

МІНІМІЗАЦІЯ ВТРАТ ЛЕГКИХ ФРАКЦІЙ ВУГЛЕВОДНЕВИХ РІДИН ВІД АЕРОДИСИПАЦІЇ СТАБІЛІЗОВАНИМИ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧИМИ ПАР

Національний авіаційний університет, м. Київ

У роботі розглянуто проблему заощадження енергоресурсів, а саме запобігання природних втрат вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні. Проведено аналіз сучасного стану методичного забезпечення прогнозування втрат вуглеводневих рідин, обґрунтовано доцільність використання захисного покриття на основі поверхнево-активних речовин при дослідженні його структури методом ІЧ-спектроскопії.

Проблеми заощадження енергоресурсів та охорони навколишнього середовища завжди були і є дуже актуальними, оскільки такі енергоносії як нафта та нафтопродукти є забруднювачами довкілля.

За даними Н.Г. Кириллова, під час «великих» дихань з резервуара 20 м³ до атмосфери надходить взимку 11 л, а влітку 23 л бензину; під час щодобового одноразового заповнення резервуару протягом місяця до атмосфери потрапляє взимку 330 л, влітку — 690 л бензину. Тобто, середньорічні втрати бензину з одного резервуара складають понад 6 т.

А під час наповнення одного вертикального резервуара об'ємом 5000 м³ втрачається у середньому 4 т бензину (залежно від умов: температури середовища, об'єму газового простору резервуару), втрачається близько 230 т нафтопродуктів, а при використанні вертикальних резервуарів об'ємом 5000 м³ втрати сягають до 230 т на рік.

Треба зазначити, що втрати саме від випаровування рідких вуглеводнів в резервуарних парках за підрахунками досягають близько 80% від загальних втрат [1,2].

Сьогодні для зменшення цих втрат, запропоновано і застосовуються багато методів та пристроїв, кожен з яких у порівнянні між собою має як свої переваги, так і недоліки.

Зокрема для захисту вуглеводневих рідин від випаровування застосовують [3]:

— термоізолювання в ґрунті або в наземних спорудженнях (30–60%);

— тепловідбиття спеціальним фарбуванням (з використанням світлих фарб) (30–65%);

— теплоізоляція (напилюванням піноуретану) (60–70%);

— екранування охолодження водою (улаштування на покрівлі водяного екрана — проточного або з періодичним поповненням басейну з тонким шаром води) (40–50%);

— установкою диска-відбивача з діаметром, що перевищує діаметр патрубку «дыхального» клапана приблизно в три рази (30–40%);

— застосування резервуарів з плаваючою покрівлею (до 100%), залежно від ступеня герметизації зазору між понтоном та стінкою резервуару;

— застосування компресорного методу (енергоємний і не є раціональним);

— уловлювання і рекуперація пари рідких вуглеводнів (процес холодної рідинної абсорбції) (90%);

— застосування технології вакуум-регенерованої вуглецевої адсорбції (98,00–99,99%);

— застосування комплексної системи уловлювання та утилізації пари палива (до 100%);

— застосування процесів сепарації, примусового видалення пари і конденсації (70–95%);

— застосування еластичної бензонепроникної плівки з трубчастим елементом для охолодження (85–98%);

— нанесення на поверхню нафтопродукту спеціального покриття (плівки, емульсії, піни) (40–90%);

— застосування порожнистих скляних мікросфер, заповнених СО₂, до складу яких входить «магнетит», що запобігає утворенню зазорів між стінкою резервуара і покриттям (58–85%), тощо.

Крім того, випаровування буде зменшуватись із застосуванням таких заходів, як [4]:

— зменшення об'єму газового простору над паливом, тобто максимальне наповнення резервуарів до 95%;

- скорочення амплітуди коливання температури пароповітряної суміші резервуара;
- збільшення надлишкового тиску при зберіганні нафтопродуктів (підвищення надлишкового тиску вище значення, на яке відрегульований клапан тиску);
- застосування різних систем вловлювання пари нафтопродуктів.

