

УДК 661.719.2:665.75(045)

И. И. Билинский, д. т. н., проф.; О. С. Городецкая, к. т. н., доц.; В. В. Кротеви**ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ**

В статье проведен обзор основных методов определения серы в нефтепродуктах и разработана их классификация.

Ключевые слова: *методы определения серы, нефтепродукты, рентгенофлуоресценция, спектроскопия.*

Введение

Стратегия развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности предусматривает повышение качества нефтепродуктов с доведением его к мировым стандартам. Одним из элементов, который является естественным компонентом сырой нефти и негативно влияет на качество нефтепродуктов, является сера. Соединения серы придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования и отравляют дорогостоящие катализаторы переработки [1]. При сгорании нефтепродуктов выделяются оксиды серы, загрязняющие атмосферу.

На сегодняшний день во всем мире к автомобильным бензинам и дизельному топливу наблюдается постоянный рост требований по содержанию серы. Так, согласно «старому» ДСТУ 4063-2001 для бензина марки А-95 украинского производства серы в нём должно содержаться не более 0,015% или 150 мг/кг. В ДСТУ 4839:2007 для бензина улучшенного качества марки А-95-Евро, который имеет европейские допуски, серы должно быть не более 0,005% или 50 мг/кг, что соответствует нормативам ЕВРО 4. По допускам современного действующего норматива ЕВРО 5 содержание серы в «девяносто пятом» бензине не должно превышать 0,001% или 10 мг/кг [2].

Целью работы является описание основных методов определения содержания серы и разработка классификации методов на основе определения физических, химических и оптических параметров исследуемого объекта.

Основная часть

На основе проведенного обзора методов определения серы в нефтепродуктах [3 – 6] предложена классификация, в основу которой положено пять классификационных признаков: по типу подготовки образца, по информативному параметру, по типу источника излучения, по диапазону длины волны и по типу детектирования (рис. 1).

Параметрами, по которым получают информацию об исследуемом веществе, являются оптические, электрические, параметры ионизирующего излучения, количество веществ, образованных в результате химических реакций, изменение окраски индикатора. В результате поглощения света исследуемым веществом в видимой, ультрафиолетовой или инфракрасной области спектра измеряют оптические параметры, к которым относят интенсивность светового излучения, показатель преломления, поглощения, рассеяния. Сера, содержание которой определяется, с помощью химической реакции в растворе переводится в соединение, количество которого легко измерить и которое является информативным параметром. Также информативными параметрами являются электрические, параметры ионизирующего излучения и изменение окраски индикаторов.

По типу подготовки образца выделяют методы, основанные на окислении серы и последующем определении оксидов, методы, основанные на восстановлении серы до H_2S и

без подготовки. К методам, основанным на окислении серы, относят бомбовый, ламповый методы, метод сжигания в кислородно-водородной горелке, в кислороде, в кварцевой трубке, окислительное сжигание и электрохимическое детектирование, окислительная микрокулонометрия и УФ флуоресценция.

В бомбовом методе навеску испытуемого продукта сжигают в калориметрической бомбе, заполненной сжатым кислородом. Двуокись серы, образующаяся при сгорании, поглощают щелочью, окисляют образовавшиеся сульфиты до сульфатов и затем определяют серу гравиметрически осаждением хлористым барием в виде $BaSO_4$. Метод предназначен для анализа продуктов, которые не сгорают полностью в лампе: смазочных масел с присадками, присадок, консистентных смазок. Метод применяют к продуктам с низкой летучестью, которые можно точно взвесить в открытом тигле, однако не применяют к легким нефтепродуктам и отработанным маслам. Нижний предел определяемых содержаний серы 0,1% [7].

