

УДК 665.7.038;665.7(045)

О.А. Спаська

С.В. Бойченко, д-р техн. наук

С.В. Іванов, д-р хім. наук

ВИКОРИСТАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ВИПАРОВУВАНOSTІ ВУГЛЕВОДНЕВИХ РІДИН ПРИ ЇХ ТРИВАЛОМУ ЗБЕРІГАННІ

НАУ, кафедра хімії і хімічної технології

E-mail: test@nau.edu.ua

Розглянуто проблему запобігання втратам палива від випаровування. Проведено аналіз існуючих фізико-хімічних методів. Обґрунтовано доцільність удосконалення їх та необхідність розробки нового композиційного складу покриття як ефективного засобу від випаровування вуглеводневих рідин.

The problem of hydrocarbon liquids vaporability suppression. Existing physico-chemical methods are analysed, necessity and a new compositions for hydrocarbon liquids vaporability suppression are based.

Постановка проблеми

Проблемі запобігання втратам палива від випаровування завжди приділялася велика увага вчених і практиків з моменту використання людством нафти і продуктів її переробки. Сьогодні в нашій країні енергетична проблема, зокрема, пального, займає чільне місце серед інших. Важливими аспектами її вирішення є систематичне вивчення та наукове дослідження процесу випаровування вуглеводневих рідин, запобігання створенню вибухонебезпечних концентрацій і пожежі на поверхні нафтопродукту, що можуть призвести до складної аварійної ситуації із загрозою для здоров'я та життя людей.

Аналіз досліджень і публікацій

Втрати від випаровування вуглеводневих рідин належать до природних втрат, оскільки залежать від фізико-хімічних властивостей нафтопродукту, природно-кліматичних умов і конструкції технологічного устаткування резервуарів нафтобаз, складів. Випаровуваність – одна з найважливіших і найбільш суперечлива властивість палив [1]. Від випаровування залежать:

- пускові властивості палив;
- повнота згорання;
- межі стійкого горіння;
- рівень шкідливих речовин у відпрацьованих газах;
- схильність до нагароутворення.

Однак підвищення випаровуваності може викликати утворення парових пробок, що призводить до порушення подавання палива в камеру згорання, понижує висотність транспортних засобів, викликає обмерзання карбюратора, а також є причиною втрати палив, що значно погіршує екологічну ситуацію [2]. При цьому втрачаються найбільш цінні легкі фракції, переважно насичені вуглеводні від пентану до декану.

Втрати від випаровування при зберіганні палив призводять до необоротної зміни його якості [3].

Зниження октанового числа призводить до погіршення експлуатаційних показників транспортних засобів, надійності та довговічності їх експлуатації [4]. З фізичної точки зору випаровування – це властивість рідини переходити до газоподібного стану [5]. Молекулярно-кінетична теорія дає повне уявлення про процес випаровування. Уяву про те, що рідина має так звану рихлу структуру, найбільш повно сформулював (діркова або псевдокристалічна теорія) Я.І. Френкель [6].

Наявність у рідині невеликої кількості молекул з високими швидкостями призводить до того, що деякі з них, які знаходяться на поверхні і рухаються вгору, можуть за рахунок достатньої кінетичної енергії подолати вандерваальсові сили. Цей процес і зумовлює випаровування будь-якої рідини. У загальному вигляді він являє собою поєднання трьох самостійних процесів:

- виривання молекул з поверхневого шару рідини;
- утворення навколо рідини шару насиченої пари і дифузії цієї пари в оточуюче середовище;
- повернення (конденсація) частини молекул до рідини.

Оскільки палива – це складна суміш вуглеводнів з різною температурою кипіння, то процес випаровування таких рідин проходить набагато складніше. Сучасна теорія випаровування нафтопродуктів базується на наукових дослідженнях Н.Н. Константинова [7], В.І. Чернікіна [8], І.П. Бударова [5], Л.С. Лейбензона, А.С. Колеснікова та їх послідовників. Згідно з цією теорією пара, що утворюється на поверхні палива у вузькому шарі досягає стану насичення, а лише потім дифундує в оточуюче середовище.

