

УДК 001.8.665.6/.7(047.31)

С.В. ДУНАЕВ, канд. воен. наук, В.П. ПОПОВ, канд. техн. наук, А.В. ЛЕСИН

(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук [ИНХС РАН], г. Москва)

Т.В. ШЕСТАКОВА, С.А. КУДИМОВ, Р.А. БАЙКАУСКАС, М.А. КУГАЙ, А.А. РОМАНОВ

(ООО «Техно», г. Москва)

Новые отечественные автоматические анализаторы пределной температуры фильтруемости и температуры вспышки по Пенски-Мартенсу

Ключевые слова: автоматический анализатор ПТФ дизельных и печных топлив на холодном фильтре, вспышка в закрытом тигле (Пенски-Мартенс).

Воодушевлённая превосходными результатами пользующейся спросом своей первой разработки – автоматической дистилляционной установки (DIST-A1) – компания ООО «Техно» продолжила разработку аналитического оборудования в рамках процесса импортозамещения. На текущий момент разработаны и испытаны ещё два наиболее востребованных на российском рынке прибора для определения качества нефтепродуктов – автоматический анализатор предельной температуры фильтруемости дизельных и печных топлив на холодном фильтре (CFPP-A1) и автоматический анализатор температуры вспышки в закрытом тигле (Пенски-Мартенс) (PMA-A1).

Проведено тестирование промышленных образцов анализаторов на товарных нефтепродуктах. По результатам испытаний установлено соответствие метрологических характеристик требованиям действующих стандартов.

DOI: 10.32758/2071-5951-2019-0-02-43-48

В настоящее время выпущена промышленная партия автоматических анализаторов для определения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) на холодном фильтре дизельных и печных топлив (CFPP-A1) и температуры вспышки в закрытом тигле (ТВЗТ) по Пенски-Мартенсу (PMA-A1). При создании анализаторов учитывали опыт зарубежных производителей высококачественного аналитического оборудования, таких как Anton Paar GmbH, ISL, Orbis BV, Normalab Analis, Herzog, Tanaka Scientific.

Приборы просты в использовании, оснащены сенсорными дисплеями с интуитивно понятным интерфейсом и русскоязычным программным обеспечением, компактны, мобильны, могут эксплуатироваться без специальных опорных поверхностей, подходят для подвижных лабораторий, проводящих испыта-

ния нефтепродуктов непосредственно в пунктах погрузки/выгрузки топлива. Созданные анализаторы по качеству, исполнению, получаемым результатам, возможностям и надёжности не уступают импортным аналогам.

С целью подтверждения качества анализаторы были протестированы в испытательной физико-химической лаборатории горюче-смазочных материалов ФГУП «НИИСУ» на соответствие требованиям стандартов и подтверждение приемлемости полученных результатов по сходимости, воспроизводимости и точности. По результатам тестирования промышленных образцов анализаторов было установлено соответствие геометрических размеров их основных узлов, деталей и средств измерения, а также метрологических характеристик требованиям действующих стандартов.

CFPP-A1 – автоматический анализатор предельной температуры фильтруемости

Анализатор CFPP-A1 позволяет использовать установленные программы для осуществления полностью автоматического определения ПТФ на холодном фильтре в диапазоне температур охлаждающей бани от -80 до +30°C. Инновационная система охлаждения анализатора, не требующая внешнего криостата, встроенная система размораживания пробы по окончании анализа – всё это соответствует новейшим разработкам в области систем охлаждения.

В настоящее время в практике испытательных лабораторий активно используется пять национальных и межгосударственных стандартов для определения предельной температуры фильтруемости [1–5]. Анализатор CFPP-A1 позволяет проводить испытания в соответствии с требованиями каждого из них. Для констатации идентичности измерения ПТФ, реализованной в приборе CFPP-A1 и в нормативных документах [1–5], была установлена геометрическая идентичность узла измерения, полностью соответствующая требованиям указанных стандартов.