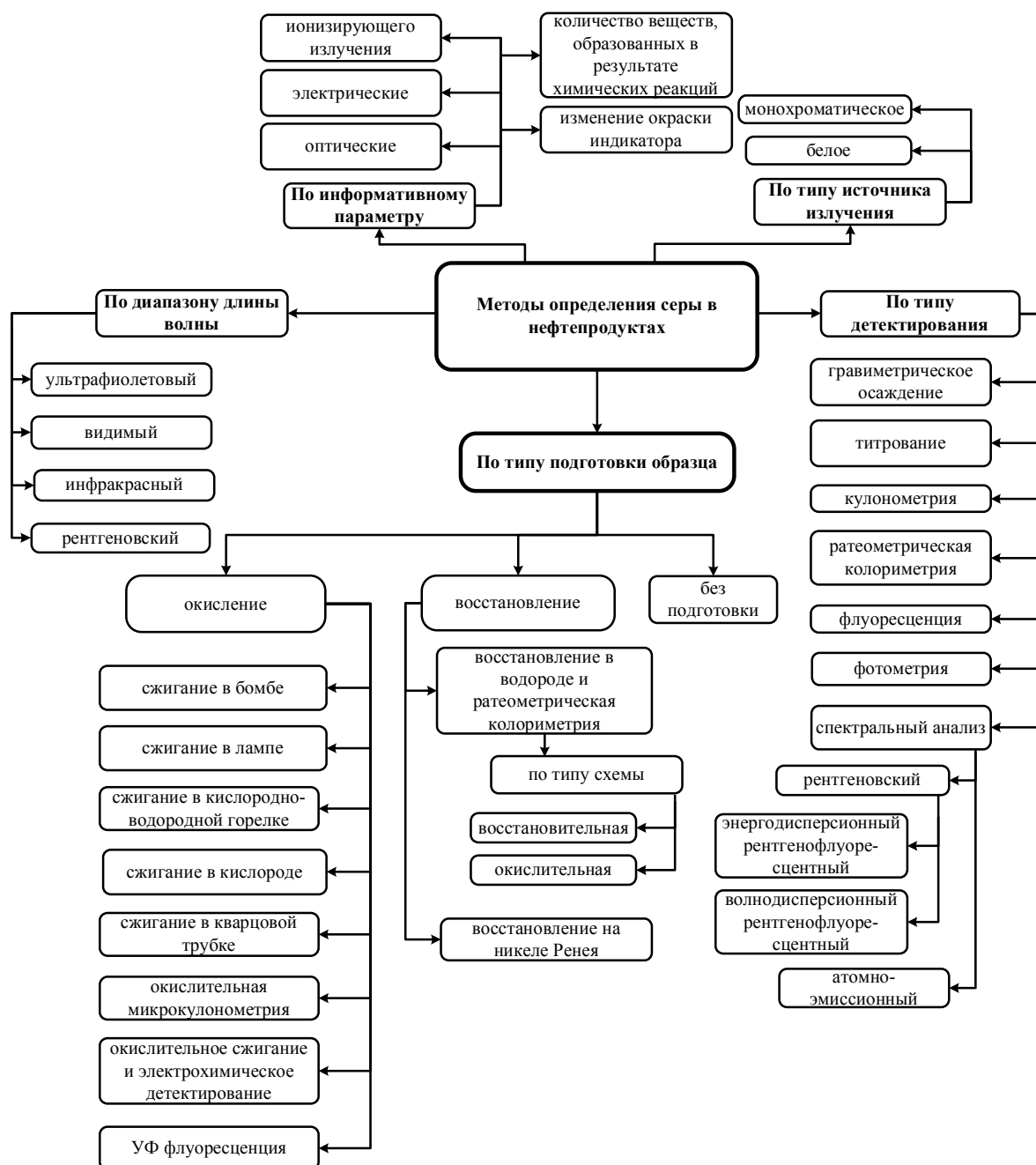


Рис. 1. Классификация методов определения серы в нефтепродуктах

Сущность лампового метода заключается в том, что образец сжигают в замкнутой системе, используя лампу с хлопчатобумажным фитилем. Образовавшуюся двуокись серы поглощают и окисляют до серной кислоты обработкой перекисью водорода. Раствор продувают воздухом для удаления растворенной двуокиси углерода. Серу определяют по количеству сульфата, который получают титрованием гидроокисью натрия или гравиметрически осаждением в виде BaSO_4 . Нефтепродукты, которые в чистом виде не горят, горят плохо или образуют сильную копоть, сжигают с разбавлением. С помощью лампового метода определяют серу в светлых нефтепродуктах (бензине, керосине), а также в других жидких нефтепродуктах, полностью сгорающих в лампе аппарата. Использование лампового метода не распространяется на нефть и масла с присадками. Нижняя граница определения серы в продукте по её массовой доле – не менее 0,01% [8].

Метод сжигания в кислородно-водородной горелке предназначен только для анализа сжиженных газов и основан на полном сжигании образца. Вместо лампы используют кислородно-водородную горелку, которая позволяет количественно сжигать не только жидкие углеводороды, но также газы, в том числе сжиженные. Метод крайне трудоемок, требует использования сжатых газов (кислорода и водорода), ртути и громоздкого стеклянного оборудования. Имеет низкую точность [9].

