

УДК 661.719.2:665.75(045)

Й. Й. Білінський, д. т. н., проф.; О. С. Городецька, к. т. н., доц.; В. В. Кротевич

ОГЛЯД МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ В НАФТОПРОДУКТАХ

У статті проведено огляд основних методів визначення сірки в нафтопродуктах та розроблено їхню класифікацію.

Ключові слова: методи визначення сірки, нафтопродукти, рентгенофлуоресценція, спектроскопія.

Вступ

Стратегія розвитку нафтопереробної та нафтохімічної промисловості передбачає підвищення якості нафтопродуктів з доведенням його до світових стандартів. Одним з елементів, що є природним компонентом сирової нафти і який негативно впливає на якість нафтопродуктів, є сірка. Сполуки сірки надають нафтопродуктам неприємний запах, зумовлюють корозію устаткування й отруюють дорогі каталізатори переробки нафти [1]. Під час згоряння нафтопродуктів виділяються оксиди сірки, що забруднюють атмосферу.

На сьогодні в усьому світі до автомобільних бензинів та дизельних палив спостерігаємо постійне зростання вимог щодо вмісту сірки. Так, згідно зі «старим» ДСТУ 4063-2001 для бензину марки А-95 українського виробництва сірки в ньому повинно міститися не більше 0,015% або 150 мг/кг. У ДСТУ 4839:2007 для бензину поліпшеної якості марки А-95-Євро, який має європейські допуски, сірки повинно бути не більше 0,005% або 50 мг/кг, що відповідає нормативам ЄВРО 4. За допусками найсучаснішого чинного нормативу ЄВРО 5, вміст сірки в «дев'яносто п'ятому» бензині не повинен перевищувати 0,001% або 10 мг/кг [2].

Метою роботи є опис основних методів визначення вмісту сірки та розробка класифікації методів на основі визначення фізичних, хімічних та оптичних параметрів досліджуваного об'єкта.

Основна частина

На основі проведеного огляду методів визначення сірки в нафтопродуктах [3 – 6] запропоновано класифікацію, в основу якої покладено п'ять класифікаційних ознак: за типом підготовки зразка, за інформативним параметром, за типом джерела випромінювання, діапазоном довжини хвилі та за типом детектування (рис. 1).

Параметрами, за якими отримують інформацію про досліджувану речовину є оптичні, електричні, параметри іонізувального випромінювання, кількість речовин, утворених у результаті хімічних реакцій, зміна забарвлення індикатора. У результаті поглинання світла досліджуваною речовиною у видимій, ультрафіолетовій чи інфрачервоній області спектра вимірюють оптичні параметри, до яких належать інтенсивність світлового випромінювання, показник заломлення, поглинання, розсіювання. Сірка, вміст якої визначають, за допомогою хімічної реакції в розчині переводиться в сполуку, кількість якої легко вимірюється і є інформативним параметром. Також інформативними параметрами є електричні, параметри іонізувального випромінювання та зміна забарвлення індикаторів.

За *типом підготовки зразка* виділяють методи, що ґрунтуються на окисненні сірки з подальшим визначенням оксидів, методи, що ґрунтуються на відновленні сірки до H_2S та без підготовки. До методів, що ґрунтуються на окисненні сірки, належать бомбовий, ламповий методи, спалювання в киснево-водневому пальнику, у кисні, у кварцовій трубці, окисне спалювання та електрохімічне детектування, окисна мікрокулонометрія та УФ

флуоресценція.

У бомбовому методі наважку випробуваного продукту спалюють у калориметричній бомбі, заповненій стисненим киснем. Двоокис сірки, що утворюється під час згорання, поглинають лугом, окислюють утворені сульфїти до сульфатів і потім визначають сірку гравіметрично осадженням хлористим барієм у вигляді BaSO₄. Метод призначений для аналізу продуктів, що не згоряють повністю в лампі: мастильних масел із присадками, присадок, консистентних мастил. Метод застосовують до продуктів з низькою летючістю, які можна точно зважити у відкритому тиглі, проте не застосовують до легких нафтопродуктів та відпрацьованих олив. Нижня межа визначеного вмісту сірки 0,1% [7].

