «свободных» ионов; $\varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi$ – проводимость, обусловленная колебаниями атомов и молекул (дипольных ассоциатов) раствора в переменном электрическом поле; ε – значение диэлектрической проницаемости; φ – угол диэлектрических потерь, характеризующий диэлектрические потери энергии в среде и возникающий за счет поляризации атомов и молекул раствора в электрическом поле.

Общий тангенс угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\chi_0 + \varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\varepsilon \cdot \omega \cdot \cos \varphi}.$$

Для плохо проводящих электрический ток жидкостей

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\chi_0}{\varepsilon \cdot \omega}.$$

В этой связи изучение совокупных признаков: электропроводности, тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты электромагнитных колебаний с коррекцией на температуру, является целесообразным, так как изменение электропроводности и тангенса угла потерь, в квазистационарной части частотного спектра, связано с составом продукта [20].

При выполнении работы изучались зависимости электропроводности товарных бензинов разного типа от частоты синусоидального тока, пропускаемого через датчик с бензином (рис. 8 и 9).

Данные опытов для бензинов АИ-92 и АИ-95 приведены табл. 10 и 11. Где $\varepsilon_{1,0.e.}$ и $\varepsilon_{2,0.e.}$ – комплексная величина, в относительных единицах характеризующая диэлектрическую проницаемость образца бензина в датчике октанометра:

$$\delta = \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_{f2}}{\varepsilon_{f1}}.$$

Иными словами, полученные частотные зависимости для электропроводности и диэлектрической проницаемости бензинов отражают отличающуюся для каждого бензина совокупность общих и частных признаков, отождествляющих состав нефти из которой сделан бензин и компонентный состав бензина. В целом различия совокупных признаков связаны с различием компонентного состава бензинов, что в определенной мере можно связать с удельной теплотой сгорания бензинов и в целом с идентификацией бензинов.

