

УДК 661.719.2 : 665.75 (045)

<sup>1</sup>С.В. Бойченко, д.т.н., проф.  
<sup>2</sup>В.Ф. Новікова, к.х.н., доц.  
<sup>3</sup>В.М. Турчак, к.т.н., доц.  
<sup>4</sup>Т.В. Медведєва, м.н.с.

## ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ В НАФТОПРОДУКТАХ

Національний авіаційний університет

<sup>1,2,3</sup>E-mail: test@nau.edu.ua<sup>4</sup>E-mail: medtan@ukr.net

*Розглянуто існуючі методи визначення сірки в нафтопродуктах, підвищений вміст якої у відпрацьованих газах автомобілів справляє негативний вплив на навколишнє середовище. Описано види рентгенофлуоресцентного випромінювання, їх переваги та недоліки.*

**концентрація, методи, навколишнє середовище, нафтопродукти, рентгенофлуоресценція, сірка, спектроскопія**

### Вступ

Сірка та її сполуки є природними складовими нафти.

У процесі термічного перероблення нафти сірка та її сполуки потрапляють в нафтопродукти в різних концентраціях та у вигляді різних сполук.

Сполуки сірки погіршують експлуатаційні властивості палив (корозійність, термоокиснювальну стабільність), ускладнюють схему перероблення нафти на нафтопереробних заводах, негативно впливають на таке [1]:

- отруєння каталізаторів, що призначені для повного згоряння палива;
- утворення шламу та смолистих відкладень на металах;
- забруднення навколишнього середовища.

Сьогодні в усьому світі спостерігається постійне зростання вимог до автомобільних бензинів, дизельних палив щодо їх якості за цим показником.

У Сполучених Штатах Америки Агентством із захисту навколишнього середовища (Environmental Protection Agency) запроваджено жорсткі норми, що обмежують вміст сірки в паливах.

До 2008 р. вміст сірки в паливах має бути знижено до 10 мг/кг у бензині та 5 мг/кг у дизельному паливі [2].

Відповідно до європейських стандартів Євро-4 максимальний вміст сірки в бензині та дизельному паливі у 2005–2011 рр. повинно становити 10 мг/кг.

### Постановка завдання

За багато років розроблено чимало методів визначення сірки в нафтопродуктах [3]:

- хімічні методи, що ґрунтуються на окисненні сірки з наступним визначенням оксидів (ГОСТ 3877-88, ГОСТ 19121-73, ГОСТ 1437-75) та на відновленні сірки до сірководню (ГОСТ 13380-81);
- спектральні методи, що ґрунтуються на рентгенівському випромінюванні;
- атомно-емісійні.

### Методи, що ґрунтуються на окисненні сірки

Сутність бомбового методу полягає у спалюванні наважки нафтопродукту в калориметричній бомбі, заповненій стисненим киснем [4]. Діоксид сірки, що отримується під час згоряння, поглинається лугом.

Утворені сульфіді окиснюються до сульфатів і потім визначають сірку гравіметричним способом у вигляді сульфату барію.

Бомбовий метод застосовують для продуктів, що не згоряють повністю в лампі:

- олів з присадками;
- присадок;
- пластичних мастил.

Бомбовий метод використовують для продуктів з низькою леткістю, котрі можна точно зважити у відкритому тиглі. Бомбовий метод не можна застосовувати для легких нафтопродуктів та відпрацьованих олів.

Бомбовий метод забезпечує визначення вмісту сірки до 0,1% [4].

Суть лампового методу полягає у спалюванні нафтопродукту в лампі в чистому вигляді чи після розбавлення розчинником [5].

Оксиди сірки, що утворюються, поглинаються розчином вуглекислого натрію. Їх титрують соляною кислотою.

Нафтопродукти, які у чистому вигляді не горять або горять погано чи утворюють сильну кіптяву, спалюють з розбавленням.

За допомогою лампового методу визначають сірку у світлих нафтопродуктах (бензині, гасі), а також у інших рідких нафтопродуктах, що повністю згоряють у лампі апарату.

Використання лампового методу не поширюється на нафту та оливи з присадками. Нижня межа визначення сірки в продукті за її масовою часткою – не менше за 0,01% [5].

Сутність методу спалювання в кварцовій трубці полягає у спалюванні зразка нафтопродукту в кварцовій трубці за температури 900–1200°C [5].

Для окиснення замість кисню використовують повітря.

Сірчистий та сірчаний ангідриди, що утворюються під час згоряння, окиснюють розчином перекису водню з сірчаною кислотою та потім титрують розчином гідроксиду натрію.

Нижня межа визначення вмісту сірки становить 0,1%.