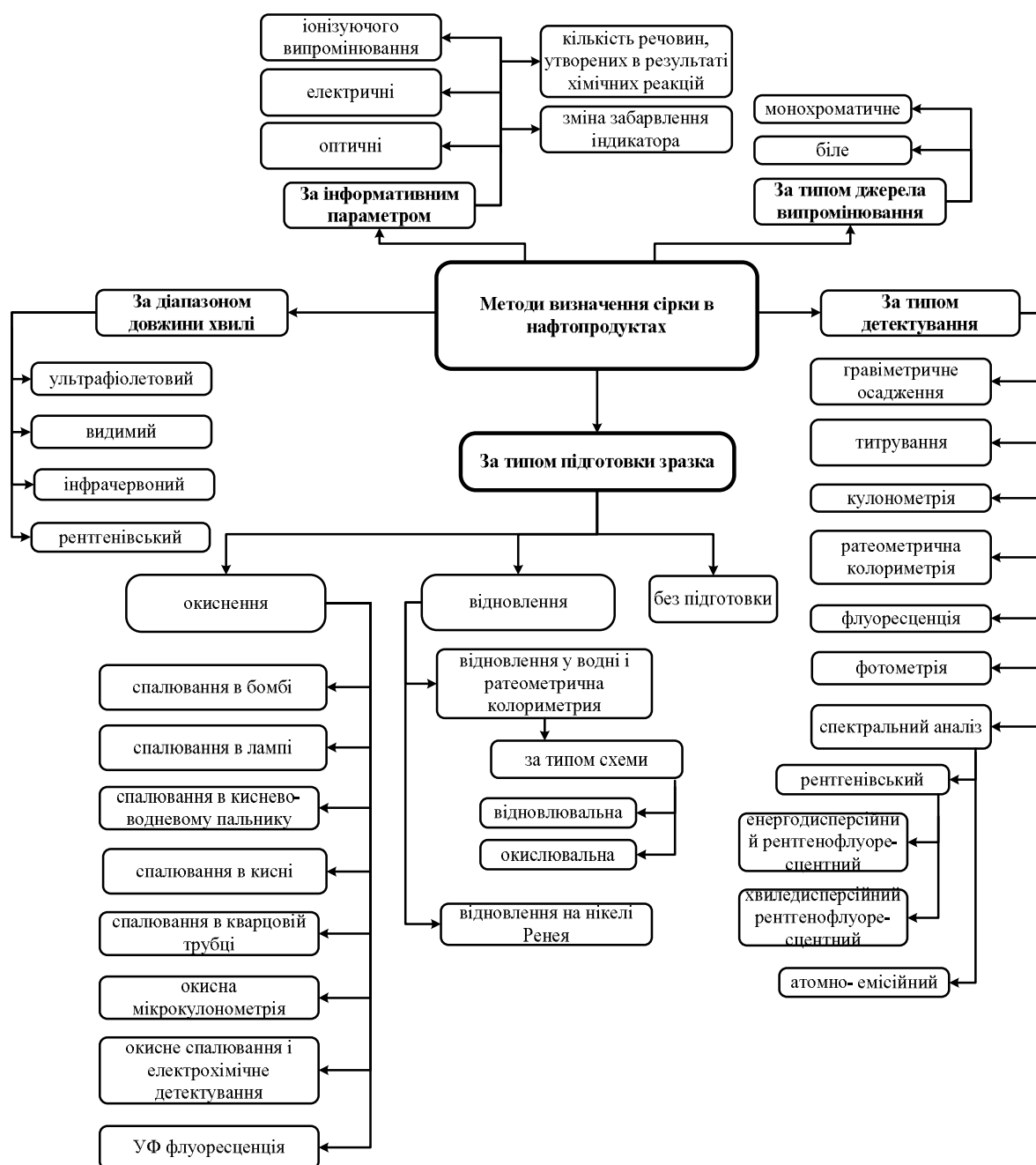


Рис. 1. Класифікація методів визначення сірки в нафтопродуктах

Суть лампового методу полягає в тому, що зразок спалюють у замкнутій системі, використовуючи лампу з бавовняним гнотом. Утворений двоокис сірки поглинають і окислюють до сірчаної кислоти обробкою перекисом водню. Розчин продувають повітрям

