

значения — смазочные (в частности, моторные), электроизоляционные (например, трансформаторное) и др.

Не испарившийся — «тяжелый» — остаток после атмосферной и вакуумной разгонки для разных нефтей составляет от 20 до 80 % массы исходной нефти. Чтобы получить дополнительное количество дистиллятов, остаток подвергают переработке нагреванием до температуры термического разложения, иногда с применением катализаторов. Этот процесс называется *крекингом*. Суть его состоит в расщеплении больших молекул на молекулы меньших размеров. Спектр получающихся размеров таков, что при охлаждении продуктов крекинга конденсируются дистилляты примерно тех же фракций, что и при атмосферной разгонке, а наиболее низкомолекулярные продукты остаются в газообразном состоянии (крекинговый газ).

В процессе крекинга наряду с расщеплением молекул нефтяных остатков протекают и процессы противоположного направления — полимеризация «осколков» и уплотнение асфальтосмолистых веществ, что ведет к образованию новых высокомолекулярных веществ, у которых размеры молекул могут значительно превосходить исходные.

Пиролиз в нефтепереработке — это процесс термического разложения дистиллятных фракций, протекающий без доступа окислителя и проводимый в целях улучшения характеристик получаемых моторных топлив.

Жидкое энергетическое (котельное) топливо — *топочные мазуты* — производят на НПЗ смешением различных тяжелых остатков: гудрона, остатка от вакуумной разгонки, крекингового остатка (см. рис. 3.1), к которым иногда для поддержания заданных свойств и характеристик добавляют дистиллятные фракции.

Соотношения составных частей, из которых готовят мазут, подбирают таким образом, чтобы выполнить требования ГОСТ, установленные для определенной марки мазута.

3.2. Топочные мазуты

Химический состав. В мазуты переходят наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, в том числе углеводороды и асфальтосмолистые вещества. В мазутах присутствуют также соединения, которых не было в исходной нефти. К таким соединениям относятся непредельные углеводороды и их производные, в частности продукты полимеризации и конденсации асфальтенов — карбены и карбоиды. Карбены в мазуте находятся в твердом виде и характеризуются повышенным содержанием кислорода. Карбены еще более, чем асфальтены, склонны к коагуляции. Внешне от асфальтенов карбены

отличаются лишь более темной окраской. Карбоиды подобно карбенам также содержатся в мазуте в твердом состоянии. Плотность карбоидов значительно выше плотности мазута или крекинг-остатка.

Исследованные образцы карбоидов имели плотность $\rho_4^{20} = 1,228 \text{ г/см}^3$; зольность $A^d = 7,24 \%$; выход летучих $V^d = 15,3 \%$; элементный состав (в долях на сухую массу), %: С 87,52; Н 4,84; S 1,17; N 0,57. Присутствие карбоидов увеличивает нестабильность мазутов и особенно крекинг-остатков.

Нестабильность проявляется в мазутопроводах и особенно в мазутохранилищах как способность мазута постепенно образовывать на стенках смолистые и коксообразные отложения, трудно поддающиеся удалению. Свой вклад в нестабильность мазута вносит коагуляция асфальтосмолистых веществ, обусловленная тем, что мазут перекачивают и хранят на ТЭС в подогретом состоянии.

В мазут переходит из нефти некоторая часть содержащейся в ней воды вместе с растворенными в ней солями, в основном щелочных металлов. Общее количество воды в мазуте на ТЭС может быть намного больше, чем в нефти (до 4—7 %), из-за обводнения мазута при подогреве его «острым» паром перед выгрузкой из железнодорожных цистерн.

Из нефти в мазут переходит также основная масса металлоорганических и сераорганических соединений. Наблюдается закономерность: чем выше сернистость мазута, тем больше содержание в нем ванадия.

Некоторое, обычно небольшое, количество серы может содержаться в мазуте в свободном состоянии (элементарная S) и в виде растворенного сероводорода. Эти компоненты коррозионно-агрессивны по отношению к цветным металлам и сплавам, а сероводород — также и к черным металлам.

По общему содержанию серы мазуты подразделяют на *малосернистые* ($S^r \leq 0,5 \%$), *сернистые* ($0,5 < S^r < 2 \%$) и *многосернистые* ($2 \leq S^r \leq 3,5 \%$).