Але усі ці заходи не забезпечують повного унеможливлення процесу випаровування нафтопродуктів, і жоден з методів не можна вважати надійним, довготривалим, технологічним та економічним. Тому і є таким необхідним пошук найбільш ефективних та перспективних способів захисту оточуючого середовища від викидів пари нафтопродуктів з резервуарів при їх зберіганні.

Отже проблема зменшення природних втрат при зберіганні пального залишається актуальною і вимагає невідкладного вирішення, що й було метою наших досліджень, а саме: створення стабільного, ефективного захисного покриття для запобігання випаровування вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні.

Для досягнення поставленої мети нами, насамперед, були сформульовані ряд вимог до захисного покриття з усуненням недоліків уже відомих розробок [5].

Пошук складових захисного покриття, що використовуються як бар'єрні для вуглеводневих рідин проводили таким чином: формулювання вимог до ПАР → класифікація ПАР → встановлення критеріїв ефективності ПАР → визначення механізму дії ПАР → вибір молекули „кандидата” та її дослідження → досягнення бажаного ефекту з використанням моделі ПАР → степеневі дослідження.

Першим кроком у розробці нового складу покриття, що відповідає поставленим вимогам, був пошук молекул та встановлення взаємозв'язку між властивостями їх функціональних груп та ізолюючою здатністю.

Головною умовою стабільності покриття при змішуванні компонентів є хімічна взаємодія між ними та утворення композиції, що не руйнується

алканами.

Серед багатьох класів поверхнево-активних речовин, перевірених нами, найкращі плівкоутворюючі характеристики необхідні для функціонування плівкоутворюючого покриття продемонстрував клас фтортензидів. Аеровані гідрофільні розчини фтортензидів при малих концентраціях здатні утворювати плівку на поверхні бензинів. Проводили вивчення ізолюючої здатності таких плівок. Результати досліджень наведено в таблиці залежності ізолюючої здатності фтортензиду від його нанесеної кількості на рідкий вуглеводень.

Залежність ізолюючої здатності фтортензиду від нанесення його кількості

№ п/п	Ізолююча здатність, с						
	«АFFF-3М»			«Форэтол»			
	3 см ³	4 см ³	6 см ³	2 см ³	3 см ³	4 см ³	6 см ³
1	173	245	280	200	202	280	218
2	202	260	270	205	217	260	205
3	162	265	268	212	215	240	212
4	210	240	260	185	206	240	195
5	195	230	285	195	212	255	195
6	200	285	280	205	220	260	210
Середнє значення	190	254	274	200	212	256	206

Серед ПАР, з якими проводили дослідження, слід виділити неіоногенні ПАР (твіни) — продукти приєднання етиленоксидів до моноестера сорбітону та жирної кислоти (схема 1).

Твін-80 належить до нетоксичних речовин, що біорозкладаються, а тому широко застосовуються в медицині, фармакології [6] та харчовій промисловості. Однак поведінка його у суміші з іншими ПАР не досліджена.

Перевірку хімічної взаємодії між компонентами покриття проводили на основі досліджень ІЧ-спектрів індивідуальних речовин та продуктів їх взаємодії. Інфрачервоні спектри записували на приладі Thermo Nicolet NEXUS. Для цього рідкі індивідуальні компоненти та їх суміш, що утворю-

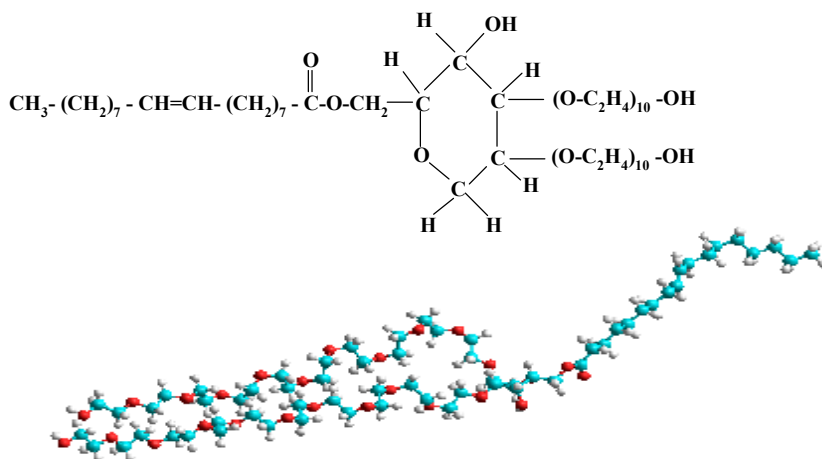


Схема 1

вала захисну композицію, розміщували в рідинній кюветі, у якій використовувались віконця з бромистого калію (рис. 1).