Дослідженню втрат палив від випаровування резервуарного парку присвячено досить велику кількість монографій та науково-технічних публікацій О.С. Ірисова, Ф.Ф. Абузової [12], І.С. Бронштейна [11], В.С. Яковлева [10].

У резервуарних парках втрати від випаровування досягають 75–80 % від усіх втрат [1; 2; 5].

Розрізняють статичне та динамічне випаровування. Статичне випаровування спостерігається при зберіганні палив у резервуарах, динамічне – при карбюрації.

Для порівняльної характеристики кінетиці випаровування палив використовують універсальну формулу визначення швидкості випаровування:

$$w = w_0 \left[\left(1 - p / p_s \right) \right] = w_0 \left[\left(p_s - p / p_s \right) \right],$$

де w_0 – швидкість вільного випаровування; p – абсолютний тиск у газовому просторі, Па; p_s – тиск насиченої пари нафтопродукту, Па.

Випаровування є ендотермічним процесом.

Рідина охолоджується якщо до неї тепло ззовні не підводиться [5]. Випаровування є визначною властивістю наступного експлуатаційного показника – фізичною стабільністю палив, тобто спроможності палив зберігати свої властивості при зберіганні, транспортуванні та експлуатації. При прогнозуванні кількісних і якісних змін вуглеводневих палив одним з визначальних є вибір методу визначення цих втрат. До основних чинників, які визначають розмір втрат, належать:

- тиск насиченої пари;
 - температура і об'єм палива;
 - температура газового простору резервуара.
- Серед заходів запобігання природним втратам нафтопродуктів практичну цінність мають тільки ті, яким притаманні такі ознаки, як простота, доступність і, звичайно, ефективність. Значно меншого поширення отримали фізико-хімічні методи, з допомогою яких впливають на фізико-хімічні властивості палив, тобто ті з них, що визначаються в лабораторних умовах і служать для першопочаткової та контрольної оцінки якості палив в місцях їх виробництва або застосування:
- фракційний склад;
 - тиск насиченої пари;
 - густина;
 - в'язкість;
 - молекулярна маса;
 - теплоємність;
 - теплота пароутворення;
 - енергоємність;
 - температура спалаху, самозаймання та початку кристалізації;
 - вміст фактичних смол і ароматичних вуглеводнів;
 - вміст водорозчинних кислот і лугів;
 - вміст кислотності.

Перспективним напрямом вирішення проблеми випаровування та захисту вуглеводневих рідин під час їх тривалого зберігання є використання фізико-хімічних методів, а саме застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) і створення захисного покриття на їх основі.

Один із таких способів розроблений і описаний колективом авторів праці [13]. Сутність запобігання втратам полягає в нанесенні на поверхню продукту, що зберігається, спеціального покриття (плівки, емульсії, піни). Це дозволяє підвищити розподільну властивість складу за рахунок поліпшення його можливості розпливатися на поверхні пального та знижувати адгезію до металічної поверхні з одночасним збільшенням електропровідності. Як таке покриття рекомендовано використовувати керований високопружний матеріал, до складу якого належать такі інгредієнти:

- поліакриламід 1,020–1,120 %;
- сульфоетоксилат натрію 0,350–0,500 %;
- біхромат калію 0,940–0,948 %;
- хромо-калієві галуни 0,070–0,200 %;
- вода.

Як піноутворювач використовують сульфоетоксилат натрію. Оцінюючи хімічну будову цієї ПАР, необхідно відзначити, що її іоногенна природа забезпечує необмежену розчинність і термодинамічну сумісність з водою та іоногенним полімером, а комбінація розгалуженого алкілу й оксиетилованого ланцюга дозволяє створити стійку піну при низьких концентраціях (до 0,3%) ПАР.