Содержание в мазутах остальных химических элементов колеблется в расчете на рабочую массу в относительно узких пределах:

$$C^r = 86\text{—}89 \%; \quad H^r = 9,6\text{—}12,2 \%; \quad O^r + N^r = 0,5\text{—}1,7 \%$$

Основные характеристики. *Теплота сгорания* обезвоженного мазута колеблется в пределах от 39 до 41,5 МДж/кг и зависит от его состава — соотношения главных горючих элементов С и Н, а также от содержания S, O и N, являющихся своего рода внутренним балластом мазута. Присутствие в составе мазута нефтяных смол и асфальтенов, характеризующихся пониженным соотношением Н/С и высо-

ким содержанием серы и кислорода, снижает теплоту сгорания мазута. Вследствие этого теплота сгорания высоковязких крекинг-остатков и тяжелого мазута, содержащих повышенное количество смол и асфальтенов, ниже теплоты сгорания прямогонного легкого мазута. О методах определения теплоты сгорания жидкого топлива см. § 8.4.

Вязкость характеризует силу внутреннего трения P , действующую между параллельными слоями жидкости при ее движении. Эта сила зависит от скорости движения одного слоя по отношению к другому, а также от размера частиц, из которых состоит жидкость. В жидком топливе такими частицами являются отдельные молекулы и агрегаты из групп молекул.

Вязкость различных жидкостей чаще всего характеризуют значениями *динамической* η и *кинематической* ν вязкости. Между силой F и вязкостью существует прямая пропорциональность. Для η она наглядно видна из основного закона течения жидкости — закона Ньютона:

$$F = \eta \Delta u / \Delta x, \quad (3.1)$$

где Δu — разность скоростей двух параллельно движущихся слоев жидкости, м/с; Δx — расстояние между этими слоями, м; F — сила трения, возникающая между соседними слоями при различии их скоростей и отнесенная к единице площади этих слоев, Н/м².

Из (3.1) следует, что единицей динамической вязкости в системе СИ является Н·с/м² или, что то же, Па·с.

Кинематическая вязкость ν , м²/с, связана с η соотношением $\nu = \eta/\rho$, где ρ — плотность жидкости, кг/м³.

Значение ν используется, например, при расчете числа Рейнольдса $Re = ud/\nu$, где u — скорость течения жидкости, м/с; d — характерный поперечный размер (например, диаметр трубы, по которой течет жидкость), м.

По значению Re судят о режиме течения жидкости и рассчитывают потерю напора потока, обусловленную внутренним трением.

В практике работы с нефтепродуктами чаще всего используют специфический показатель — *условную вязкость* E , выражаемую в градусах условной вязкости (°ВУ).

Для расчета кинематической вязкости по условной применяют следующие приближенные формулы:

$$\nu = 10^{-2} (7,2E - 6, 25/E) \quad \text{при } E \leq 10 \text{ }^\circ\text{ВУ}; \quad (3.2)$$

$$\nu = 7,41 \cdot 10^{-2} E \quad \text{при } E > 10 \text{ }^\circ\text{ВУ}. \quad (3.3)$$

Основными факторами, влияющими на вязкость мазута, являются его компонентный состав и температура. С повышением темпера-

туры вязкость резко падает. Для описания температурной зависимости можно использовать эмпирическое уравнение Вальтера

$$(\nu \cdot 10^{-6} + 0,8)T^m = K, \quad (3.4)$$

где T — абсолютная температура мазута, К; m и K — параметры, зависящие от состава мазута и определяемые по опытным данным.

Наиболее сильно температурный фактор влияет на вязкость мазутов при относительно невысоких температурах: повышение температуры с 40 до 60 °С уменьшает условную вязкость примерно в 4 раза, тогда как повышение температуры от 100 до 120 °С снижает вязкость уже менее чем в 2 раза. В области невысоких температур существуют очень большие различия в вязкости разных марок мазута — в 30 раз и более; с повышением температуры эти различия уменьшаются и при 100 °С становятся максимум 5-6-кратными.

Температура застывания — характеристика мазута, которая подобно вязкости связана с его молекулярным составом. Мазут, являясь многокомпонентной смесью, не имеет одной определенной температуры перехода в твердое состояние. По мере охлаждения он постепенно загустевает из-за снижения подвижности коллоидных частиц и кристаллизации высокомолекулярных углеводородов. Температурой застывания считают такую температуру, при которой мазут полностью теряет текучесть. Этот показатель имеет условный характер, так как его числовое значение зависит от способа определения.

Температура застывания увеличивается с ростом содержания в мазуте асфальтосмолистых веществ и высокомолекулярных углеводородов, поэтому она повышенная у мазутов, получаемых при переработке высокопарафинистых нефтей. Высокомолекулярные парафины придают мазуту повышенную вязкость. В результате наблюдается закономерность: более вязкие мазуты, как правило, имеют и более высокие температуры застывания.

Температуры вспышки и воспламенения — показатели, характеризующие пожароопасность жидкого топлива.