Тестирование прибора CFPP-A1 (ООО «Техно») в лаборатории ФГУП «НИИСУ» проводили параллельно с испытаниями на аттестованном анализаторе, используемом как эталонный, – Callisto 100 (Anton Paar GmbH).

В качестве стандартного образца было взято товарное дизельное топливо зимнее класса 5 (ДТ-З-К5) по ГОСТ 32511 (20 параллельных определений для одного образца топлива). Для оценки точности получаемых результатов были проведены испытания государственных стандартных образцов (ГСО) с ат-

тестованным значением ПТФ от минус 10 до минус 20°C и от минус 25 до минус 40°C.

В ходе анализа испытательный сосуд заполняют топливом до метки, соответствующей 45 см³, соединяют с «испытательной головой», оснащённой измерительной пипеткой в сборе с фильтрующей ячейкой и термометром. Проба топлива охлаждается в заданных условиях. Каждое понижение температуры на 1°C (один цикл процедуры) сопровождается втягиванием топлива в пипетку под регулируемым вакуумом 1961 Па (200 мм вод. ст.) через фильтр. Время достижения уровня, соответствующего объёму поступившего в пипетку топлива 20 см³, фиксируется, после чего топливо через фильтр сливаются обратно в нижнюю часть испытательного сосуда.

Продолжительность опорожнения пипетки также фиксируется. Испытание продолжается до тех пор, пока кристаллы парафина, выделяющиеся из раствора по мере его охлаждения и оседающие на фильтре, не замедлят протекание пробы топлива до времени заполнения пипетки более 60 с или полностью не прекратят слив топлива обратно в сосуд. По окончании анализа CFPP-A1 выводит отчёт в пользовательском формате, распечатывает его на принтере и/или передаёт его в лабораторную сеть.

Контроль повторяемости и воспроизводимости осуществляли по итогам испытания дизельного топлива ДТ-З-К5. По полученным в ходе экспериментов значениям были рассчитаны: предел повторяемости (r), диапазон результатов 20-ти измерений (r_k), критический диапазон для 20-ти измерений ($CR_{0,95}(n)$). Все расчёты проводили в соответствии со стандартом [6]. Результаты испытаний товарного дизельного

1. Результаты измерений показателя ПТФ дизельного топлива ДТ-З-К5 на анализаторе CFPP-A1

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X, ^\circ\text{C}$	-31	-31	-31	-31	-30	-30	-31	-31	-30	-31
№ опыта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$X, ^\circ\text{C}$	-31	-31	-31	-31	-30	-30	-31	-31	-30	-31

Примечание. X – результат определения ПТФ в условиях повторяемости

2. Расчёт показателей повторяемости при испытании дизельного топлива ДТ-З-К5 на анализаторе CFPP-A1

$X_{max}, ^\circ\text{C}$	$X_{min}, ^\circ\text{C}$	$X', ^\circ\text{C}$	$r, ^\circ\text{C}$	$r_k, ^\circ\text{C}$	$CR_{0,95}(20), ^\circ\text{C}$
-30	-31	-30,65	1	1	1,79

Примечание. X_{max} , X_{min} , X' – максимальное, минимальное и среднее значение результата определения ПТФ в условиях повторяемости соответственно; r – предел повторяемости; r_k – диапазон результатов 20-ти проведенных измерений; $CR_{0,95}(20)$ – критический диапазон для 20-ти проведенных измерений

3. Результаты измерений показателя ПТФ дизельного топлива ДТ-З-К5 на анализаторе Callisto 100

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X, ^\circ\text{C}$	-33	-34	-34	-33	-33	-33	-34	-34	-34	-33
№ опыта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$X, ^\circ\text{C}$	-33	-33	-34	-33	-34	-33	-33	-34	-33	-33

Примечание. X – результат определения ПТФ в условиях повторяемости

топлива ДТ-3-К5 на анализаторе CFPP-A1 и расчёта показателей повторяемости представлены в табл. 1, 2. Для сравнения в табл. 3 представлены результаты испытаний, проведенные на аттестованном анализаторе Callisto 100 (Anton Paar GmbH).

