

УДК: 620.197.3

СТАТИЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ РІДКИХ ВУГЛЕВОДНІВ І ЗАХОДИ ДЛЯ ЗАПОБІГАННЯ ЦЬОГО ПРОЦЕСУ

А.О. СПАСЬКА

Національний авіаційний університет, м. Київ

Досліджено вплив скляних порожнистих сферичних мікрокульок на природне випаровування з поверхні дзеркала індивідуальних вуглеводневих рідин та їх сумішей. Виявлено, що мікрокульки підвищують випаровування індивідуальних вуглеводнів C₆-C₁₀.

Ключові слова: *випаровування вуглеводневих рідин, зберігання нафтопродуктів, поверхнево-активні речовини, скляні сферичні мікрокульки.*

Вступ. Значну екологічну небезпеку у світі становлять викиди пари нафтопродуктів при їх зберіганні, що потрапляють до атмосфери від «малих» та «великих» дихань резервуарів. Сьогодні експлуатується понад 40 тис. вертикальних і горизонтальних циліндричних резервуарів ємкістю від 100 до 50000 м³ і практично кожен з них є об'єктом підвищеної небезпеки для людей та довкілля, оскільки за статичними даними 90 % резервуарних парків перевищують нормативний термін експлуатації в Україні [1].

За результатами аналізу аварійності встановлено, що найбільш небезпечним сценарієм розвитку аварійної ситуації (12,3 % від кількості аварій у резервуарах) є вибух резервуару з відривом даху та з наступним горінням нафтопродукту з вільної поверхні. Втрати від аварій у резервуарних парках складає: 6,6 млн грн./рік [2]. Отже досконалість зберігання пального є однією з важливих проблем. Для її вирішення потрібне систематичне вивчення та наукове дослідження процесу випаровування вуглеводневих рідин, що дасть

можливість не тільки зберегти паливо, а й запобігти створенню вибухонебезпечних концентрацій, які можуть призвести до пожежі [3].

Переважна частина нафтопродуктів є багатоконпонентною складною сумішшю вуглеводнів та гетеросполук, що мають різні температури кипіння. Найлегші нафтопродукти – це автомобільні (початок кипіння – 35-40 °С) та авіаційні бензини (початок кипіння – вище 40 °С). Тому якість бензинів авіаційні бензини (початок кипіння – вище 40 °С). Тому якість бензинів погіршується, в основному, внаслідок випаровування легкокиплячих вуглеводнів C_5-C_7 . Оскільки насичені парафінові та ароматичні вуглеводні є основними компонентами вуглеводневих нафтових палив, то в результаті випаровування легких фракцій вуглеводневих рідин зменшується тиск насиченої пари і, відповідно, підвищується температура початку кипіння ($t_{п.к.}$). Випаровування, насамперед найлегших фракцій з найменшою $t_{п.к.}$, призводить до підвищення температури кінця кипіння та збільшення густини через обважніння фракційного складу.

Для запобігання випаровуванню легких фракцій нафтопродуктів використовують ряд захисних емульсій різного складу [4-6], зокрема: (в % мас.) паливо ТС-1 – 56; вода – 21,6; етиленгліколь – 1,2; желатин сухий – 0,3, що зменшує втрати нафти від випаровування в середньому на 80 %. Такий захист є недостатнім, оскільки має малу механічну міцність, низький коефіцієнт антистатичності, пожежобезпечності, а також короткий термін служби.

Відомо, що для покращення фізичних характеристик таких покриттів до їх складу додають носії. Так, в роботі [7] захист вуглеводнів від випаровування здійснювали шляхом нанесення фторвмісних поверхнево-активних речовин (ФПАР) з носієм - розпушеними хлібними зернами (рис, пшениці, кукурудзи). Таке покриття використовували за температури 11°С і лише протягом 14 діб.