для видалення розчиненого двоокису вуглецю. Сірку визначають за кількістю сульфату, який отримують титруванням гідроокисом натрію або гравіметричним осадженням у вигляді $BaSO_4$. Нафтопродукти, які в 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% [8].

Метод спалювання в киснево-водневому пальнику призначений лише для аналізу зріджених газів та заснований на повному спалюванні зразка. Замість лампи використовують киснево-водневий пальник, який дозволяє кількісно спалювати не тільки рідкі вуглеводні, але також гази, серед яких зріджені. Метод украй трудомісткий, вимагає використання стиснених газів (кисню і водню), ртуті та громіздкого скляного обладнання. Має низьку точність [9].

Метод спалювання в кисні призначений для темних нафтопродуктів, що киплять вище $177^{\circ}C$ і містять не менше 0,06% сірки, також застосовують до мастил з присадками. Можна аналізувати кокс із вмістом сірки до 8%. Визначенню не заважають лужні та лужноземельні метали, цинк, фосфор, свинець. У різновиді методу з подальшим титруванням йодатом повторюваність залежить від діапазону, у діапазоні 0 – 0,5% вона становить 0,05%, відтворюваність у цьому ж діапазоні становить 0,08%. Вплив, який заважає, чинять хлор в концентрації понад 1% і азот понад 0,1%. У різновиді методу з подальшим інфрачервоним детектуванням у діапазоні 0 – 0,5% повторюваність становить 0,04%. Відтворюваність у цьому ж діапазоні 0,13% [3]. Азот не заважає визначенню. Хлор не заважає в концентраціях до 1%.

Суть методу спалювання у кварцовій трубці полягає в спалюванні зразка продукту у кварцовій трубці за температури $900 - 1200^{\circ}C$ з подальшим поглинанням продуктів згорання і титриметричним закінченням. Для спалювання використовують повітря. Продукти згорання поглинаються розчином переокису водню, який окисляє продукти згорання сірки до сульфатів. Діапазон визначення вмісту сірки від 0,1 до 5,0% [3]. Цей метод використовують для аналізу темних нафтопродуктів, серед яких масла і залишкові нафтопродукти, а також кокс і сірковмісні присадки.

Метод окисної мікрокулонометрії призначений для аналізу легких вуглеводнів з діапазоном температур кипіння $26 - 274^{\circ}C$ у діапазоні концентрацій сірки від 3,0 до 100 ppm. Метод не застосовують до зразків, що містять важкі метали. Суть методу полягає в тому, що рідкий зразок інjektується в потік газу. Під час згорання сірка окислюється до діоксиду, який надходить у титрувальну комірку, заповнену електролітом. Діоксид сірки титрується тріюдід-іонами, що генеруються в комірці під дією струму. Кількість електрики, витраченої на генерування тріюдіда, прямо пропорційна кількості діоксиду сірки, що надійшов у титрувальну комірку. Нижня межа кількісного визначення сірки цим методом становить у бензинах 3 мг/кг і в дизельних паливах 5 мг/кг [3]. При цьому визначення сірки вимагає особливої уваги до чистоти використовуваного обладнання та реактивів.

У методі окисного спалювання і електрохімічного детектування зразок спалюють у кисні з утворенням оксидів, але замість кулонометричної титраційної комірки використовують електрохімічний детектор, що є амперметричним. Однак цей метод міжнародні комітети не рекомендують для визначення сірки в низькосірчистих паливах, оскільки в міжлабораторних випробуваннях метод показав найгірші характеристики точності [3].