Диапазон r_k по ПТФ 20-ти испытаний дизельного топлива (см. табл. 2) составляет 1°C, что меньше критического диапазона для 20 испытаний ($CR_{0,95}(20)$), составляющего 1,79°C для наиболее жёстких требований по повторяемости. На основе приведенных данных анализатор CFPP-A1 соответствует требованиям [1–5] по повторяемости.

Главный критерий, позволяющий осуществлять контроль воспроизводимости, – предел воспроизведимости (R), указанный в стандартах [1–5]. Результаты, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о соответствии анализатора CFPP-A1 по показателю «Воспроизводимость» требованиям [1–5].

Контроль точности анализатора CFPP-A1 проведен с использованием государственных стандартных образцов (ГСО). Анализ данных табл. 5 свидетельствует, что фактическое расхождение между результатом испытания ПТФ (X') и аттестованным значением ПТФ образца для контроля (C) не превышает значения критической разности (K – норматив контроля точности).

4. Расчёт показателя воспроизводимости при испытании дизельного топлива ДТ-3-К5 на анализаторах Callisto 100 и CFPP-A1

X'_1 , °C	X'_2 , °C	R_k , °C	R, °C				$CD_{0,95}$, °C			
			[1]	[2]	[3, 5]	[4]	[1]	[2]	[3, 5]	[4]
-30,65	-33,4	2,7	5,73	5,6	5,67	5,67	5,64	5,26	5,41	5,33

Примечание. X'_1 , X'_2 – средние значения результатов определения ПТФ, полученные в условиях воспроизводимости на анализаторах CFPP-A1 и Callisto 100 соответственно; R_k – диапазон результатов 20-ти проведенных определений ПТФ; R – предел воспроизводимости; $CD_{0,95}$ – критическая разность для двух средних арифметических значений определения ПТФ на разных анализаторах

5. Результаты определения ПТФ стандартных образцов на анализаторе CFPP-A1 и расчёта показателей точности

ГСО	C , °C	X' , °C	Результат расчёта точности в соответствии с нормативной документацией							
			[1]				[2]			
			K_k , °C	r , °C	R , °C	K , °C	K_k , °C	r , °C	R , °C	K , °C
8802-2006	-12	-12	0	1	3,81	2,65	0	1,33	3,76	2,57
8803-2006	-32	-33	1	1	5,87	4,12	1	1,88	5,36	3,67
Результат расчёта точности в соответствии с нормативной документацией										
ГСО	C , °C	X' , °C	[3, 5]				[4]			
			K_k , °C	r , °C	R , °C	K , °C	K_k , °C	r , °C	R , °C	K , °C
			8802-2006	-12	-12	0	1,76	3,77	2,52	0
8803-2006	-32	-33	1	1,76	5,81	4,02	1	2	5,81	3,99

Примечание. C – аттестованное значение ПТФ образца; X' – результат определения ПТФ; r – предел повторяемости; R – предел воспроизводимости; K – норматив контроля точности; K_k – фактическое расхождение между результатом определения (X') и аттестованным значением ПТФ образца ГСО

Таким образом, на основании полученных данных установлено, что автоматический анализатор CFPP-A1 для определения температуры фильтруемости соответствует требованиям стандартов ГОСТ 22254-92, EN 116-2013, ГОСТ 33755-2016, ГОСТ Р 54269-2010, ASTM D 6371-17 по показателям повторяемости, воспроизводимости и точности.

PMA-A1 – автоматический анализатор температуры вспышки в закрытом тигле

Анализатор PMA-A1 позволяет проводить испытания нефтепродуктов с различными характеристиками воспламеняемости (дизельное топливо, мазут, вакуумный газойль, биодизельные смеси) полностью в автоматическом режиме. Встроенный датчик атмосферного давления для автоматической коррекции результатов испытания и современное программное обеспечение позволяют значительно сократить время обработки результатов и упростить их интерпретацию. Поддержка газового и электрического поджига позволяет эксплуатировать прибор в различных условиях и при различном обеспечении лабораторий материальными ресурсами. Встроенная система пожаротушения – гарантия безопасности эксплуатации прибора.