Метод сжигания в кислороде предназначен для темных нефтепродуктов, кипящих выше 177°C и содержащих не менее 0,06% серы, также применяется к маслам с присадками. Можно анализировать кокс с содержанием серы до 8%. Определению не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, цинк, фосфор, свинец. В разновидности метода с последующим титрованием иодатом повторяемость зависит от диапазона, в диапазоне 0 – 0,5% она составляет 0,05%, воспроизводимость в этом же диапазоне составляет 0,08%. Мешающее влияние оказывают хлор в концентрации свыше 1% и азот свыше 0,1%. В разновидности метода с последующим инфракрасным детектированием в диапазоне 0 – 0,5% повторяемость составляет 0,04%. Воспроизводимость в этом же диапазоне 0,13% [3]. Азот не мешает определению. Хлор не мешает в концентрациях до 1%.

Сущность метода сжигания в кварцевой трубке заключается в сжигании пробы продукта в кварцевой трубке при температуре $900 - 1200^\circ\text{C}$ с последующим поглощением продуктов сгорания и титриметрическим окончанием. Для сжигания используют воздух. Продукты сгорания поглощаются раствором перекиси водорода, который окисляет продукты сгорания серы до сульфатов. Диапазон определения содержания серы от 0,1 до 5,0% [3]. Данный метод используют для анализа темных нефтепродуктов, включая масла и остаточные нефтепродукты, а также кокс и серосодержащие присадки.

Метод окислительной микрокулонометрии предназначен для анализа легких углеводородов с диапазоном температур кипения $26 - 274^\circ\text{C}$ в диапазоне концентраций серы от 3,0 до 100 ppm. Метод не применяют к образцам, содержащим тяжелые металлы. Сущность метода заключается в том, что жидкую пробу инжектируют в поток газа. При сгорании сера окисляется до диоксида, который поступает в титровальную ячейку, заполненную электролитом. Диоксид серы титруется трииодид-ионами, генерируемыми в ячейке под действием тока. Количество электричества, затраченного на генерирование трииодида, прямо пропорционально количеству диоксида серы, поступившего в титровальную ячейку. Нижний предел количественного определения серы данным методом составляет в бензинах 3 мг/кг и в дизельных топливах 5 мг/кг [3]. При этом определение серы требует особого внимания к чистоте используемого оборудования и реактивов.

В методе окислительного сжигания и электрохимического детектирования проба сжигается в кислороде с образованием оксидов, но вместо кулонометрической титрационной ячейки используют электрохимический детектор, который является амперометрическим. Однако данный метод международные комитеты не рекомендуют для определения серы в низкосернистых топливах, поскольку в межлабораторных испытаниях

метод показал наихудшие характеристики точности [3].

Сущность метода УФ флуоресценции заключается в том, что пробу полностью сжигают в кислороде с получением оксидов. Одновременно при сжигании углеводородов образуются двуокись углерода и вода, которую удаляют, пропуская газовый поток через мембранный осушитель, действие которого основано на диффузии молекул воды через трубчатый полимерный материал, проницаемый для воды, но не проницаемый для газа. Продиффундировавшую воду удаляют встречным потоком сухого газа. Осушенный газ, образовавшийся после сгорания пробы, поступает в ультрафиолетовый детектор, где облучается ультрафиолетовым светом. Молекулы SO_2 поглощают энергию ультрафиолетового излучения и переходят в возбужденное состояние, а при обратном переходе в стабильное состояние выпускают кванты света с длиной волны, которая отличается от длины волны возбуждающего света. Излученную энергию регистрирует фотоумножитель и преобразует в электрический сигнал. Метод ультрафиолетовой флуоресценции «сухой», то есть не требует использования водных растворов, способных активно поглощать оксиды серы [10].

К методам, основанных на восстановлении серы до H_2S , относят метод восстановления в водороде, ратеометрическую колориметрию и восстановление на никеле Ренея.

Метод восстановления в водороде и ратеометрическая колориметрия распространяются на определение содержания серы в нефтепродуктах в диапазоне концентраций от 0,02 до 10,00 мг/кг. Сущность метода заключается в восстановлении серосодержащих соединений до сероводорода в токе водорода и последующем количественном определении образовавшегося сероводорода с помощью реакции образования окрашенного сульфида свинца. Количество образовавшегося окрашенного в коричневый цвет сульфида свинца, пропорциональное изначальному содержанию серы, определяют путем его фотометрирования в отраженном свете. Применяют схемы двух типов: восстановительную и окислительную. Недостатком метода является то, что образующийся углерод откладывается на выходе пиролизной трубки и сорбирует образующийся сероводород, искажая результаты определения. Материалы, которые можно анализировать данным методом, включают бензин-растворитель, керосин, спирт, конденсат водяного пара, различные дистилляты, топливо для реактивных двигателей, бензол и толуол [3].