Стійкість таких систем значною мірою залежить від правильного підбору компонентів, їх концентрацій та носія. Носій повинен бути хімічно інертним та механічно міцним, а система, до складу якої він входить, стабільною до вуглеводневих рідин і повністю непроникною для рідин та газів, а також мати

низький коефіцієнт теплопровідності, стійкість до утворення тріщин, мати задовільну адгезію, низьку собівартість. Густина захисного покриття повинна не перевищувати густину нафтопродукту, тобто бути нижчою від $0,6 \text{ г/см}^3$. Ця умова є обов'язковою для застосування плаваючого покриття на поверхні нафтопродукту.

Промисловістю виробляються і знаходять сьогодні все більше застосування скляні мікрокульки, як компоненти і наповнювачі (для світловідбивних дорожніх розміток, при виробництві виробів з литєвих пластмас, каучукових, епоксидних, пінопластових, поліуретанових, поліолефінових, еластомерних, цементних композицій тощо) [8].

Застосування мікрокульок зумовлене такими їх властивостями як здатність підвищувати довговічність та збільшувати міцність, можливістю створення високоміцних виробів з відмінними бар'єрними властивостями та стійкими до навколишнього середовища, корозії і хімікатів [9]. Мікрокульки також здатні забезпечувати відмінну плавучість надлегких технологічних систем (НТС) і їх високі структурно-механічні властивості та підвищувати надійність захисного бар'єру від дифузії пари вуглеводневих рідин під час їх зберігання [10, 11].

Завданням роботи є перевірка індивідуальних захисних властивостей покриття на основі скляних мікрокульок.

Матеріали та методи досліджень. В роботі використано промислові неапретовані та апретовані мікрокульки розміром 25 мк з насипною густиною $0,30 \text{ г/см}^3$.

Неапретовані мікрокульки є білими, тонкостінними сферами, які виготовляють із натрійборосилікатного скла у ВАТ «Новгородський завод скловолокна» (Росія) за ТУ 6-48-108-94 типу МС група А₁ з густиною 240 г/см^3 і міцністю на гідростатичне стискання 8 МПа,

Апретовані (0,3 %) сумішшю гама- і бетааміноізопропілтриетоксисилану (продукт АГМ-9; ТУ 6-02-724-77) типу МС-А₉ група А₁ з міцністю на гідростатичне стискання 8 МПа, а також – МС-А₉ група А₁ (ТУ5951-028-

00204990-2006) густиною 240 г/см^3 і міцністю на гідростатичне стискання 8 МПа.

Експеримент проводився таким чином: одночасно досліджувалось випаровування, розміщених у термостаті циліндричних ємностей об'ємом у 100 мл за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ модельних зразків летких індивідуальних вуглеводневих рідин $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ (складові бензинів) з відкритої поверхні у 20 см^2 та при нанесенні мікрокульок на таку ж поверхню моношаром та шаром, що перевищував площу поверхні вуглеводнів вдвічі або втриє. Дослідження проводились за ідентичних умов протягом 5 год при зважуванні зразків через кожні 10 хв.

Результати та їх обговорення. Використовуючи високу плавучість самих мікрокульок, перш за все, було оцінено захисну здатність при нанесенні їх різної кількості на модельну поверхню – рідких індивідуальних вуглеводнів, що є легкокиплячими складовими пального. з найбільшою здатністю до випаровування і найбільш складними у зберіганні.

Отримані результати, кінетику випаровування гексану і гептану з вільної поверхні та вкритої мікрокульками, продемонстровано на рис.1.