Методом спалювання визначають сірку в темних нафтопродуктах:

- оливі;
- залишкових нафтопродуктах;
- нафті;
- коксі;
- сірковмісних присадках.

Метод спалювання використовують для визначення сірки в присадках, що містять метали, фосфор та хлор, а також в оливах з такими присадками [6].

#### **Метод, що ґрунтується на відновленні сірки до сірководню**

Сутність методу визначення мікротріщин сірки полягає у зв'язуванні сірковмісних сполук пірофорним нікелем з утворенням сульфідів нікелю [7].

Під час розкладання нікелю кислотою утворюється сірководень. Його кількісно поглинають гідроксидом натрію і потім визначають титруванням ацетатом ртуті з дитизоном як індикатор.

Діапазон визначення сірки становить від 0,2 до 250 мг/кг.

Окиснені форми сірки, такі, як сульфонові кислоти, не утворюють сульфідів нікелю, та їх кількісне визначення цим методом неможливе. Іншим недоліком методу є наявність у зразку значної кількості олефінів, які можуть утворювати полімерну плівку на поверхні пірофорного нікелю, блокуючи активну поверхню.

Важливою умовою правильного виконання методу є наявність кисню в азоті, що використовується для вилучення сірководню з розчину.

За наявності сірководню він буде швидко реагувати з сірководнем та занижувати результати визначення сірки. З огляду на ці недоліки метод потребує обережного застосування [6].

#### **Методи, що ґрунтуються на рентгенівському випромінюванні**

Основою методів, заснованих на рентгенівському випромінюванні, є фотоелектричний ефект. Фотони діючого випромінювання вибивають електрони з внутрішніх К- та L-орбіталей з утворенням вакансій. У процесі заповнення вакансій електронами, що переходять з зовнішніх оболонок, атом випромінює енергію, що відповідає цим електронним переходам. Цей процес називають рентгенівською флуоресценцією, а метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності характерного випромінювання флуоресценції за заданих довжин хвиль чи енергій, – рентгенофлуоресцентною спектроскопією.

Для визначення сірки цим методом зразок рідкого нафтопродукту ставлять у циліндричний контейнер з дном із тонкої плівки, що пропускає рентгенівське випромінювання. Потім зразок обробляють випромінюванням рентгенівської трубки. На початку виробництва приладів як джерело використовували радіоактивний ізотоп заліза  $^{55}\text{Fe}$ . У сучасних приладах застосовують різні конструкції рентгенівських трубок, важливими характеристиками яких є матеріал анода та діюча напруга [2].

Методи рентгенофлуоресцентної спектроскопії поділяються на дві групи:

– методи, що ґрунтуються на розкладанні характерного випромінювання по енергіях та вимірюванні інтенсивності сигналів за заданих значень енергії цього випромінювання, називають енергодисперсійними рентгенофлуоресцентними (ЕДРФ) методами;

– методи, що засновані на вимірюванні інтенсивності характерного випромінювання у разі заданих довжинах хвиль цього випромінювання, називаються хвильодисперсійними рентгенофлуоресцентними (ХДРФ) методами.

Принцип дії приладів, що ґрунтуються на методі ЕДРФ, такий. Випромінювання рентгенівської трубки напрямляється знизу під кутом на зразок. У наслідок цього виникає флуоресцентне випромінювання сірки та розсіяне випромінювання, які потім реєструються детектором. Безпосередньо перед вікном детектора встановлюють фільтр, що пропускає  $K\alpha$  лінію сірки та відсікає низькоенергетичну складову спектра випромінювання трубки.

Детектор реєструє рентгенівські кванти. Під час поглинання фотонів рентгенівського випромінювання в детекторі виникають електричні імпульси, амплітуда яких пропорційна енергії фотонів, що реєструються.

Імпульси підсилюються лінійним підсилювачем та надходять на амплітудний аналізатор, де і підраховується кількість імпульсів з певною амплітудою, що пропорційна енергії випромінювання.

У результаті виходить характерний спектр зразка. Пік такого спектра відповідає  $K\alpha$  лінії сірки та має максимум за значення 2,3 кеВ. Для поглинання сигналу використовують детектор, що має чутливість на  $K\alpha$  ділянці сірки.

У Росії та країнах СНД широко відомий внесений у Державний реєстр засобів вимірювань аналізатор Lab-X 3500 фірми Oxford Instruments (Велика Британія).

Прилад забезпечує визначення сірки від 5–10 ppm до 5,5 %. Але навіть сучасні моделі не забезпечують необхідної точності за низької концентрації сірки та не можуть використовуватись для контролю екологічно небезпечного бензину і дизельного палива [8].