Суть методу УФ флуоресценції полягає в тому, що зразок повністю спалюють у кисні з отриманням оксидів. Одночасно під час спалювання вуглеводнів утворюються двоокис вуглецю і вода, яку видаляють, пропускаючи газовий потік через мембранний осушувач, дія якого заснована на дифузії молекул води через трубочастий полімерний матеріал, проникний

для води, але не проникний для газу. Продифундовану воду видаляють зустрічним потоком сухого газу. Осушений газ, що утворився після згоряння зразка, надходить в ультрафіолетовий детектор, де опромінюється ультрафіолетовим світлом. Молекули SO_2 поглинають енергію ультрафіолетового випромінювання і переходять у збуджений стан, а при зворотному переході в стабільний стан випускають кванти світла з довжиною хвилі, яка відмінна від довжини хвилі збуджуючого світла. Випромінену енергію реєструє фотопомножувач, і вона перетворюється в електричний сигнал. Метод ультрафіолетової флуоресценції «сухий», тобто не потребує використання водних розчинів, здатних активно поглинати оксиди сірки [10].

До методів, що ґрунтуються на відновленні сірки до H_2S , відносять метод відновлення у водні та ратеометричну колориметрію та відновлення на нікелі Ренея.

Метод відновлення у водні і ратеометрична колориметрія поширюються на визначення вмісту сірки в нафтопродуктах в діапазоні концентрацій від 0,02 до 10,00 мг/кг. Суть методу полягає у відновленні сірковмісних сполук до сірководню в струмі водню і подальшому кількісному визначенні утвореного сірководню за допомогою реакції утворення пофарбованого сульфідів свинцю. Кількість утвореного пофарбованого в коричневий колір сульфідів свинцю, що пропорційна початковому вмісту сірки, визначають шляхом його фотометрування у відбитому світлі. Застосовують схеми двох типів: відновлювальну та окислювальну. Недоліком методу є те, що утворений вуглець відкладається на виході піролізної трубки і сорбує сірководень, який утворюється, спотворюючи результати визначення. Матеріали, які можна аналізувати цим методом, містять бензин-розчинник, гас, спирт, конденсат водяної пари, різні дистилати, паливо для реактивних двигунів, бензол і толуол [3].

Суть методу відновлення на нікелі Ренея полягає у зв'язуванні сірковмісних сполук високореакційноздатним пірофорним нікелем, отриманим травленням сплаву нікелю з алюмінієм соляною кислотою (нікель Ренея), з утворенням сульфідів нікелю. Під час розкладання сульфідів нікелю кислотою утворюється сірководень, який поглинають гідроксидом натрію і потім визначають титруванням ацетатом ртуті з дитизоном як індикатор. Діапазон визначення сірки цим методом становить від 0,2 до 250 мг/кг [11]. Недоліками методу є неможливість кількісного визначення сульфідів нікелю та наявність у пробі значної кількості олефінів, які можуть утворювати полімерну плівку на поверхні пірофорного нікелю, блокуючи активну поверхню.

За типом джерела випромінювання методи визначення сірки поділяють на такі, що використовують монохроматичне або біле випромінювання. Відповідно до цього застосовують різні види випромінювачів, наприклад, напівпровідникові лазери, лампи розжарювання, світлодіоди.

Спектр електромагнітного випромінювання, яким діють на досліджуваний зразок, залежно від довжини хвилі поділяють на декілька областей: рентгенівську – 0,01 – 10 нм, ультрафіолетову – 10 – 400 нм, видиму – 400 – 700 нм та інфрачервону – 700 – 1100 нм.