Як видно зі спектра 3 для твіну-80, смуги поглинання 1746 см^{-1} та $3920\text{--}3950\text{ см}^{-1}$ зникають у спектрі для суміші складових покриття, що свідчить про перебіг хімічних реакцій. Оскільки в літературі ці спектри не описані, то нами були розраховані спектри індивідуальних речовин методом квантово-хімічних розрахунків з використанням пакету програм Hyperchem з метою віднесення цих смуг до відповідних коливань атомів [7].

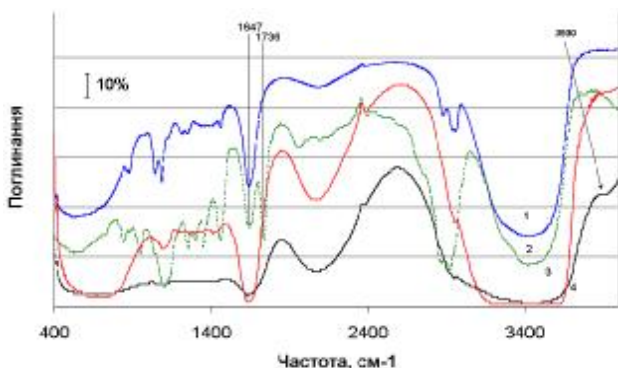
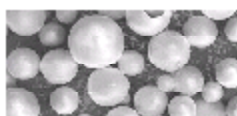


Рис. 1. Інфрачервоні спектри індивідуальних складових покриття та покриття: 1 – суміш AFFF, твін-80 та PIBC; 2 – спектр AFFF; 3 – твін-80

Розрахунки показали, що смуги поглинання при 1746 см^{-1} та в діапазоні $3920\text{--}3950\text{ см}^{-1}$ відносяться до коливань подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$ та гідроксильних груп $-\text{OH}$ в твіні-80 (схема 2).

На основі цих експериментальних досліджень, було знайдено складові компоненти композицій, здатні утворювати стійкі покриття. При виборі компонентів до композиційного складу з метою покращення його стабільності додавали хімічно інертні фізичні тіла [8] малої об'ємної маси,



оболонка яких є повністю непроникаючою для рідин

та газів, з низькою густиною та високою твердістю і механічною міцністю, низьким коефіцієнтом теплопровідності, температурою плавлення $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$, собівартістю (економічне використання більш дорогих матеріалів), економії об'єму, що є термостійкими з гомогенною структурою в тонких шарах наповненого легкого матеріалу при дуже малій товщині (від десятих долі міліметра до декількох міліметрів з покращеними теплоізолюючими властивостями теплопровідності $(0,1\text{ Вт/м}^2\text{К}^{-1})$, міцною адгезією, з метою підвищення морозостійкості, тріщиностійкості, вирішення технічної проблеми у жорстких умовах, великому механічному навантаженні.

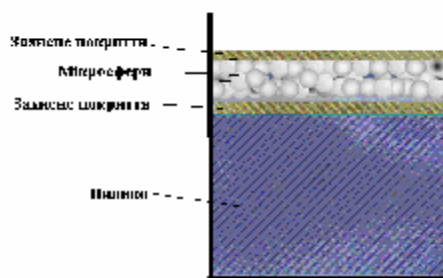


Рис. 2. Захисне покриття із застосуванням скляних мікросфер

Їх ефективність щодо запобігання випаровування встановлювалась експериментально. Кількість пари вуглеводнів у повітрі в присутності та відсутності покриття, визначали хроматографічним методом [9].

Наведемо типову хроматограму аналізу рідких вуглеводнів на рис. 3.