Принцип дії приладів, що засновані на методі ХДРФ, такий. Зразок також піддається рентгенівському випромінюванню, унаслідок чого вторинне випромінювання зразка через коліматор напрямляється паралельним пучком на дифракційний кристал, розміщений під кутом до детектора.

Із потоку вторинного випромінювання виділяється випромінювання довжина хвилі, що відповідає елементу, який визначається (для сірки –  $K\alpha$  лінія з довжиною хвилі 0,5373). Щоб виділити випромінювання з необхідною довжиною хвилі визначають кут  $\theta$ , під яким встановлюють кристал.

Є ХДРФ аналізатори, якими можна вимірювати повний спектр зразка та аналізатори з жорстко встановленими кристалами. Перші дозволяють визначати багато елементів, другі – обмежений набір, залежно від установлених кристалів.

Фірма Oxford Instruments виробляє аналізатор MDX 1000, що внесений у Державний реєстр засобів вимірювань Російської Федерації.

Прилад забезпечує визначення сірки від 3 ppm до 5,5% [8].

Порівнюючи методи ЕДРФ та ХДРФ за деякими параметрами, можна зробити такі висновки.

1. Роздільна здатність методів ХДРФ вища, що дозволяє уникати можливих накладень на лінію сірки та виконувати пряме вимірювання фону в позиції спектра.

2. За рахунок короткого оптичного шляху та відсутності дифракційних пристроїв втрати інтенсивності випромінювання в разі використання ЕДРФ методів значно менші ніж в ХДРФ. Для запобігання втратам випромінювання в ХДРФ аналізаторах від зразка до детектора потрібно використовувати гелієву продувку чи вакуум для зменшення поглинання та розсіювання випромінювання робочою атмосферою. У разі застосування ЕДРФ методів гелієва продувка не обов'язкова.

3. Перевагою ЕДРФ методів є використання простого та недорогого обладнання.

Ефективність детектора відіграє вирішальну роль в роботі аналізаторів.

Найбільшу ефективність з усіх типів детекторів має газонаповнений лічильник, але він має низьку роздільну здатність та побічне фонове випромінювання від аргону, що є його наповнювачем.

Ефективність детектора знижується через випаровування газу, що його наповнює. Твердотілі напівпровідникові детектори дорожчі та менш ефективні.

#### Атомно-емісійний метод

Перспективним методом визначення сірки в нафтопродуктах вважають атомно-емісійну спектроскопію з індукційно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП). Це аналітичний метод, що має унікальні можливості визначення великої кількості елементів в одному зразку. До переваг атомно-емісійного методу слід віднести:

- високу швидкість вимірювання (менше 1 хв);
- вимірювання низьких концентрацій елементів;
- широкий діапазон прямолінійної залежності аналітичного сигналу від концентрації ( до шести порядків);
- задовільну відтворюваність результатів визначення як мікро- так і макроконцентрацій;
- можливість одночасного визначення до 80 елементів.

Преваги АЕС-ІЗП методу значні. Обмеження атомно-емісійного методу пов'язані з обов'язковим використанням розчинів зразка, що аналізується. У випадку випробовування нафтопродуктів використовують органічні розчинники, кількість яких обмежена гасом, ксилолом, толуолом і т. д.

### Висновки

Хімічні методи, які використовуються для визначення сірки в нафтопродуктах, недостатньо точні та не відповідають сучасним вимогам до палив.

До того ж вони досить довготривалі, потребують приготування додаткових розчинів.

Сучасні прилади, основою роботи яких є спектральні методи визначення сірки, мають деякі переваги:

- швидкість;
- точність вимірювання;
- можливість вимірювання низьких концентрацій сірки.

Але незважаючи на такі переваги вони досить дорогі і тому недоступні для більшості вимірювальних лабораторій.

**С.В. Бойченко, В.Ф. Новикова, В.Н. Турчак, Т.В. Медведєва**

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Национальный авиационный университет