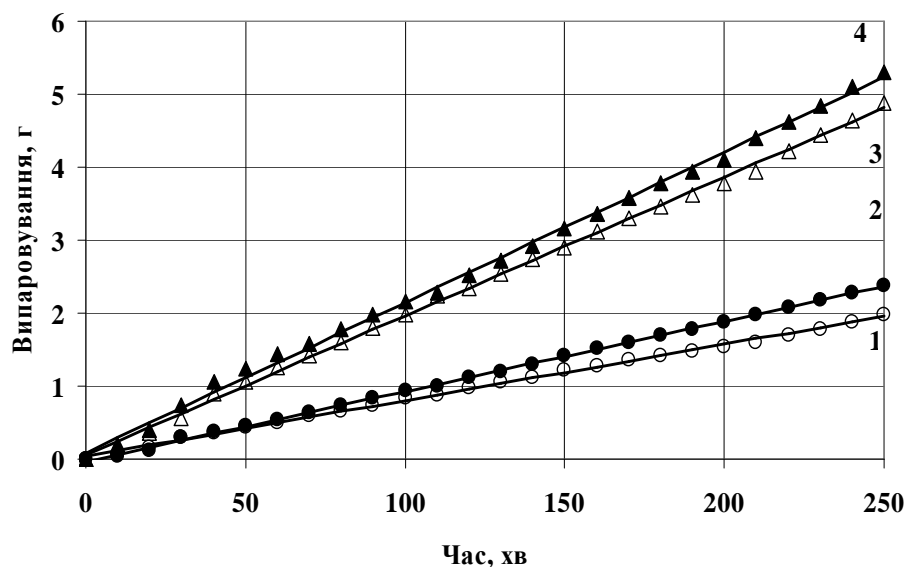


Рис. 1. Кінетика випаровування гексану (1) і гептану (3) без покриття та за суцільного трьохшарового покриття поверхні випаровування мікрокульками, (2) і (4).

Як видно з рисунка, нанесення мікрокульок на поверхню гексану та гептану підвищує випаровування порівняно з незахищеною поверхнею вуглеводнів (прямі 2 та 4, відповідно).

Крім того із збільшенням шару мікрокульок, швидкість випаровування зростала, що обумовлено, скоріш за все, тепловим рухом мікрокульок, їх обертанням і збільшенням площі поверхні випаровування.

Для дослідження ізолюючої здатності суцільного шару мікрокульок на площу дзеркала поверхні вуглеводневих рідин нашаровували різну кількість мікрокульок (рис.2): від частково вкритої поверхні у 15% (пряма 2), у 60% (пряма 3) до моношару та 100% (пряма 4) та двох- 200% і трьохразового 300% перевищення мікрокульками площі дзеркала поверхні випаровування (прямі 5 та 6, відповідно).

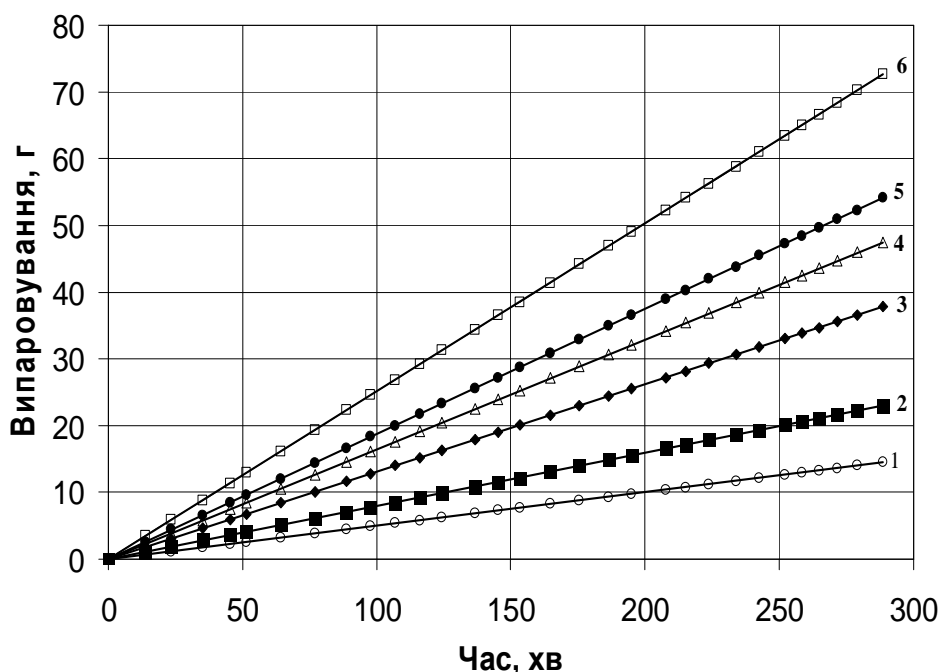


Рис. 2. Кінетика випаровування гексану без покриття (1) та за нашарування неапретованих мікрокульок, % від площі поверхні випаровування: 15 - 2, 60 - 3, 100 - 4, 200 - 5, 300 – 6