Температурой вспышки (или нижним пределом взрываемости) называют температуру топлива, при достижении которой из него выделяется столько паров, что смесь их с воздухом вспыхивает (взрывается) при поднесении к ней пламени. После вспышки горение сразу же прекращается.

Если повышать температуру жидкого топлива выше температуры вспышки, будет увеличиваться концентрация паров в воздухе; происходящая при поднесении пламени вспышка будет давать все большее тепловыделение. Теплота способствует усилению парообразования, т.е. ускоренному притоку горючих паров в зону горения, от этого процесс горения становится непрерывным.

Температуру, начиная с которой горение паров после поднесения пламени продолжается не менее 5 с, называют *температурой воспламенения* (или верхним пределом температуры вспышки).

Чем ниже температура вспышки, тем больше пожароопасность топлива. Значение температуры вспышки топлива зависит от количества и молекулярного состава наиболее легких фракций, содержащихся в нем. Эти фракции первыми испаряются при нагревании топлива, именно они создают взрывоопасные концентрации паров в воздухе. Для мазутов значения температуры вспышки варьируют в широких пределах (60—240 °С). Температура воспламенения для большинства видов жидкого топлива превышает температуру вспышки на 60—70 °С.

От температуры воспламенения следует отличать *температуру самовоспламенения*, при которой горение паров жидкого топлива начинается самопроизвольно, без поднесения пламени. Для мазутов она находится в пределах 500—600 °С и снижается в присутствии катализаторов, а также при обогащении воздуха кислородом.

Теплофизические свойства. Теплоемкость топочных мазутов в интервале от 0 до 400 °С можно определить по формуле Крего:

$$c_t = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (1687 + 3,39t),$$

где ρ_{15}^{15} — относительная плотность мазута.

Эта формула применима также для определения c_t нефтяных остатков.

Теплопроводность мазутов при стандартных условиях (атмосферном давлении и температуре 20 °С) в зависимости от их плотности находится в пределах 0,16—0,12 Вт/(м·К). С ростом температуры теплопроводность нефтепродуктов снижается по линейному закону. При этом теплопроводность высоковязких крекинг-остатков выше теплопроводности мазутов прямой гонки и маловязких крекинг-остатков. В диапазоне температуры от 20 до 135 °С эта зависимость описывается формулой

$$\lambda_t^k = \lambda_{20}^k - \alpha(t - 20),$$

где λ_t^k — теплопроводность крекинг-остатков при температуре t ;

$\lambda_{20}^k = 0,158$ Вт/(м·К) — теплопроводность крекинг-остатков при 20 °С; $\alpha = 0,21 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К²) — температурный коэффициент теплопроводности крекинг-остатков; t — температура, °С.

Для высоковязких нефтепродуктов коэффициент α переменный.

Теплопроводность водомазутных эмульсий при содержании в них до 40 % воды можно рассчитать по формуле

$$\lambda_3 = \lambda_M \frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_M}{\lambda_B} K\right) V_B}{1 + (K - 1) V_B}, \quad (3.5)$$

где λ_3 , λ_M , λ_B — соответственно значения теплопроводности эмульсии, мазута и воды, Вт/(м·К); V_B — объемная доля воды в эмульсии; K — коэффициент, определяемый по формуле

$$K = \frac{3\lambda_M}{2\lambda_M + \lambda_B}.$$

Теплопроводность водомазутных эмульсий мало зависит от температуры при содержании в них менее 40 % воды.

Существует определенная корреляция между теплопроводностью, плотностью и удельной теплоемкостью при постоянном давлении, на основании которой Геллером получена следующая обобщающая зависимость:

$$\lambda_t = 8,6 \cdot 10^{-9} c_p \rho_t^{4/3} - 0,012. \quad (3.6)$$

При расчетах λ_t тяжелых нефтепродуктов по формуле (3.6) средняя погрешность составляет 3,0 %, а максимальная — 7,0 %.

Марки мазутов. Нефтяные мазуты подразделяются на несколько марок, различающихся в первую очередь вязкостью. В обозначение марки входит число, показывающее кинематическую или условную вязкость мазута при регламентируемой стандартом температуре (50 или 80 °С).

Наименее вязкими являются флотские мазуты типов Ф5 и Ф12, предназначенные для использования в судовых котлах.

Топливом для тепловых электростанций служат в основном топочные мазуты марки 100 и реже марки 40. Мазут марки 40 обычно сжигается в промышленной энергетике. Основные технические требования к мазутам этих марок приведены в табл. 3.1.