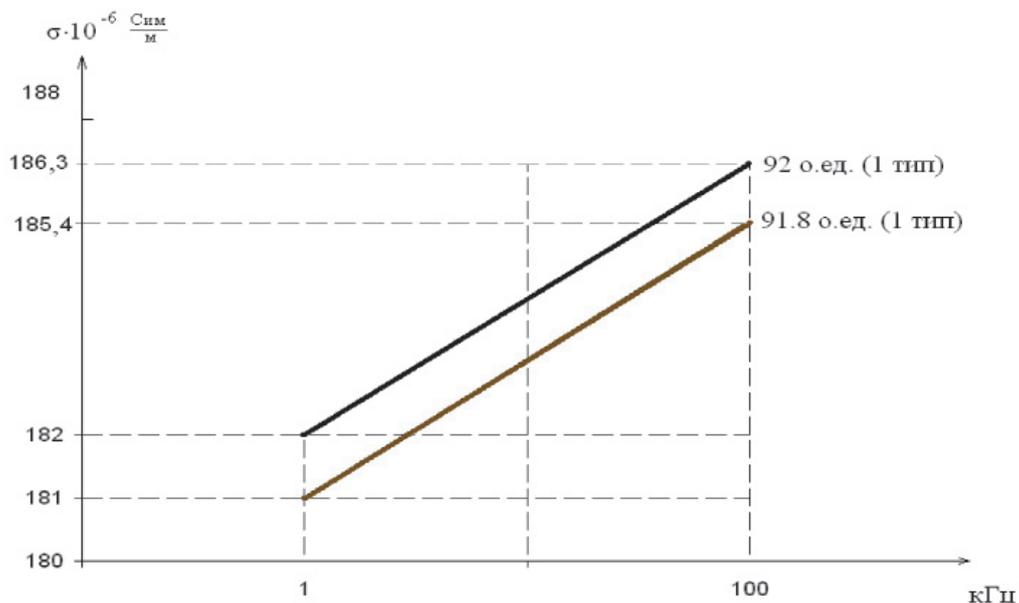


Рис. 8. Зависимость электропроводности одностипного бензина АИ-92 от частоты

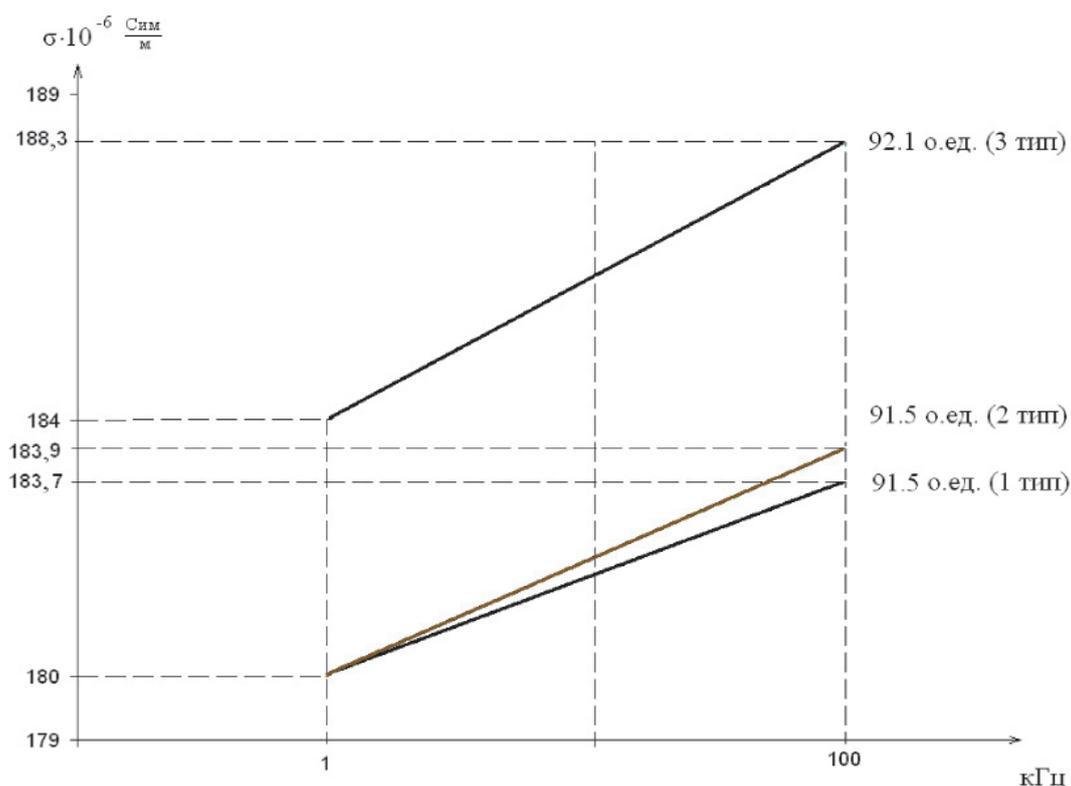


Рис. 9. Зависимость электропроводности бензинов разного типа АИ-92 от частоты

Данные исследования позволяют установить критерий принадлежности товарных бензинов к тому или иному типу. На основании полученных данных в качестве основного фактора идентификации бензинов целесообразно использовать наиболее чувствительный фак-

тор, каким можно считать наблюдаемое для каждого типа товарного бензина различие электропроводностей на низких и высоких частотах. При этом бензины различаются как по уровню электропроводности, так и по приращению на единицу частоты.

Таблица 10

Экспериментальные данные диэлектрической проницаемости бензина АИ-92 при различных частотах и их отношения.

Бензин Номер образца	АИ-92									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_1 = 10 \text{ кГц}$ (ϵ_1)	1863	1854	1837	1883	1837	1842	1859	1837	1839	1853
$f_2 = 1 \text{ кГц}$ (ϵ_{22})	182	181	180	184	180	180	182	180	180	181
$\delta = \frac{\epsilon_{20.e.}}{\epsilon_{10.e.}}$	$0,9769 \cdot 10^{-1}$	$0,9762 \cdot 10^{-1}$	$0,9798 \cdot 10^{-1}$	$0,9771 \cdot 10^{-1}$	$0,9798 \cdot 10^{-1}$	$0,9772 \cdot 10^{-1}$	$0,979 \cdot 10^{-1}$	$0,9798 \cdot 10^{-1}$	$0,9787 \cdot 10^{-1}$	$0,9767 \cdot 10^{-1}$

Таблица 11

Экспериментальные данные диэлектрической проницаемости бензина АИ-95 при различных частотах и их отношения.