Після завершення формування суцільного монодисперсного шару 2-х чи 3-х разового перевищення моношару мікрокульок, відносно дзеркала поверхні вуглеводневої рідини (прямі 5-6), випаровування продовжувала збільшуватися.

Спостерігали, що у процесі випаровування гексану, частина кульок зависала на стінках ємності. Тобто завдяки адгезії на бокових поверхнях по усьому периметру формувався суцільний шар, який збільшував площу поверхні, а відтак через капілярні взаємодії і випаровування. Аналогічні закономірності спостерігалися також для інших гомологів насичених вуглеводнів, таких як октан, нонан, декан (рис.3.).

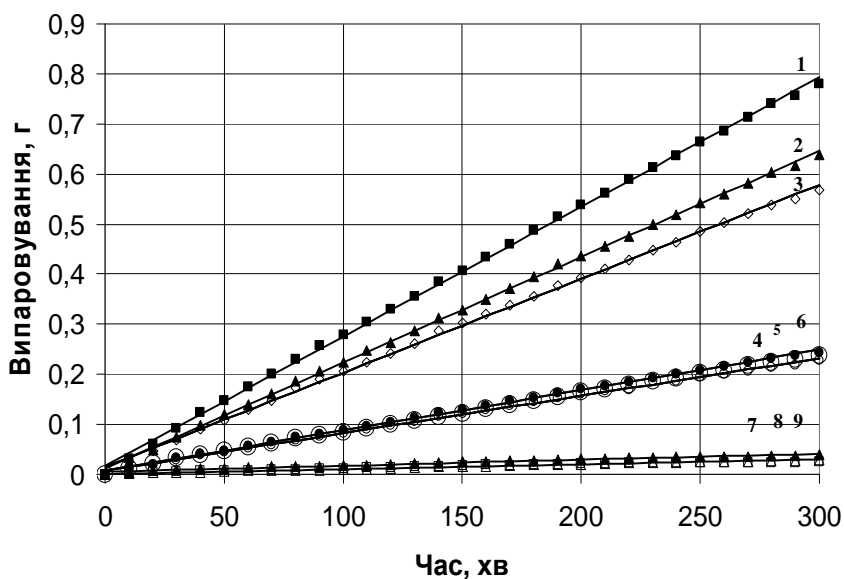


Рис. 3. Часова залежність випаровування без покриття октану (3), нонану (6), декану (9) та з нашаруванням неапретованих мікрокульок, % від площі поверхні випаровування, вкритої на 30% для октану – 2, нонану – 5, декану – 8 та на 200 %, криві 1, 4, 7 – відповідно.

З рис. 3 видно, що для октану (2), нонану (5), декану (8), площа поверхні яких була частково вкрита неапретованими мікрокульками, випаровування також збільшувалась і стрімко зростала у випадку 2-х разового перевищення моношару мікрокульок відносно дзеркала поверхні рідких вуглеводнів (прямі 1,4,7).

При нашаруванні за тих самих умов у тій же кількості мікрокульок, апретованих гідрофобною сумішшю амінопропілтриетоксисилану на поверхню вуглеводнів гомологічного ряду, випаровування зростала.

На відміну від чистих вуглеводнів, у випадку бензину (рис.4) випаровування зменшувалась після часткового (крива 2), суцільного моношару (крива 4) та двохразового перевищення моношару мікрокульок відносно дзеркала поверхні вуглеводневої рідини (криві 5-6).