Испытания анализатора проводили в лаборатории ФГУП «НИИСУ» на образцах дизельного топлива, минерального масла и ГСО с известными значениями температуры вспышки в закрытом тигле (ТВЗТ). В качестве эталонного анализатора температуры вспышки (Пенски-Мартенс) использовали аппарат ТВЗ-ЛАБ-01. Результаты испытаний на анализаторе РМА-А1 и

расчётов показателей повторяемости приведены в табл. 6–8. Как видно из данных табл. 8, разброс температуры вспышки для 20-ти испытаний дизельного топлива составляет 1,7, что ниже норматива сходимости 2,0 в соответствии со стандартом [8] и 1,8 в соответствии со стандартами [7, 9–11]. Разброс температуры вспышки для 20-ти испытаний минерального

6. Результаты измерений показателя ТВЗТ дизельного топлива на анализаторе РМА-А1

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X, ^\circ\text{C}$	61,6	60,6	61,6	61,7	60,7	61,7	61,7	61,0	61,0	61,0
№ опыта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$X, ^\circ\text{C}$	61,0	61,0	61,1	61,1	60,1	60,1	60,0	61,0	61,0	60,1

7. Результаты измерений показателя ТВЗТ минерального масла на анализаторе РМА-А1

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X, ^\circ\text{C}$	181,9	181,9	181,9	180,9	182,1	180,1	180,1	180,3	180,3	180,3
№ опыта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$X, ^\circ\text{C}$	180,4	180,4	180,4	180,4	180,6	180,6	181,6	180,3	181,3	181,3

8. Расчёт показателей повторяемости результатов измерений ТВЗТ дизельного топлива и масла минерального на анализаторе РМА-А1

Нефтепродукт	$X_{max}, ^\circ\text{C}$	$X_{min}, ^\circ\text{C}$	$X', ^\circ\text{C}$	$r, ^\circ\text{C}$		$r_k, ^\circ\text{C}$	$CR_{0,95}(20), ^\circ\text{C}$	
				[8]	[7, 9–11]		[8]	[7, 9–11]
Дизельное топливо	61,7	60,0	61,0	2	1,8	1,7	3,6	3,2
Минеральное масло	182,1	180,1	180,9	5,0	5,2	2,0	8,9	9,4

Примечание. X' – среднее значение результатов определения ТВЗТ в условиях повторяемости; r – предел повторяемости; r_k – диапазон результатов 20-ти проведенных определений ТВЗТ; $CR_{0,95}(20)$ – критический диапазон для 20-ти проведенных определений ТВЗТ

9. Результаты измерений показателя ТВЗТ дизельного топлива на аппарате ТВЗ-ЛАБ-01

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X, ^\circ\text{C}$	59,0	60,0	60,2	59,8	59,5	59,0	59,6	59,0	59,3	59,8
№	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$X, ^\circ\text{C}$	59,9	59,5	59,4	60,1	60,0	59,8	59,5	59,4	59,8	60,0

10. Результаты измерений показателя ТВЗТ минерального масла на аппарате ТВЗ-ЛАБ-01

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$X, ^\circ\text{C}$	181,3	182,0	183,0	182,0	182,5	182,7	182,5	183,0	182,8	182,2
№ опыта	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$X, ^\circ\text{C}$	181,9	182,0	181,8	182,3	182,5	182,7	182,8	182,9	183,0	182,9

11. Расчёт показателей воспроизводимости результатов при испытании дизельного топлива и минерального масла на автоматическом анализаторе РМА-А1 и ТВЗ-ЛАБ-01