Запропонований склад покриття знижує випаровування легких фракцій нафтопродукту. Дослідження покриття проводили в лабораторних умовах на моделі, що імітувала резервуар.

Ступінь зниження випаровувань з покриття визначали за формулою [4]:

$$L = 100 - \left[(G / G_0) 100 \right],$$

де G , G_0 – втрати бензину від випаровування з покриттям і без покриття поверхні відповідно, кг.

Об'єм покриття, необхідний для запобігання випаровування, визначають за формулою

$$V = (1/4)\pi D^2 h,$$

де D – діаметр резервуара; h – товщина поверхні шару.

Обов'язковою умовою застосування такого способу є дотримання співвідношення густини нафтопродукту і керованого високопружного матеріалу 1:(0,66–0,93). Склад матеріалу готується в кількості, необхідній для покриття поверхні нафтопродукту шаром товщиною в 10–15 см. При цьому густина покриття має бути меншою за густину палива. Готову емульсію можна закачувати в резервуар для збереження нафтопродукту через трубопроводи за допомогою насосів.

У резервуарі шар покриття спливає і розтікається по всій поверхні нафтопродукту.

Через 2 – 2,5 год покриття полімеризується і набуває пружних властивостей.

Це спрощує його збирання і видалення з поверхні нафтопродукту. Таке покриття не горить, тобто є пожегобезпечним, а також запобігає випаровуванню нафтопродукту від 87 до 99 %.

У праці Ф.Ф. Абузової [10] запропоновано використовувати інший склад компонентів для створення плаваючих плівок (емульсій):

- емульсія води 175 кг/м³;
- паливо марки ТС-1 444–460 кг/м³;
- бензин первинної переробки нафти 111–115 кг/м³;
- суха сіль жирних кислот 7,5 кг/м³;
- гліцерин 40–60 кг/м³;
- етиленгліколь 10 кг/м³.

Ці емульсії зворотного типу. Вони є в'язкою білою масою, густина якої менша за густину захисної рідини, внаслідок чого плівка покриття й може плавати на вуглеводневій поверхні. Як дисперсійне середовище в них застосовується вода, а дисперсною фазою вважаються нафтопродукти (гас, бензин).

Для отримання емульсій застосовують також емульгатори, пластифікатори, антифриз. Рецепти таких емульсій прості у виготовленні. Їх застосування можливе в резервуарах різних конструкцій.

Отже, світовою практикою накопичений деякий досвід з дослідження захисних плівок. Наприклад, американські вчені пропонують знижувати виділення парів із резервуарів за допомогою піни [14]. Резервуари для збереження палива з плаваючим дахом відрізняються наявністю бака для викиду піни, повітродувкою низького тиску та піногенератором.

Піна поглинає пари під час вилучення рідини з резервуара, коли плаваюча кришка досягає свого нижнього положення в резервуарі. Об'єм резервуара, раніше займаний легкою рідиною, заповнюється піною, що поглинає пари під час випускання рідини та заповнення резервуара.

Бак для викиду піни змонтований безпосередньо на плаваючому даху. Викидання піни відбувається через отвір на кришці у внутрішній простір резервуара.

Під час заповнення резервуара паливом піна може бути викинута через вентиляційний трубопровід на кришку резервуара. Резервуар для зберігання палива з плаваючим дахом влаштовано так, щоб розмістити в ньому прилад для генерації піни, повітродувку низького тиску і, власне, генератор піни для того, щоб запобігати випаровуванню з резервуара. Використовуючи піну під час зливання вуглеводневої рідини і після того, як плаваючий дах займе саме низьке положення в резервуарі, запобігання випаровуванню відбувається таким чином, щоб об'єм вуглеводневої

рідини поступово змінювався коврою піни під час вилучення палива та нової заправки. Під час перезавправки піна виштовхується із верхнього отвору. Для зведення до мінімуму можливості регенерації легкої пари в резервуарі для зберігання вуглеводневих рідин, внутрішній простір обмежений плаваючим дахом. Піну, що гасить пар, регенерують та вводять у резервуар, у котрому вона займає найменшою мірою частину внутрішнього простору під дахом у процесі зливання вуглеводневої рідини з резервуара або заливання її в резервуар.