За типом детектування сірки з досліджуваного зразка виділяють метод гравіметричного осадження, використовуючи який кількість сірки визначають за масою речовини, отриманої в результаті випадання в осад під дією реагенту-осаджувача. Детектування також здійснюють титруванням, що засноване на вимірюванні об'єму розчину реактиву точно відомої концентрації, який витрачають для реакції з сіркою. У якості реактивів використовують гідроокис натрію, йодат калію, нітрат срібла, розчини йодиду калію та азида натрію. Окисли сірки детектують за поглинанням ними певного випромінювання, види якого були розглянуті вище. Метод окисної кулонометрії призначений для аналізу нафтових газів, він полягає у визначенні кількості електрики, яку витрачають у ході електрохімічної реакції. Детектують також методом ратеометричної колориметрії, при якому вимірюють не абсолютну величину оптичної щільності, а її першу похідну, тобто швидкість наростання

забарвлення, через що метод і має назву ратеометричного. Одним із найперспективніших методів детектування є флуоресценція – випускання світла речовиною після поглинання нею випромінювання, – зумовлена переходом молекул зі збудженого синглетного стану в основний стан. Випромінєну енергію реєструє фотопомножувач та перетворює в електричний сигнал.

Фотометричний метод полягає у вимірюванні поглинання променевої енергії досліджуваної речовини. Поглинання променевої енергії пропорційно концентрації сірки, тому характер спектра поглинання служить якісною ознакою наявності сірки, а величина поглинання виступає як кількісна характеристика, що дозволяє судити про вміст сірки.

Спектральні методи ґрунтуються на рентгенівському випромінюванні, основою яких є фотоелектричний ефект. Фотони діючого випромінювання вибивають електрони з внутрішніх К- і L-оболонок атома з утворенням вакансій. Під час заповнення вакансії електронами, що переходять із зовнішніх оболонок, атом випускає випромінювання з енергіями, відповідними 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 [2].

Методи рентгенофлуоресцентної спектроскопії поділяються на дві групи:

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

методи, засновані на вимірюванні інтенсивності характерного випромінювання в разі заданих довжинах хвиль цього випромінювання, називаються хвильодисперсійними рентгенофлуоресцентними (ХДРФ) методами [12].

Принцип дії приладів, що ґрунтуються на методі ЕДРФ, такий. Випромінювання рентгенівської трубки направляють знизу під кутом на зразок. Унаслідок цього виникає флуоресцентне випромінювання сірки та розсіяне випромінювання, які потім реєструють детектором. Безпосередньо перед вікном детектора встановлюють фільтр, що пропускає К α лінію сірки та відсікає низькоенергетичний складник спектру випромінювання трубки.

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

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

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

В Україні в Державний реєстр засобів вимірювань внесено аналізатор Lab-X 3500 фірми Oxford Instruments (Велика Британія). Цей прилад забезпечує визначення сірки від 5 – 10 ppm до 5,5 %. Але навіть сучасні моделі не забезпечують необхідної точності за низької концентрації сірки, їх не можна використовувати для контролю екологічно небезпечного бензину й дизельного палива [12].

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

Із потоку вторинного випромінювання виділяють випромінювання довжини хвилі, що відповідає елементу, який визначають (для сірки – $K\alpha$ лінія з довжиною хвилі 0,5373). Щоб виділити випромінювання з необхідною довжиною хвилі визначають кут θ , під яким установлюють 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.

Усі рентгенофлуоресцентні методи мають низку переваг: високу експресність (час одного визначення від 2 до 5 хвилин), відсутність підготовки зразка, широкий діапазон визначення вмісту сірки, гарну відтворюваність. До недоліків належить те, що вірогідність отримання недостовірних результатів, особливо в області низьких концентрацій сірки, дуже велика, якщо не дотримуватися всіх рекомендацій методу та інструкцій виробників приладів.

Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) – це метод, що має унікальні можливості визначення значного числа елементів в одному зразку. Чутливість визначення сірки цим методом невисока. Основне призначення АЕС-ІЗП – одночасне визначення значного числа елементів (до 80 елементів), включаючи сірку. До переваг атомно-емісійного методу відносять високу швидкість вимірювання (менше 1 хв.) та вимірювання низьких концентрацій елементів.