При різних температурах були досліджені випаровування вуглеводнів від C_5 до C_{10} , а також ароматичні сполуки: бензол, толуол та модельна суміш, що імітувала склад бензину А-95 і реальне пальне – бензин А-95. Дослідження проводились в температурних умовах, наближених до природних ($0\text{--}40^\circ\text{C}$), і було знайдено оптимальну товщину покриття. Отже, у випадку пентану, який має найвищий парційний тиск серед досліджуваних вуглеводнів, зменшення випаровування на такому покритті досягається на $99,8\%$

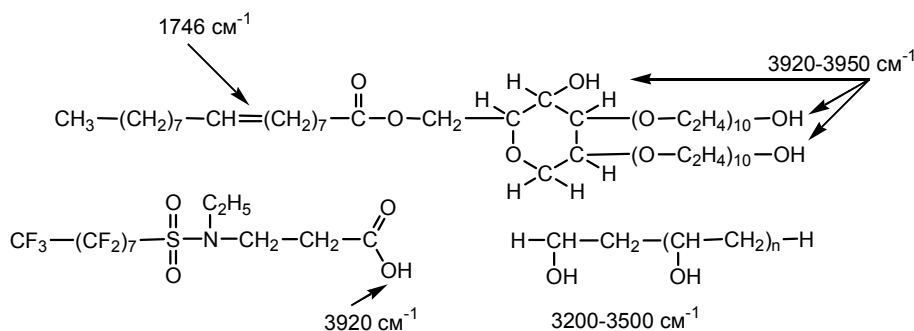


Схема 2

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

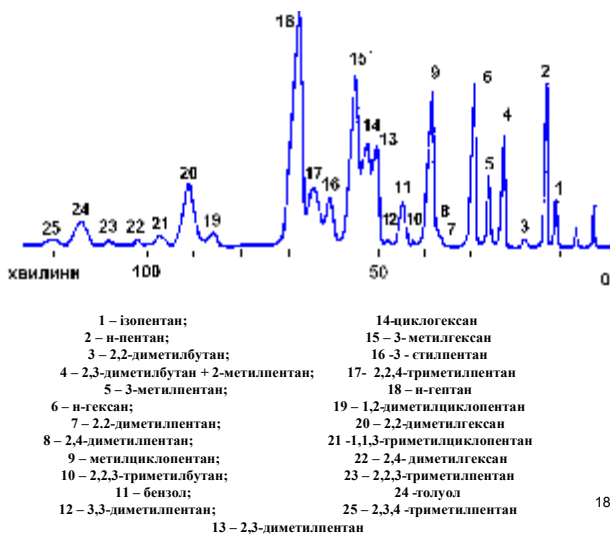


Рис. 3. Типова хроматограма аналізу рідких вуглеводнів

Результати аналогічного дослідження наведено для гексану, гептану та інших індивідуальних вуглеводнів та реального пального.

1. Кириллов Н.Г. Улавливание легких фракций углеводородов при хранении нефтепродуктов // ИИЦ Стирлинг-технологии. – Санкт-Петербург, 2000. – с.
2. Бурлака В.Г., Фищук В.В. Нефтеперерабатывающая промышленность Украины и Польши // Нефть и газ. – 2000. – № 7(25). – С.56-62.
3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.
4. Коршак А.А. Современные средства сокращения потерь бензина. – Уфа: УНИ, 2001. – 280 с.
5. Спаська О.А., Иванов С.В., Бойченко С.В. Эмulsion выпаривания углеводневых рідин плівкотвірними пінами // Вопр. химии и хим. технологи. – 2006. – № 1. – С.119-123.
6. Еленский А.А., Тарасевич Б.Н., Ямпольская Г.П. Определение фазового состояния бинарных смесей Твин-80-вода методом ИК-спектроскопии // Вест. моск. ун-та. Сер.2: Химия. – 2006. – Т.47. – № 6. – С.383-389.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: Пер. с англ. Н.Б. Куллетской. Ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 220 с.
8. Composition and morphology of fly ash glass-crystalline microspheres / A.G. Anshits, N.N. Anshits, O.A. Bayukov, A.N. Salanov // Coal Science & Technology: Proc. Int. Conf. Japan. – 2005. – Vol.3E08. – P.1-12.
9. Рудаков О.Б. Методы газо-жидкостной хроматографии – М.: Высш. шк. – 2004. – 528 с.

Надійшла до редакції 18.11.2010