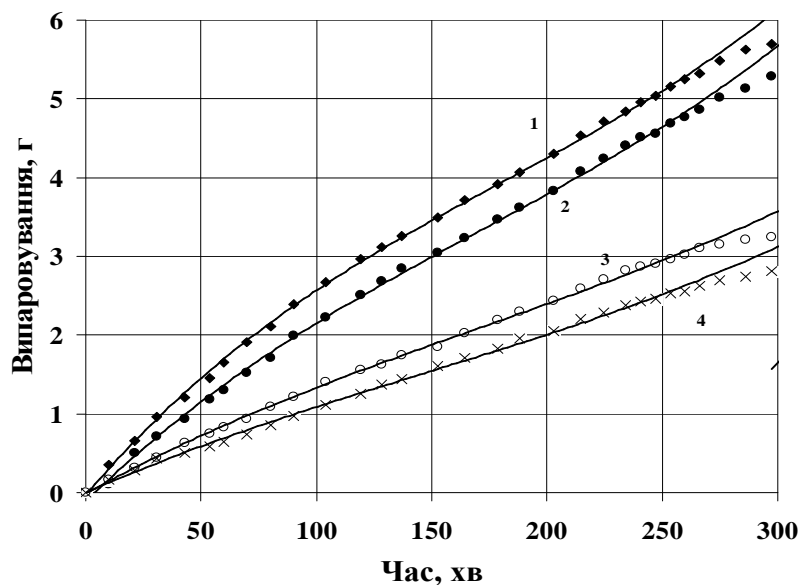


Рис. 4. Кінетика випаровування бензину А-95 без покриття (1) та зі скляними мікрокульками (% від площі поверхні випаровування): 60 – 2, 200 – 3, 100 – 4.

З кінетики випаровування бензину А-95 при нанесенні на поверхню шару неапретованих мікрокульок спостерігали зменшення випаровування порівняно з вільною поверхнею, завдяки сорбції наявних у паливах більш гідрофільних сполук порівняно з парафіновими вуглеводнями (наприклад оксигенатів), що призводило до їх сорбції на поверхні скляних мікрокульок і, таким чином заторможувало їх обертання. Переконливим підтвердженням цього є результати з використанням мікрокульок, апретованих гідрофобною сумішшю амінопропілтриетоксисилану. Органічний апрет підвищував взаємодію кульок з вуглеводневим розчинником, усував відштовхування між кульками, що заторможуло обертання і зменшувало випаровування.

Аналогічно результатам щодо випаровування бензину, отримано показники при випаровуванні дизельного палива з відкритої поверхні та з нанесенням на його поверхню мікрокульок.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що скляні порожнисті сферичні неапретовані та апретовані мікрокульки (з гідрофобною сумішшю амінопропілтриетоксисилану на поверхні) підвищують випаровування рідких індивідуальних вуглеводнів C₅-C₁₀. Висунуто припущення, що підвищення випаровування зумовлено збільшенням площі поверхні внаслідок обертання мікрокульок в адсорбційному шарі під впливом теплового руху та завдяки адгезії, тобто формуванні суцільного шару по периметру ємності.

З підвищенням довжини вуглеводневого радикалу швидкість випаровування зменшувалась і аномальний вплив мікросфер при цьому нівелювався. Для технічних сумішей вуглеводнів (бензин, дизельне паливо) випаровування зменшувалось пропорційно кількості мікрокульок, що можна віднести на рахунок сорбції і підвищення взаємодії складових палив з гідрофільною поверхнею мікрокульок.

Такі результати аналізу свідчать про те, що мікрокульки варто використовувати не самостійно, а як вагомий компонент надлегких технологічних систем у поєднанні з поверхнево-активними речовинами [12].