Висновок

Аналіз матеріалів науково-технічної літератури показує, що на сьогодні методи визначення сірки представлені широко. Міжнародне співтовариство регулярно проводить міжлабораторні дослідження результатів визначення елементів у різних об'єктах різними методами з метою вивчення їх застосовності і визначення характеристик точності. На основі отриманих даних зроблено висновки, що окислювальні методи та методи відновлення сірки потребують приготування додаткових розчинів довготривалі та недостатньо точні.

Більшість сучасних приладів використовують спектральні методи і УФ флуоресценції, які мають можливість визначення більш низьких концентрацій сірки. При цьому до недоліків методів належить те, що під час роботи з рентгенівськими аналізаторами на інтенсивність вимірюваного вторинного випромінювання впливає проникність середовища, через яку воно проходить, що залежить від її складу, температури й тиску. Також джерелом помилкових вимірів може бути вода, диспергована у зразку. Зважені краплі води притягуються до дна комірки, електризуються під дією високоенергетичного випромінювання, і поглинають як збуджуюче, так і вторинне випромінювання. На це слід звертати особливу увагу при аналізі нафти з малим вмістом сірки.

Перспективним методом визначення сірки є фотометричний, який відрізняється високою точністю, чутливістю до вмісту дуже низьких концентрацій сірки, відтворюваністю результатів, можливістю одночасного визначення великої кількості елементів в одному зразку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Бойченко С. В. Екологічні аспекти визначення вмісту сірки в нафтопродуктах / С. В. Бойченко, В. Ф. Новікова, В. М. Турчак, Т. В. Медведєва // Вісник НАУ. – 2010. – №1. – С. 219 – 222.
2. Галиев Р. Г. Требования к бензинам и дизельному топливу: сравнительный анализ топлива в России и за рубежом [Электронный ресурс] / Р. Г. Галиев, А. М. Данилов // Режим доступа: <http://www.personalazs.ru/special/5>.
3. Новиков Е. А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов / Е. А. Новиков // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 4. – С. 21 – 28.
4. Бродский А. Л. Приборное обеспечение современных методов определения микроколичеств серы в нефти и нефтепродуктах / А. Л. Бродский // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 3. – С. 26 – 27.
5. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б. М. Рыбак. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 238 с.

6. Nadkarni K. Determining Trace Amounts of Sulfur in Petroleum Products / K. Nadkarni // World Refining. – June. – 2000. – P. 18 – 23.
7. ГОСТ 3877-88. Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе. – [Действующий с 1989-01-01]. – М.: Госстандарт, 1988. – 7 с.
8. ГОСТ 19121-73. Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в лампе. – [Действительный с 1974-07-01]. – М.: Госстандарт, 1973. – 6 с.
9. EN ISO 24260-1994. Нефтепродукты и углеводороды. Определение серы. Метод сжигания по Викболду. – [Действующий с 1994-05-01]. – Великобритания, 1994. – 18 с.
10. ГОСТ Р ЕН ИСО 20846:2006. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции. – [Действующий с 2008-01-01]. – М.: Госстандарт, 2004. – 10 с.
11. ГОСТ 13380-81. Метод определения микропримесей серы. – [Действующий с 1982-01-01]. – М.: Госстандарт, 1981. – 11 с.
12. Фомин Г. С. Энциклопедия международных стандартов / Г. С. Фомин, О. Н. Фомина. – М.: Протектор, 2006. – 326 с.

Билинський Йосип Йосипович – д. т. н., професор, завідувач кафедри електроніки.

Городецька Оксана Степанівна – к. т. н., доцент кафедри телекомунікаційних систем і телебачення.

Вінницький національний технічний університет.

Кротевиц Віталій Володимирович – інженер.

ТОВ «ДП Укргазтех».