Американські вчені пропонують систему для зберігання вуглеводневих рідин без утворення пари [15], яка містить контейнер для зберігання рідини в умовах, що виключають її випаровування. До складу контейнера належить основа, на котрій вертикально закріплена бічна стінка. У середині контейнера по периметру основи закріплена еластична мембрана, що сумісно з основою обмежує об'єм, який заповнюється рідиною. Герметична порожнина контейнера над мембраною заповнена газом, котрий надходить від джерела з підвищеним тиском.

Тиск газу через мембрану передається рідині, яка знаходиться під нею. Тиск газу над мембраною підтримується на рівні, що виключає утворення пари в об'ємі вуглеводневої рідини.

Кінетична стійкість будь-якої дисперсної системи залежить від інтенсивності теплового руху і сили притягання частинок до Землі, яка визначається їх масою [16]. Кінетична стійкість емульсій характеризується формулою Лапласа:

$$\Delta h = \left(\frac{2,303RT \lg n_1}{n_2} \right) / \left(\frac{N_0 mg (\gamma - \gamma_0)}{\gamma} \right),$$

де n_1 , n_2 – відповідні концентрації, визначені кількістю частинок в одиниці об'єму; γ – густина дисперсної фази; γ_0 – густина дисперсійного середовища; $\gamma - \gamma_0$ – абсолютне зменшення маси; $(\gamma - \gamma_0)/\gamma$ – відносне зменшення маси, пов'язане з занурюванням у рідке середовище.

Плаваючий дах блочного типу можна використовувати у вертикальних і горизонтальних резервуарах (Пат. №276405, Канада).

Блоки виготовляють із пористого вогнестійкого пінополіуретану (ППУ), закритого зовні з усіх сторін кожухом з листового алюмінію, вкритого з обох боків поліетиленовими плівками. Цей кожух, непроникний для пари, забезпечує зберігання вогнетривкості ППУ. Завдяки малій густині ППУ плаваюча кришка практично не тоне, не піддається корозії та може витримувати вплив багатьох хімічних речовин.

Теоретичні дослідження підтвердили необхідність комплексного вивчення ізолюючої здатності різних плівкоутворювальних складових покриття, що характеризуються часом, протягом якого таке покриття здатне стримувати пари пального та зберігати задані властивості. Задача полягає в тому, щоб створити такий склад захисного покриття, який би усував усі недоліки раніше розроблених і був би економічно недорогим. Пошук альтернативних складових, що використовуються як бар'єрні для вуглеводневих рідин, включає розробку складу нового покриття. Встановлення взаємозв'язку структура-властивість – важливий крок у виборі молекулярних структур.

Висновки

Використання плівок, емульсій та пін має істотний недолік: недостатня стійкість такого покриття під час проведення наповнення резервуарів і видачі нафтопродуктів та невеликий період експлуатації. Це свідчить про необхідність проведення подальших досліджень у цій галузі, розробки нових ефективних та універсальних покриттів як засобу проти випаровування вуглеводневих рідин та вдосконалення існуючих композицій. Доцільно вводити до складу таких покриттів ПАР, ефективність застосування яких значною мірою залежить від правильного підбору компонентів та їх концентрації в розчині.

Добираючи відповідні радикали та групи, можна синтезувати ПАР із задалегідь заданими властивостями [17] або використовувати суміші ПАР, що у більшості випадків працюють ефективніше за індивідуальні речовини [18]. Ефективність захисної дії такого покриття визначається кількістю вуглеводнів щодо запобігання випаровуванню.