Как видно из обозначений марок, предельно допустимая вязкость при температуре 50 °С должна составлять 40 °ВУ для марки 40 и 100 °ВУ для марки 100, однако экспериментально определять такие большие значения трудно (см. § 3.4), поэтому приходится повышать температуру, чтобы вязкость уменьшилась. ГОСТ 10585-99*, из которого взяты данные табл. 3.1, предусматривает проведение испытаний вязкости при 80 °С.

Таблица 3.1
 Нормы качества топочных мазутов (ГОСТ 10585-99*)¹

Показатель	Марка мазута	
	40	100
Вязкость условная при температуре 80 °С, °ВУ, не более	8	16
Зольность, %, не более	0,12	0,14
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,80	1,5
Массовая доля воды, %, не более	1,5	1,5
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	90	110
Температура застывания, °С, не выше:		
мазута из малопарафинистой нефти	10	25
мазута из высокопарафинистой нефти	25	42
Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более	0,965	1,015

Примечание. Звездочка в обозначении стандарта означает, что в него вносились изменения.

Вследствие малого содержания минеральных примесей мазуты имеют очень небольшую зольность: 0,12—0,14 %. Однако даже при таком малом выходе зола может серьезно осложнять работу мазутных котлов.

Нормы качества мазутов ограничивают допустимое содержание в них механических примесей — частиц, способных перекрывать тонкие каналы мазутных форсунок, т.е. препятствовать нормальной работе горелок котла. Примеси могут также отлагаться в мазутопроводах и мазутохранилищах.

Влажность мазутов, доставляемых на электростанцию, не должна превышать 1,5 %. Однако следует учитывать возможность значительного увеличения влажности в процессе разгрузки мазутных цистерн.

По температуре застывания для каждой марки мазута установлено два уровня максимально допустимых значений. Верхний уровень относится к мазутам, получаемым из нефтей с высоким содержанием парафинов. В этом случае температура застывания может достигать 25 и 42 °С (для марок соответственно 40 и 100), т.е. при комнатной и даже несколько более высокой температуре высокопарафинистые мазуты не имеют характерных свойств текучести. Для мазутов с невысоким содержанием парафинов допустимый предел температуры застывания составляет 10 °С.

Как видно из табл. 3.1, в нормах качества мазутов разных марок не указана однозначно такая важная их характеристика, как сернистость. Мазуты марок 40 и 100 по содержанию серы могут относиться к любой из трех рассмотренных в начале настоящего параграфа

категорий. Поэтому указание марки следует сопровождать указанием категории сернистости мазута: малосернистый, сернистый, многосернистый.

3.3. Транспортирование мазутов, их хранение и подготовка к сжиганию

Доставка на ТЭС и разгрузка. Из-за способности мазутов застывать при температуре окружающей среды приходится перекачивать их по трубопроводам только в нагретом состоянии, а следовательно, лишь на небольшие расстояния (в пределах территории ТЭС или от близко расположенного НПЗ).

На электростанцию мазут, как правило, доставляют железнодорожным транспортом, в цистернах большой вместимости. Мазут сливают из цистерн самотеком после предварительного подогрева, который нужен не только для того, чтобы температура топлива была выше температуры застывания, но и для снижения вязкости, чтобы сократить продолжительность разгрузки.

Для нагревания мазута в цистернах применяют различные способы: обогрев цистерн снаружи в специальных камерах — «тепляках», прокачку через цистерны предварительно нагретого (в специальных теплообменниках) мазута, подачу водяного пара в глубь слоя мазута. Последний способ, который называют нагреванием «острым» или «открытым» паром, обеспечивает наибольшую скорость прогрева мазута, т.е. минимальное время простоя цистерн на разгрузке. Но он имеет и существенные недостатки. Конденсат пара смешивается с мазутом и в некоторых случаях плохо поддается отделению, т.е. мазут приобретает повышенную влажность. Вода, отделившаяся от мазута, сильно загрязнена и требует обязательной очистки.

Из цистерн мазут сливается в обогреваемый лоток, по которому поступает в приемную емкость, откуда насосами откачивается в резервуары мазутохранилища, где постоянно поддерживается повышенная температура для сохранения текучести мазута. Подогревают его обычно в циркуляционной системе: насосом непрерывно откачивают мазут из резервуара, прогоняют его через трубчатый теплообменник и возвращают обратно в резервуар.

По условиям пожарной безопасности температура подогрева мазута в открытых (негерметизированных) емкостях и при сливе из цистерн не должна превышать $t_{\text{доп}} = t_{\text{всп}} - 10 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Мазут подают из хранилища в котельную насосами по магистральным трубопроводам, снабженным паровыми «спутниками» — параллельно проложенными трубами, в которые поступает пар. Мазутопровод и трубу-спутник покрывают общей теплоизоляцией. Перед поступлением мазута в магистральный мазутопровод он прохо-