Бензин Номер образца	АИ-95									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_1 = 10 \text{ кГц}$ (ϵ_1)	1866	1867	1921	1903	1924	1910	1887	1881	1884	1866
$f_2 = 1 \text{ кГц}$ (ϵ_2)	184	184	189	187	189	188	186	185	186	184
$\delta = \frac{\epsilon_{20.e.}}{\epsilon_{10.e.}}$	$0,986 \cdot 10^{-1}$	$0,9855 \cdot 10^{-1}$	$0,9838 \cdot 10^{-1}$	$0,9826 \cdot 10^{-1}$	$0,9823 \cdot 10^{-1}$	$0,9842 \cdot 10^{-1}$	$0,9856 \cdot 10^{-1}$	$0,9835 \cdot 10^{-1}$	$0,9872 \cdot 10^{-1}$	$0,986 \cdot 10^{-1}$

Углеводородная среда обладает довольно низкой электрической проводимостью. Удельная электрическая проводимость σ нефтепродуктов возрастает с повышением пределов их выкипания в процессе перегонки нефти и для рассматриваемых видов топлив находится в пределах $10^{-17} - 10^{-16} [\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}]$.

В целях предотвращения скопления статического электричества в бензобаках, емкостях на бензозаправочных станциях и нефтебазах при перекачках в бензин добавляют специальные присадки, которые увеличивают его электрическую проводимость. Поэтому проводимость готовых товарных автомобильных бензинов, измеренная на частотах 100–1000 Гц при температуре 20°C составляет $(3-10) \cdot 10^{-16} [\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}]$. Удельная электрическая проводимость углеводородных топлив своеобразно зависит от температуры [1].

Значительное изменение электрической проводимости от температуры связано с тем, что нефтепродукты не представляют по своему составу гомогенный диэлектрик. С изменением температуры степень диссоциации составляющих компонентов изменяется.

С ростом температуры диэлектрическая проницаемость жидких нефтепродуктов уменьшается, но своеобразно зависит от температуры, что иллюстрируется экспериментальными данными, проведенными автором и представленными графиками на рис. 10.

Чистые насыщенные углеводороды практически не электропроводны. Очень малая проводимость насыщенных углеводородов наблюдается лишь в связи с микроконцентрацией полярных загрязнений.

Ненасыщенные углеводороды, даже при условии абсолютной чистоты имеют небольшую проводимость, в связи с наличием подвижных π – электронов.

При практическом исследовании реальных бензинов было установлено, что они обладают существенной удельной активной проводимостью. Ее обычная величина находится в пределах 5–100 нСим/м, а у некачественных бензинов может достигать до 1000 нСим/м и более. С учетом этого точное измерение диэлектрической проницаемости стандартными методами, становится невозможным – все они приводят к завышению значения емкости a , следовательно и октанового числа.

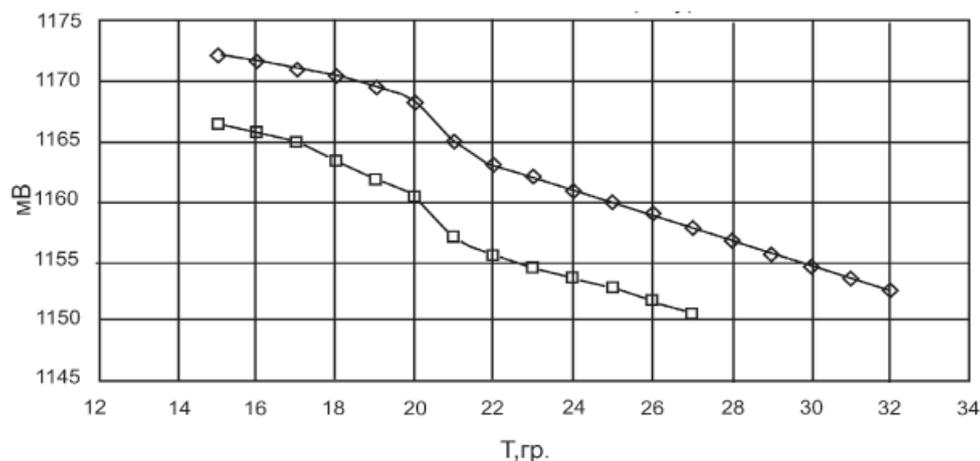


Рис. 10. Зависимости диэлектрической проницаемости бензинов АИ-92 и АИ-95 от температуры. Диэлектрическая проницаемость представлена в условных единицах, мВ