Такий захист вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні різко знижує дифузію молекул у рідкій фазі. Застосування композиційного складу ПАР як захисних плівок пов'язане з особливими властивостями. Густина захисного покриття має бути нижчою за густину вуглеводневої рідини, щоб плавати на її поверхні. Поверхневий натяг необхідно зменшувати. Склад ПАР повинен бути стабільним та пластичним, не випаровуватися, не розтріскуватися, не руйнуватися в динамічних умовах, мати максимальну ізолюючу здатність, бути антистатичним, пожежонебезпечним, із задовільними властивостями щодо конструкційних матеріалів резервуарів.

Література

1. Чулков П.В., Чулков И.П. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология: Справ. издание. – М.: Политехника, 1998. – 302 с.

2. Коршак А.А. Современные средства сокращения потерь бензина. – Уфа: УНИ, 2001. – 280 с.

3. Коршак А.А., Бусыгин Г.Н., Шаммазов А.М. Выбор средств сокращения потерь нефтепродуктов от испарения // Нафта і газ України: Зб. наук. пр.: Матеріали 6-ї Міжнар. наук.-практ. конф. “Нафта і газ України – 2000”, Івано-Франківськ, 31 жовт. – 3 листоп. 2000 р.: У 3-х т. – Івано-Франківськ: Факел, 2000. – Т.3. – С. 15–16.

4. Бойченко С.В. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: Конспект лекций. – К.: КМУГА, 1999. – 104 с.

5. Бойченко С.В. Рациональное использование углеводневых палив: Моногр. – К.: НАУ, 2001. – 216 с.

6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М.: АН СССР, 1945. – 424 с.

7. Константинов Н.Н. Борьба с потерями от испарения нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 260 с.

8. Черников В.И. Сооружения и эксплуатация нефтебаз. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 522 с

9. Бударов В.П. Потери от испарения моторных топлив при хранении. – М.:РИО ВНИИСТ Главгаза СССР, 1961. – 139 с.

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

11. Бронштейн И.С. Об эффективности различных технических средств в борьбе с потерями от испарения нефти и нефтепродуктов// Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – Уфа, 1969. – Вып. 6. – С. 26–30.

12. Яковлев Е.А. Экологические проблемы нефтехимического загрязнения окружающей природной среды Украины //Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – №1. – С. 33–36.

13. Описание изобретения RU2060919 C1. Состав для предотвращения испарения нефтепродуктов/ А.Х. Мирзаджанзаде, И.М. Аметов, С.П. Шандин и др. – (46) 27.05.96. Бюл. №15.

14. Описание изобретения США №7. (19) PCT(WO) (12)A1 (11) 93/24370. – (51) 5B65 B1/20 B01J 19/00. – (40) 93209 №29. – (54) Снижение выделения паров из резервуаров с помощью пены / Thomas K. Perkins, Sophany Thach.

15. Описание изобретения США №9 PCT(WO) (12)A (11) 5255722. – (51) 5B65 B3/16. – (52) 141–114 (40) 931026. – (54) Система хранения жидкости без образования паровой подушки/Thomas K. Perkins, Sophany Thach. – Т.1155. №4.

16. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1993. – 280 с.

17. Кисіль Р.І., Бульбас С.В., Михайлик В.Д., Пилипець А.І. Методика підбору ПАР і їх концентрацій у міцелярних розчинах для підвищення нафтовіддачі продуктів пластів //Методи та прилади контролю якості. – Івано-Франківськ. – 1977. – Вип. №3. – С. 31–33.

18. Максимюк М.Р., Аксененко Е.В., Гончарук В.В., Побережний В.Я. Интегральные характеристики процесса адсорбции индивидуальных НПВВ и их двухкомпонентных растворов на границе раздела жидкость-газ. // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, №6. – С. 516–52.

Стаття надійшла до редакції 14.02.06.