Стабільність таких систем значною мірою залежить від правильного підбору компонентів і концентрацій. Перш за все це стосується ПАР, їхньої хімічної будови і структури у розчинах різної полярності та науковообґрунтованого композиційного підбору складу, що є значно ефективнішим за індивідуальні речовини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров А.А. Оценка экологической опасности «большого дыхания» резервуара автозаправочных станций и нефтебаз / А.А. Александров // Вестник ОГУ 2005. – №4. – С.104-106.
2. Коршак А.А. Современные средства сокращения потерь бензина / А.А. Коршак – Уфа: Дизайн Полиграф Сервис, 2001. – 144 с.

3. Хатковая Л.В. Пожарная безопасность при эксплуатации резервуаров с нефтью и нефтепродуктами / Л.В. Хатковая, С.В. Куценко // Вісник ЧДТУ. – 2007. – №3-4. – С. 237-239.

4 Абузова Ф.Ф. Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов при их транспортировке и хранении / Ф.Ф. Абузова – М.: Недра, 1981. – 260 с.

5. Патент RU №2060920 Россия, МКИ В65D 90/38. Способ предотвращения испарения легких фракций нефтепродуктов и их пожаротушения. – опубл. 27.05.96, Бюл. №15

6. Patent US № 5434192 Int., CI B01J 13/00, B01J19/16. High-stability foams for longterm suppression of hydrocarbon vapors / Sophany Thach, Kenneth C. Miller, Karen S. Schulz , Publ.18.07.1995.

7. Anshits A.G. Composition and morphology of fly ash glass-crystalline microspheres // Anshits A. G., Anshits N. N., Bayukov O. A., Salanov A. N.Proc. Int. Conf. «Coal Science & Technology». 9 – 14 October 2005. Okinawa, Japan. 3E08. P. 1-12.

8. Спаська О.А. Максимізація ізолюючої здатності поверхні рідких палив при статичній аеродисипації стабілізованими плівкоутворюючими поверхнево-активними речовинами / О.А. Спаська, С.В. Іванов // Проблеми хімотології. Мат. III між нар. наук.-техн. конф., 20.09–24.09.2010р. – К.: НАУ, 2010. – С. 201 – 205.

9. Спаська О.А. Мінімізація втрат легких фракцій рідких вуглеводнів від аеродисипації стабілізованими плівкоутворюючими поверхнево-активними речовинами / О.А. Спаська, С.В. Іванов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 1. – С. 14–17.

10. Пат. на корисну модель 29641 Україна, МПК В65D 90/22 Спосіб запобігання випаровуванню летких вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні / Спаська О.А., Іванов С.В., Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю.; заявники та патентоотримувачи Спаська О.А., Іванов С.В., Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю. – №u200708495; заявл. 24.07.2007; опубл. 25.01.2008. – Бюл. № 2.

11. Поп Г.С. Полегшені інвертні мікродисперсії для мінімізації випаровування вуглеводневих рідин / Г.С. Поп, О.А. Спаська, Л.Ю. Бодачівська // Каталіз і нафтохімія. – 2011. – №19. – С. 95-100.

СТАТИЧЕСКОЕ ИСПАРЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И МЕРЫ ПО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЮ ЭТОГО ПРОЦЕССА

Е.А. СПАССКАЯ

Национальный авиационный университет, г. Киев

Исследовано влияние стеклянных полых сферических микрошариков на естественное испарение с поверхности зеркала индивидуальных углеводородных жидкостей и их смесей. Обнаружено, что микрошарики не только не защищают, но и повышают испарение индивидуальных углеводородов C₅-C₁₀.

Ключевые слова: *испарение углеводородных жидкостей, неапретированные стеклянные микросферы, апретованные стеклянные микросферы.*

STATIC EVAPORATION OF HYDROCARBONS AND MEASURES TO PREVENT THIS PROCESS

O.A. SPASKA

National Aviation University, Kyiv

The effect of hollow glass microspheres layers barrier on the evaporation rate from the surface of liquid individual hydrocarbons and mixtures was studied . It was found that the microspheres layers application does not protect, but increases evaporation of individual hydrocarbons C₅-C₁₀.

Keywords: *evaporation of hydrocarbon, glass spherical conductive liquids, spherical conductive glass with apret on the surface.*