Следовательно, при измерении октанового числа бензина необходимо вводить компенсацию активной проводимости бензина в пределах 0–500 нСим/м.

В идеале для качественного бензина электропроводность не более 10 нСим/м, допускается до 100 нСим/м, но качественным бензин уже не назовешь, свыше, явный брак [194]. Зимой лучше браковать до 30 нСим/м.

Для измерения электропроводности воспользуемся датчиком октанометра АС-98, разработанного автором по патенту [2] и стабилизированный источник напряжения постоянного тока. Емкость датчика в воздухе и активная проводимость датчика при указанных параметрах:

$S = 0,01336 \text{ м}^2$ – площадь пластин датчика;

$d = 0,00175 \text{ м}$ – расстояние между пластинами;

$\epsilon_0 = 8,87 \cdot 10^{-12} \text{ пФ/м}$;

$\sigma = 100 \text{ нСим/м}$ – удельная активная электропроводимость бензина;

Составит

$$C_{\text{д.возд}} = \epsilon_0 \frac{S}{d} = 8,87 \cdot 10^{-12} \frac{0,01336}{0,00175} = 67 \text{ пФ}$$

и

$$G_{\text{д}} = \sigma \frac{S}{d} = 100 \cdot \frac{0,01336}{0,00175} = 763,4 \text{ нСим.}$$

Что соответствует активному сопротивлению датчика наполненного бензином 1,3 МОм.

Для измерения электропроводимости с генератора постоянного напряжения, через датчик пропускаем импульс постоянного тока и на выходе схемы усиления измеряем напряжение, величина которого будет

пропорциональна активной проводимости бензина G_6 .

Результаты исследований показали что, скорость ультразвука в бензине, представляющего собой смесь углеводородных жидкостей, поглощение интенсивности звука при прохождении его через бензин, соотношения диэлектрических проницаемостей δ и удельная электропроводимость при двух различных частотах синусоидального сигнала бензина, являются важными факторами в идентификации бензинов. Данные рефизические характеристики используются также при проведении калибровки октанометров и измерении октанового числа любого не заявленного бензина, и в разработке приборов для измерения плотности и вязкости углеводородных топлив.

Физические основы оптико-акустического метода контроля качества углеводородных топлив

Основными показателями качества бензинов является фракционный состав, давление насыщенных паров, плотность и детонационная стойкость.

Главным показателем качества бензина является детонационная стойкость. Количественным показателем детонационной стойкости является октановое число. Для определения октанового числа бензинов в последнее десятилетие распространение получил метод ближней инфракрасной спектроскопии. Этот метод позволяет определять концентрации искоемых компонентов, а также комплексные характеристики смеси углеводородов, в частности октановое число. В основе работы любого спектрального анализатора лежит процесс разложения светового излучения по длинам

волн, способ решения этой задачи определяет устройство и схемотехника прибора. Наиболее перспективное направление имеют оптико-акустический метод.

Оптико-акустический эффект лежит в основе метода оптико-акустической спектроскопии и по данному методу ведутся большие работы по разработке приборов контроля количественного и качественного анализа газовых смесей [4, 15].

С позиций квантово-механической теории [12] поглощение излучения представляет собой переход энергии излучения в энергию молекулы, причем при поглощении одного фотона с энергией $h\nu$ энергия молекулы возрастает с некоторого исходного значения E_1 до некоторого конечного E_2 .