Сущность метода восстановления на никеле Ренея заключается в связывании серосодержащих соединений высокореакционноспособным пирофорным никелем, полученным травлением сплава никеля с алюминием соляной кислотой (никель Ренея), с образованием сульфида никеля. При разложении сульфида никеля кислотой образуется сероводород, который поглощают гидроксидом натрия и затем определяют титрованием ацетатом ртути с дитизоном как индикатор. Диапазон определения серы данным методом составляет от 0,2 до 250 мг/кг [11]. Недостатками метода является невозможность количественного определения сульфида никеля и присутствие в пробе значительного количества олефинов, которые могут образовывать полимерную пленку на поверхности пирофорного никеля, блокируя активную поверхность.

По типу источника излучения методы определения серы разделяют на те, которые используют монохроматическое или белое излучение. В соответствии с этим применяют различные виды излучателей, например, полупроводниковые лазеры, лампы накаливания, светодиоды.

Спектр электромагнитного излучения, которым действуют на исследуемый образец, в зависимости от длины волны разделяют на несколько областей: рентгеновскую – 0,01 – 10 нм, ультрафиолетовую – 10 – 400 нм, видимую – 400 – 700 нм и инфракрасную – 700 – 1100 нм.

По типу детектирования серы из исследуемого образца выделяют метод гравиметрического осаждения, при котором о количестве серы судят по массе вещества,

полученного в результате выпадения в осадок при действии реагента-осадителя. Детектирование также осуществляют титрованием, основанным на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, который затрачивается для реакции с серой. В качестве реактивов используют гидроокись натрия, йодат калия, нитрат серебра, раствор йодида калия и азиды натрия. Окислы серы детектируют по поглощению ими определенного излучения, виды которого были рассмотрены выше. Метод окислительной кулонометрии предназначен для анализа нефтяных газов и заключается в определении количества электричества, расходуемого в ходе электрохимической реакции. Детектируют также методом ратеометрической колориметрии, при котором измеряют не абсолютную величину оптической плотности, а ее первую производную, то есть скорость нарастания окраски, отчего метод и носит название ратеометрического. Одним из наиболее перспективных методов детектирования является флуоресценция – испускание света веществом после поглощения им излучения, – обусловленная переходом молекул из возбужденного синглетного состояния в основное состояние. Излученную энергию регистрирует фотоумножитель и преобразует её в электрический сигнал.

Фотометрический метод заключается в измерении поглощения лучистой энергии исследуемого вещества. Поглощение лучистой энергии пропорционально концентрации серы, поэтому характер спектра поглощения служит качественным признаком наличия серы, а величина поглощения выступает как количественная характеристика, позволяющая судить о содержании серы.

Спектральные методы основываются на рентгеновском излучении, основой которых является фотоэлектрический эффект. Фотоны возбуждающего излучения выбивают электроны из внутренних К- и L-оболочек атома с образованием вакансий. При заполнении вакансии электронами, переходящими с внешних оболочек, атом испускает излучение с энергиями, соответствующими этим электронным переходам. Этот процесс называют рентгеновской флуоресценцией, а метод анализа, основанный на измерении интенсивности характеристического излучения флуоресценции при заданных длин волн или энергиях, – рентгенофлуоресцентной спектрометрией.

Для определения серы этим методом образец жидкого нефтепродукта помещают в цилиндрический контейнер с дном из тонкой пленки, проницаемой для рентгеновского излучения. Затем образец облучают излучением рентгеновской трубки [2].

Методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии подразделяют на две группы:

- методы, основанные на разложении характеристического излучения в спектр по энергиям и измерении интенсивности сигналов при заданных значениях энергии этого излучения, называют энергодисперсионными рентгенофлуоресцентными (ЭДРФ) методами;
- методы, основанные на измерении интенсивности характеристического излучения при заданных длинах волн этого излучения, называют волнодисперсионными рентгенофлуоресцентными (ВДРФ) методами [12].