#### концентрация, методы, нефтепродукты, окружающая среда, рентгенофлуоресценция, сера, спектроскопия

Сера и ее соединения являются естественными составляющими нефти. Сера негативно влияет на эксплуатационные свойства топлив (коррозионность, термоокислительную стабильность), загрязняет окружающую среду. Во всем мире возрастают требования к качеству автомобильных бензинов и дизельных топлив. К методам определения серы относятся химические методы, основанные на окислении серы с последующим определением оксидов и на восстановлении серы до сероводорода, спектральные методы, основанные на рентгеновском излучении, и атомно-эмиссионные методы. Химические методы используются для определения содержания серы в нефтепродуктах. Однако они недостаточно точны и чувствительны к содержанию очень низких концентраций серы. Современные приборы, которые используются для определения низких концентраций серы, основаны на методе рентгенофлуоресцентной спектроскопии – измерении интенсивности характерного излучения флуоресценции при заданных длинах волн или энергий. Методы рентгенофлуоресцентной спектроскопии подразделяются на энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные методы разложения характерного излучения по энергиям и измерения интенсивности сигналов при заданных значениях энергии этого излучения, на волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные методы измерения интенсивности характерного излучения при заданных длинах волн этого излучения. Перспективным методом определения серы в нефтепродуктах является атомно-эмиссионная спектроскопия с индукционно связанной плазмой. Это аналитический метод, который имеет уникальные возможности определения большого количества элементов в одном образце. К преимуществам современных методов определения содержания серы относятся высокая скорость измерения (около 1 мин), измерение низких концентраций элементов, широкий диапазон прямолинейной зависимости аналитического сигнала от концентрации (до шести порядков), хорошая воспроизводимость результатов определения микро- и макроконцентраций, возможность одновременного определения до 80 элементов. Но несмотря на такие преимущества, анализаторы для определения содержания серы достаточно дороги и поэтому недоступны для большинства измерительных лабораторий.

### Література

1. *Іванов С.В.* Сполуки сірки у складі моторних палив. Вплив на навколишнє середовище під час експлуатації транспортних засобів / С.В. Іванов, С.В. Бойченко, Т.В. Медведєва // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2005. – № 2. – С. 63–65.
2. *Новиков Е.А.* Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов / Е.А. Новиков // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 4. – С. 21–28.
3. *Большаков Г.Ф.* Сероорганические соединения нефти / Г.Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1986. – 246 с.
4. *ГОСТ 3877-88.* Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе. – М.: Госстандарт, 1988.
5. *ГОСТ 19121-73.* Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в лампе. – М.: Госстандарт, 1973.
6. *ГОСТ 1437-75.* Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы. – М.: Госстандарт, 1975.
7. *ГОСТ 133280-81.* Метод определения микропримесей серы. – М.: Госстандарт, 1981.
8. *Бродский А.Л.* Приборное обеспечение современных методов определения микроколичеств серы в нефти и нефтепродуктах / А.Л. Бродский // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 3. – С. 26–27.

Стаття надійшла до редакції 01.03.10.

**Sergey V. Boychenko, Valentyna F. Novikova, Volodymyr M. Turchak, Tetyana V. Medvyedyeva**

**REVIEW OF MODERN METHODS OF SULFUR CONNECTIONS DEFINITION  
IN STRUCTURE OF MINERAL OIL**

National Aviation University

**concentration, fluorescent X-rays, methods, oils products, sulfur, spectrography, surround environment**

Sulfur and its compounds are natural components of crude oil. In general its well-known that sulfur has a negative influence on operational properties of fuels (corrodibility, thermal-oxidative stability), on pollution of surround environment. Today in the whole world observes a continuous increasing of requirements to quality of car gasoline and diesel fuels concerning the content of sulfur and its compounds. For many years there were developed a lot of methods on sulfur determination. Chemical methods: 1) methods, which based on sulfur oxidation with following determination of oxides; 2) methods, which based on sulfur regeneration to a state of hydrogen sulphide. Spectral methods are based on X-radiation and atomic emissive. Chemical methods are widely used in past and are using today to determine sulfur in oil products. In connection with continuous growth of requirements on fuels regarding sulfur content, chemical methods are insufficient accurate and sensitive to content of very low sulfur concentrations. Moderate equipment, which use for determination of low sulfur concentration, is based on fluorescent X-rays spectrography. This method of analyze measures an intension of character fluorescent X-rays at specified wave length and energy. Methods of fluorescent X-rays spectrography are divided into two groups: 1) methods, which are based on decomposition of character ray on energy and signal intension measurements at specified values of energy on this ray, are called an energy dispersion fluorescent X-rays methods; 2) methods, which based on measurement of intension of character ray at specified waves length of this ray, are called a wave dispersion fluorescent X-rays methods. Atomic emissive spectrography with inductive plasma coupled is a perspective method of sulfur determination in oil products. It is an analytical method, which has a unique capabilities to determine many elements per one sample. Moderate methods of sulfur content determination have following advantages: a high rate of measurement (about 1 minute); a measure of elements low concentrations; a wide range of analytical signal line relation on concentration (to six indexes); a good repeatability of results on determination both micro- and macro-concentrations; a possibility to simultaneously determination to 80 elements. Though of above mentioned advantages, analyzers for determination of sulfur content are enough expensive and inaccessible for many laboratories.