Таким образом, первичным эффектом в среде под действием резонансного лазерного излучения является заселение верхних уровней резонансного перехода за счет поглощения фотонов с энергией:

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (25)$$

где E_2 , E_1 – энергия верхнего и нижнего уровней перехода, участвующего в поглощении (рис. 11);

Вторичным эффектом в среде является релаксация возбуждения, как излучательная, так и безизлучательная. Излучательная релаксация приводит к флуоресценции среды, безизлучательная – к нагреву среды или стенок измерительной ячейки.

Методы лазерной спектроскопии легко классифицировать по эффектам, возникающим при взаимодействии лазерного излучения с анализируемой средой.

Наиболее широко используют три основные группы методов лазерной спектроскопии [4, 15]; абсорбционные, излучательные, калориметрические.

К калориметрическим методам относятся оптико-акустический, оптико-термический, оптико-рефракционный и другие методы [10, 13]. Калориметрические методы основаны на последовательности достаточно сложных процессов, сопровождающих взаимодействие лазерного излучения с исследуемой средой.

Наибольшее применение среди калориметрических методов вследствие своей простоты и высокой чувствительности получил оптико-акустический метод [4, 15]

Оптико-акустический эффект лежит в основе метода оптико-акустической спектроскопии, которая начала развиваться на основе некогерентных источников излучения еще до изобретения лазеров и применяется для количественного и качественного анализа газовых смесей. С позиций квантово-механической теории согласно закону сохранения энергии (25) данный эффект будет проявляться и в углеводородных средах [3].

Когда оптическое излучение резонансно колебательно-вращательному переходу в исследуемом молекулярном веществе, процесс преобразования энергии излучения в электрический сигнал состоит из следующих последовательных этапов: возбуждение молекул вещества; безизлучательная релаксация возбужденных молекул; нагрев вещества; генерация импульса давления; вынужденные колебания мембраны микрофона; генерация электрического сигнала.

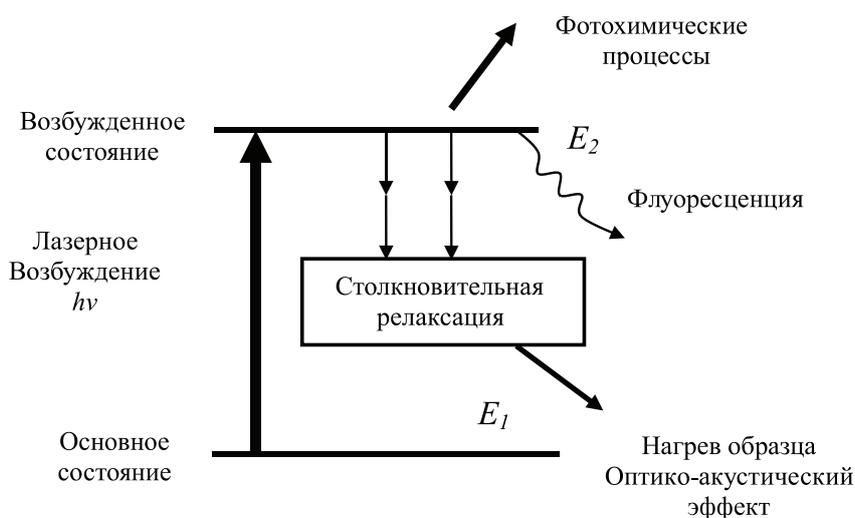


Рис. 11. Основные каналы преобразования поглощенной энергии при облучении образца резонансным лазерным излучением: h – постоянная Планка; ν – частота излучения [90]

Первичным процессом, определяющим преобразованием энергии лазерного излучения в электрический сигнал, является изменение населенности резонансных (с лазерным излучением) энергетических уровней в молекулах (электронных, колебательно-вращательных, вращательных – в зависимости от области спектра).

Колебательно-возбужденные молекулы релаксируют со всех вращательных уровней в основное состояние со скоростью, определяемой наличием трех каналов релаксации – излучательного (радиационная релаксация с вероятностью w_R), безизлучательного за счет столкновений в объеме (гомогенная релаксация – вращательная и колебательно-поступательная с вероятностями соответственно w_r и w_{vT}) и безизлучательного за счет релаксации возбуждения на стенке оптико-акустической ячейки (гетерогенная релаксация w_d). Лишь часть колебательно-возбужденных молекул, определяемая вероятностью колебательно-вращательной релаксации, релаксирует с выделением тепла в объеме углеводородной среды, что вызывает генерацию импульса давления в ячейке оптико-акустического детектора (ОА-детектора). Точное решение задачи генерации акустического сигнала описывается системой двух уравнений – для отклонений температуры и давления в ячейке от их равновесных значений [4].