Нефтепродукт	$X'_1, ^\circ\text{C}$	$X'_2, ^\circ\text{C}$	$R_k, ^\circ\text{C}$	$R, ^\circ\text{C}$		$CD_{0,95}, ^\circ\text{C}$	
				[8]	[7, 9–11]	[8]	[7, 9–11]
Дизельное топливо	61,0	59,6	1,4	4,0	3,0	3,5	3,9
Минеральное масло	180,9	182,4	1,5	8	12,9	6,5	11,9

Примечание. X'_1, X'_2 – средние значения определения ТВЗТ на анализаторах РМА-А1 и ТВЗ-ЛАБ-01 соответственно; R_k – диапазон результатов 20-ти проведенных определений ТВЗТ; R – предел воспроизводимости; $CD_{0,95}$ – критическая разность для двух средних арифметических значений определения ТВЗТ на разных анализаторах

12. Результаты измерения ТВЗТ стандартных образцов на анализаторе РМА-А1

ГСО	Паспортное значение ГСО, °C	X_1 , °C	X_2 , °C	Результат расчёта точности в соответствии с нормативной документацией					
				[8]			[7, 9–11]		
				X' , °C	K_k , °C	K , °C	X' , °C	K_k , °C	K , °C
9830–2011	99	102,3	102,3	102	3	3	102,5	3,5	5
9831–2011	220	220,3	226,3	223	3	5	223,5	3,5	11

Примечание. X_1 , X_2 – результаты определения ТВЗТ № 1 и № 2 соответственно; X' – средний результат определения ТВЗТ; K , °C – норматив контроля точности; K_k – фактическое расхождение между заданным и найденным значениями определяемого показателя при контроле точности результатов определения ТВЗТ

масла составляет 2,0, что ниже норматива сходимости 5,0 в соответствии со стандартом [8] и 5,2 в соответствии со стандартами [7, 9–11].

Результаты определения ТВЗТ на аттестованном аппарате ТВЗ-ЛАБ-01 и расчёт показателей воспроизводимости с анализатором РМА-А1 приведены в табл. 9–11. Как видно из данных табл. 11, фактическое расхождение воспроизводимости (R_k) для результатов испытаний топлива дизельного составляет 1,4°C, что меньше $CD_{0,95}$, которое составляет 3,5°C в соответствии с [8] и 3,9°C в соответствии с [7, 9–11]. Фактическое расхождение воспроизводимости (R_k) для результатов испытаний минерального масла составляет 1,5°C, что меньше $CD_{0,95}$, которое составляет 6,5°C в соответствии с [8] и 11,9°C в соответствии с [7, 9–11].

Результаты контроля точности анализатора РМА-А1 с использованием ГСО с аттестованным значением температур вспышки от 95 до 120°C и от 220 до 240°C представлены в табл. 12. Анализ табличных данных свидетельствует, что точность анализатора РМА-А1 соответствует требованиям [7–11].

Таким образом, на основании полученных данных установлено, что автоматический анализатор РМА-А1 для определения температуры вспышки в закрытом тигле соответствует требованиям стандартов ASTM D 93-18, ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008, ГОСТ 6356-75, ГОСТ Р 54279–2010, ГОСТ ISO 2719-2013 по показателям повторяемости, воспроизводимости и точности.

Высокая стабильность работы, репрезентативные показания и простота эксплуатации позволяют сделать вывод о том, что предлагаемые отечественные анализаторы предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре дизельных и печных топлив CFPP-A1 и температуры вспышки в закрытом тигле (Пенски-Мартенс) РМА-А1 способны обеспечить выполнение анализов нефтепродуктов в строгом соответствии с нормативной документацией на уровне с лучшими приборами зарубежных компаний.

Список литературы

1. ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.
2. EN 116:2015. Diesel and domestic heating fuels - Determination of cold filter plugging point.
3. ГОСТ 33755-2016. Топливо дизельное и печное топливо. Определение предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.
4. ГОСТ Р 54269-2010. Топлива. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.
5. ASTM D6371-17a. Standard test method for cold filter plugging point of diesel and heating fuels.
6. ГОСТ 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
7. ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса.
8. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле.
9. ГОСТ Р 54279-2010. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в аппарате Пенски-Мартенса с закрытым тиглем.
10. ГОСТ ISO 2719-2013. Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в закрытом тигле Пенски-Мартенса.
11. ASTM D 93-16a. Standard test methods for flash point by Pensky-Martens closed cup tester.