Принцип действия приборов, основанных на методе ЭДРФ, такой. Излучение рентгеновской трубки направляют на анализируемый образец снизу под углом. Вследствие этого возникает флуоресцентное излучение серы и рассеянное излучение, которые затем регистрируют детектором. Непосредственно перед окном детектора устанавливают фильтр, пропускающий Ка линию серы и отсекающий низкоэнергетическую составляющую спектра излучения трубки.

Детектор регистрирует рентгеновские кванты. При поглощении фотонов рентгеновского излучения в детекторе возникают электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии регистрируемых фотонов.

Импульсы усиливаются линейным усилителем и поступают на амплитудный анализатор, где и подсчитывается количество импульсов с определенной амплитудой, пропорциональной энергии излучения.

В результате получается характерный спектр образца. Пик такого спектра соответствует $K\alpha$ линии серы и имеет максимум при 2,3 кэВ. Для регистрации сигнала используют детектор, обладающий чувствительностью в области $K\alpha$ линии серы.

В Украине в Государственный реестр средств измерений внесен анализатор Lab-X 3500 фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Данный прибор обеспечивает определение серы от 5–10 ppm до 5,5%. Но даже современные модели не обеспечивают необходимой точности при низкой концентрации серы и не могут использоваться для контроля экологически опасного бензина и дизельного топлива [12].

Принцип действия приборов, основанных на методе ВДРФ, такой. Образец также подвергают рентгеновскому излучению, вследствие чего вторичное излучение образца через коллиматор направляют параллельным пучком на дифракционный кристалл, размещенный под углом к детектору.

Из потока вторичного излучения выделяют излучение с длиной волны, соответствующей определяемому элементу (для серы – $K\alpha$ линия с длиной волны 0,5373 нм). Чтобы выделить излучение с требуемой длиной волны определяют угол θ , под которым устанавливают кристалл.

Есть ВДРФ анализаторы, которыми можно измерять полный спектр образца и анализаторы с жестко установленными кристаллами. Первые позволяют определять многие элементы, вторые – ограниченный набор, в зависимости от установленных кристаллов.

Все рентгенофлуоресцентные методы обладают рядом преимуществ: высокой экспрессностью (время одного определения от 2 до 5 минут), отсутствием подготовки образца, широким диапазоном определения содержания серы, хорошей воспроизводимостью. К недостаткам относят то, что вероятность получения недостоверных результатов, особенно в области низких концентраций серы, очень высокая, если не следовать всем рекомендациям метода и инструкциям производителей приборов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) – это метод, обладающий уникальными возможностями определения большого числа элементов из одной пробы. Чувствительность определения серы этим методом невысока. Основное назначение АЭС-ИСП – одновременное определение большого числа элементов (до 80 элементов), включая серу. К преимуществам атомно-эмиссионного метода относят высокую скорость измерения (менее 1 мин.) и измерения низких концентраций элементов.

Выводы

Анализ материалов научно-технической литературы показывает, что на сегодняшний день методы определения серы представлены широко. Международное сообщество регулярно проводит межлабораторные исследования результатов определения элементов в различных объектах различными методами с целью изучения их применимости и определения характеристик точности. На основе полученных данных сделаны выводы, что окислительные методы и методы восстановления серы нуждаются в приготовлении дополнительных растворов, долговременны и недостаточно точны.

Большинство современных приборов используют спектральные методы и УФ флуоресценцию, имеющие возможность определения более низких концентраций серы. При этом к недостаткам методов относят то, что при работе с рентгеновскими анализаторами на интенсивность измеряемого вторичного излучения влияет проницаемость среды, через которую оно проходит, зависящая от ее состава, температуры и давления. Также источником ошибочных измерений может быть вода, диспергированная в образце. Взвешенные капли воды притягиваются ко дну ячейки, электризирующейся под действием высокоэнергетического излучения, и поглощают как возбуждающее, так и вторичное излучение. На это следует обращать особое внимание при анализе нефти с малым содержанием серы.

Перспективным методом определения серы является фотометрический, который отличается высокой точностью, чувствительностью к содержанию очень низких концентраций серы, воспроизводимостью результатов, возможностью одновременного определения большого числа элементов в одном образце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

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.

Билинский Иосиф Иосифович – д. т. н., профессор, заведующий кафедрой электроники.

Городецкая Оксана Степановна – к. т. н., доцент кафедры телекоммуникационных систем и телевидения.

Винницкий национальный технический университет.

Кротевиц Виталий Владимирович – инженер.

ООО «ГП Укргазтех».