Импульс давления в ячейке ОА-детектора приводит к изменению положения мембраны микрофона и затем к генерации электрического сигнала, снимаемого с ОА-детектора

В основе измерения октанового числа бензинов лежит поглощение ИК-излучения в области 660–2600 нм в среде углеводородного топлива. Хорошая корреляция между поглощением и октановым числом имеется в области 896, 932 и 1164 нм для исследовательского октанового числа и, 930, 940 и 1012 нм для моторного октанового числа [13].

По данным, приведенным в [17] рассчитаны длины волн полос поглощения, определенных по спектрам углеводородов в средней инфракрасной области для основных углеводородных фракций, входящих в состав бензина. Среди колебательных переходов молекулы наиболее вероятными являются переходы с основного уровня на фундаментальные. Поэтому поглощение излучения на фундаментальных частотах имеет значительную интенсивность, и для получения спектров в средней ИК области используют пробы с длиной кюветы (ячейки) порядка 0,01–0,1 мм. Интенсивность поглощения в обертоновых и комбинационных полосах значительно меньше, причем быстро падает с ростом волнового числа,

поэтому для спектрального анализа бензинов в ближней ИК – области необходимо применять кюветы (ячейки) с длиной от 10 до 100 мм.

Метод оптико-акустического измерения заключается в следующем. Анализируемое топливо (бензин) прокачивается через кювету оптико-акустической ячейки под небольшим давлением и при ее наполнении входной и выходной клапаны герметично закрываются. Модулированное излучение лазера пропускается через заполненную анализируемым топливом ячейку. При совпадении линии излучения лазера с полосой поглощения детектируемых молекул компоненты бензина, последние поглощают часть мощности лазерного излучения, бензин нагревается и создает повышение давления, которое и представляет собой оптико-акустический сигнал, несущий информацию о концентрации определенной компоненты. Затем оптико-акустический сигнал преобразуется в электрический сигнал с помощью микрофона, помещенного в оптико-акустическую ячейку или ОА-детектор (ОАД).

Рассмотрим физические процессы, происходящие при формировании сигнала в ОАД [10]. Модулированное по частоте монохроматическое лазерное излучение проходит через ячейку ОА-детектора с прозрачными окнами, заполненную поглощающим излучением бензином.

В результате поглощения бензин нагревается и создает в ячейке колебания давления на частоте модуляции источника. В случае, когда выполняется закон поглощения Бугера – Ламберта, поглощенная мощность $P_{\text{погл}}$ в ячейке с топливом равна

$$P_{\text{погл}} = P_0 [1 - \exp(-k_\lambda L)], \quad (26)$$

где P_0 – мощность излучения на входе в ячейку (мощность, излучаемая лазерным источником); L – длина кюветы (ячейки); k_λ – показатель поглощения на длине волны λ ;

$$k_\lambda = \sigma_n(\lambda) N, \quad (27)$$

где σ_n – сечение поглощения бензина (в расчете на одну молекулу); N – концентрация поглощающих молекул.

Когда длина акустической волны в анализируемой среде больше внутренних размеров ОА-ячейки, амплитуда A колебаний давления пропорциональна средней по объему V ячейки поглощенной мощности $P_{\text{погл}}$

$$A = (\tilde{k} P_{\text{погл}}) / V = \tilde{k} P_0 [1 - \exp(-k_\lambda L)] / V, \quad (28)$$

где \tilde{k} – коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально.

При слабом поглощении, ($k_\lambda \ll 1$), которое имеет место в обертоновых и комбина-

ционных полосах углеводородных топлив, формула (28) примет вид

$$A = \tilde{k}P_0k_\lambda / \pi r^2 = k'k_\lambda P_0, \quad (29)$$

где $k' = \tilde{k} / \pi r^2$; πr^2 – поперечное сечение кюветы ОА-ячейки.