Dunaev S.V., Popov V.P., Lesin A.V.

(TIPS of the A.V. Topchiev RAS, Moscow)

Shestakova T.V., Baykauskas R.A., Kudimov S.A., Kugay M.A.,
Romanov A.A.

(ООО "Techno", Moscow)

New domestic automatic CFP analyser and flash point analyser (Pensky-Martens)

Keywords: automatic analyzer, petroleum, petroleum products, cold filter plugging point, gasoil, heating oil, flash point (Pensky-Martens).

Abstract

The Techno company developed an automatic analyzer to determine the fractional composition (DIST-A1) 2 years ago. DIST-A1 is a great success in the market of the Russian Federation. At the moment, another 2 devices for determining the quality of petroleum products have been developed and tested - an automatic analyzer of the limiting temperature of filterability (PTF) and an automatic analyzer of flash temperature in a closed crucible (Pensky-Martens). We created analyzers using the experience of foreign manufacturers such as Anton Paar GmbH, ISL, PAC, Orbis BV, Normalab Analis, Herzog, Tanaka Scientific.

On the territory of the Russian Federation, the ambient air temperature is in the range from (-64.4 to +45.2)°C. The fuel must operate at these temperatures – pump through the filter at low temperatures and comply with safety requirements (flash point) at high temperatures. The limiting filterability temperature is the main indicator of fuel properties at low temperatures. Its definition is long and laborious, so process automation is very important. The flash point in a closed crucible is the main indicator, together with the indicator of the fractional composition of petroleum products (at atmospheric pressure) in determining the safety of fuel

use. Its automatic detection significantly reduces time and increases the accuracy of the analysis. Therefore, domestic base improvement of testing equipment is very important for simplification and automation of tests. It is particularly important that domestic analyzers are not only highly competitive with foreign counterparts in terms of metrological characteristics, but also exceed them for a number of factors. The paper contains test results of the new Russian automatic analyzer CFP-A1, PMA-A1 using commercial oil products and certified reference materials as well as metrological characteristics of the analyzer that were received from tests in comparison with the requirements of effective normative documents by the test method.

References

1. GOST 22254-92. Diesel fuel. Method for determining the limiting temperature of filterability on a cold filter.
2. EN 116: 2015. Diesel and domestic heating fuels. Determination of cold filter plugging point.
3. GOST 33755-2016. Fuel diesel and heating oil. Determination of the limiting temperature of filterability on a cold filter.
4. GOST R 54269-2010. Fuel. Method for determining the limiting temperature of filterability on a cold filter.
5. ASTM D6371-17a. Standard test method for cold point clogging diesel and heating fuels.
6. GOST 5725-6-2002. Accuracy (accuracy and precision) of measurement methods and results.
7. GOST R EN ISO 2719-2008. Oil products. Methods for determining the flash point in a closed crucible.
8. GOST 6356-75. Oil products. Methods for determining the flash point in a closed crucible.
9. GOST R 54279-2010. Oil products. Methods for determining the flash point in a closed crucible.
10. GOST ISO 2719-2013. Oil products. Methods for determining the flash point in a closed crucible.
11. ASTM D 93-16a. Standard test methods for flash point with a Pensky-Martens closed-glass tester.

ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ !

**Редакция журнала «Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний»
продолжает подписку на 2019 год.**

Стоймость полугодовой подписки (6 номеров) – 11400 рублей,
годовой (12 номеров) – 22800 рублей.

Тел./факс (495) 361-0841

Тел. моб.: 8 (903) 108-9031 – Полякова Светлана Романовна

E-mail: tehinform_buh1@rambler.ru