Колебания давления, с помощью помещенного в ячейку микрофона, преобразуются в электрический сигнал U :

$$U = kP_0k_\lambda, \quad (30)$$

где $k = k'k''$, где k'' – чувствительность микрофона, а k – чувствительность оптико-акустического детектора.

Для определения показателя поглощения на определенной длине волны спектрального анализа углеводородного топлива по значениям амплитуды U_1 электрического сигнала, снимаемого с микрофона, необходима информация о мощности лазерного излучения P_0 . Так как мощность лазерного источника нестабильна. Поэтому для исключения влияния флуктуаций излучения на точность измерения необходимо или стабилизировать параметры лазера, или, что значительно проще, использовать второй опорный канал для регистрации мощности излучения U_2 с последующей нормировкой на нее ОА-сигнала (U_1/U_2), с помощью цифровой техники. Таким образом, получаем спектр на заданных длинах волн для исследуемого бензина.

Результаты экспериментальных исследований, выполненных как с помощью гидрофонов и пьезодатчиков, так и оптическими методами [10] в широком диапазоне плотностей энергии лазерного излучения, соответствующих разным механизмам взаимодействия, свидетельствуют о неплохом качестве и количественном соответствии измеренной амплитуды и формы акустических импульсов предсказаниям теории.

Для слабо поглощающих жидкостей, к которым можно отнести и углеводородные топлива, при сравнительно низких плотностях поглощенной энергии, когда нагрев приповерхностного слоя не достигает температуры испарения, основным механизмом возбуждения звука является оптоакустический (или тепловой) механизм, при котором генерация звука происходит за счет термоупругих напряжений, вызванных неоднородным нагревом жидкости. Однако возможен диэлектрический пробой в объеме жидкости, если интенсивность лазерного излучения при его фокусировке превысит некоторую пороговую величину (порог пробоя).

Однако при использовании на практике акустических и ударных волн, возникаю-

щих при взаимодействии лазерного излучения с жидкостями, необходимо учитывать не только параметры генерируемых волн, но эффективность преобразования лазерной энергии в акустическую. Под эффективностью преобразования по [14] понимают отношение энергии E_{ac} , переносимой импульсной акустической (или ударной) волной, к энергии лазерного излучения, падающего на поверхность жидкости,

$$\eta = \frac{E_{ac}}{E_L}, \quad (31)$$

где $E_{ac} = \int_S \epsilon_{ac} dS$ и ϵ_{ac} – плотность акустической энергии, протекающей через волновой фронт; $S = \pi r^2$ – поверхность волнового фронта.

В свою очередь ϵ_{ac} может рассчитана [150] по формуле

$$\epsilon_{ac} = \frac{1}{\rho_0 c_0} \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{P}(t)]^2 dt, \quad (32)$$

где ρ_0 – исходная плотность среды; c_0 – скорость звука в ней; \hat{P} – превышение давления в акустическом импульсе над исходным давлением \hat{P}_0 .

С учетом (32) запишем (31) в виде

$$\eta = \frac{1}{\rho_0 c_0 E_L} \int_S \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{P}(t)]^2 dt \right\} dS, \quad (33)$$

Это соотношение можно использовать для расчета эффективности при различных механизмах преобразования световой энергии в акустическую при условии, что временной профиль акустического импульса известен на всей поверхности волнового фронта.

Расчетная формула (33) для расчета эффективности преобразования энергии η при взаимодействии лазерного излучения с углеводородным топливом, после преобразования имеет вид

$$\eta \approx 2,71 \cdot 10^{-5} \cdot \epsilon_L \text{ Дж/см}^2,$$

где $\epsilon_L \approx 1,5 \text{ Дж/см}^2$ – плотность энергии CO_2 лазера.

Тогда эффективность преобразования $\eta \approx 4,065 \cdot 10^{-5}$.

Анализ спектральных характеристик и нахождение искомого контролируемого параметра, а именно октанового числа бензина, выполняется при помощи методов математического моделирования с предварительной калибровкой анализатора по наборам эталонных проб [1].

Выводы

В процессе проведенного анализа акустических характеристик жидких углеводородных сред и их взаимосвязи с электрофизическими параметрами, получены качественные предпосылки для разработки приборов контроля качества углеводородных топлив, с использованием зависимостей акустических характеристик от плотности и вязкости среды.

Анализ электродинамических характеристик углеводородных топлив показал что, полученные частотные зависимости для электропроводности и диэлектрической проницаемости бензинов отражают отличающуюся для каждого бензина совокупность общих и частных признаков, отождествляющих состав нефти из которой сделан бензин и компонентный состав бензина.

Исследованы физические основы оптико-акустического метода контроля качества углеводородных топлив.

Результаты анализа позволили выделить основные направления технической реализации данных методов в устройствах контроля качества бензинов:

1) разработка ИИС для контроля качества и идентификации бензина на основе акустических характеристик;

2) разработка ИИС для контроля качества бензинов на основе электродинамических характеристик;

3) разработка ИИС для контроля качества и идентификации бензинов на основе лазерного оптико-акустического эффекта.

Полученные результаты могут служить для проведения исследования и разработки методов идентификации и измерения октановых чисел бензинов, и ИИиУС для адаптивной системы управления смешением товарных бензинов.

Список литературы

1. Астапов В.Н. Методологические и схемотехнические решения в системах контроля и управления на нефтеперерабатывающем заводе – Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2006. – С. 286.
2. Астапов В.Н. Устройство для измерения октанового числа бензина // Патент № 2207557 РФ. – Бюл. № 18, 2003.
3. Астапов В.Н. Физические основы оптико-акустического метода контроля качества углеводородных топлив // Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики и экономики: научные труды

VII международной научно-практической конференции // Приборостроение. Московская государственная академия приборостроения и информатики. – М.: МГАПИ, 2005. – С. 19–23.

4. Антонов В.С., Беков Г.И., Большов и др. Лазерная аналитическая спектроскопия. – М.: Наука, 1986.

5. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Вережкин А.П., Докучаев Е.С. Малышев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация переработки нефти и газа / под. ред. С.А. Ахметова. – М.: Химия, 2005. – С. 574–670.

6. Бузановский В.А. Варианты построения информационно-измерительных систем физико-химического состава и свойств веществ. НИО «Химвтоматика» // Контрольно измерительные приборы и системы. – 2009. – № 9.

7. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. – М.: Наука, 1967.

8. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. – М.: 1996.

9. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. – М.: Наука, 1984.

10. Козинцев В.И., Белов М.Л. и др. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей. – М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.

11. Кудрявцев Б.Б. Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований. – М.: Гос.издательство технико-теоретической литературы. – 1952. – 323 с.

12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том IV. Квантовая электродинамика. – М.: Наука, 1982.

13. Ланг А. Измерение важнейших параметров бензина с помощью анализатора в ближней ИК – области спектра // Нефтегазовые технологии. – 1994. – № 9, № 10.

14. Островская Г.В. Эффективность преобразования световой энергии в акустическую при взаимодействии импульсного лазерного излучения с жидкой средой // Журнал физической физики. – 2002. – Т. 72, Вып. 10. – С. 95–100 с.

15. Пономарев Ю.П. и др. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах. – Томск: МГП «РАСКО», 2000.

16. Рудик В.С., Уваров А.С., Белкин В.И. Использование автоматических промышленных анализаторов состава и свойств нефтепродуктов в АСУ ТП смешения бензинов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1978. – № 4. – С. 32–36.

17. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985.

18. Современные системы компаундирования моторных топлив // ЦНИИТЕНЕФТЕХИМ. – 1997.

19. Туманов В. Октанометр // Схемотехника. – 2003. – № 9. – С. 2–5.

20. Усиков С.В. Электрометрия жидкостей. – Л.: Химия, 1974.

21. Яворский Б.М., Детлав А.А. Справочник по физике. – М.: Наука, 1974.

22. ГОСТ 8226-82 Топливо моторное. Исследовательский метод определения октанового числа.

23. ГОСТ 511-86 Топливо моторное. Моторный метод определения октанового числа.