

ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ДОСТАВКИ ИХ ПОТРЕБИТЕЛЮ

Левитин Р.Е.

ТюмГНГУ

Основными причинами изменения качества нефтепродуктов являются некоторые технологические операции, приводящие к испарению, окислению, загрязнению продукта пылью и появлением осадка. Автор разработал новую классификацию причин изменения качества нефтепродуктов и методы борьбы с ними. Особое внимание уделено методу неатмосферного хранения нефтепродуктов.

В статье приводятся результаты собственных исследований о зависимости скорости диффузии паров нефтепродуктов от молекулярной массы. Автор построил двухфакторную корреляционную модель, отображающую степень влияния времени испарения и молекулярного веса газа над поверхностью продукта (или смеси газов) на высоту столба испарившегося нефтепродукта.

Изменение первоначальных свойств нефтепродуктов обусловлено, в основном, проведением ряда технологических операций. Так большинство бензинов при их реализации соответствует более мягким техническим условиям, а не ГОСТам.

Несмотря на это, требования потребителей по обеспечению качества моторных топлив ужесточаются. Это вызвано в частности внедрением новых технологий автомобилестроения, ужесточением стандартов автопроизводителей. У отечественных производителей горючего, выходящих на международные топливные рынки и обеспечивающих возрастающие внутренние потребности страны, возникает необходимость производства и отпуска топлив соответствующих самым высоким требованиям.

На многих Российских нефтеперерабатывающих заводах освоен выпуск высокооктановых топлив. Однако по свидетельству крупнейших мировых автомобильных концернов качество топлива в России все еще остается низким. Как было отмечено выше, одна из важнейших проблем - изменение качества топлива в процессе его доставки потребителю. Основными источниками изменения свойств нефтепродуктов является испарение, окисление и загрязнение. При хранении нефтепродуктов в резервуарах потери от испарения и загрязнения происходят в результате «дыханий» резервуаров. Причем, изменение

нефтепродуктов от испарения тем больше, чем больше легких, наиболее ценных фракции содержится в топливе, чем выше давление насыщенных паров. Вместе с тем топливо теряет свои свойства, вследствие загрязнения. Оно мало зависит от состава нефтепродуктов. Определяющее значение оказывает подготовка емкостей, объем «малых» и «больших» дыханий, характеристики района хранения. Однако, чем выше нормативные требования, тем большее относительное влияние оказывает доля загрязнения. Окисление нефтепродуктов приводит к существенному изменению его качества, образованию смол и осадков, которые в свою очередь являются одной из главных причин выхода из строя топливной аппаратуры. Помимо прочего, наличие окислителя в нефтепродуктах приводит к интенсивной коррозии конструкционных материалов.

Таким образом, изменение качества нефтепродуктов происходит вследствие отсутствия герметичной технологии хранения и перевалки нефтепродуктов

(рис. 1).

При использовании современных бензинов предъявляются самые высокие требования не только к процессам его горения в двигателе, но и к надежности работы топливной аппаратуры. Весьма важно чтобы топливо с момента его производства и до использования в двигателе сохраняло свои первоначальные свойства, оставалось стабильным при транспорте и длительном хранении. Все нефтяные топлива при их использовании должны содержать минимальное количество смол и нерастворимых соединений.

Процессы окисления топлива протекают постепенно. Принято считать, что первичными продуктами окисления являются перекиси – соединения малоустойчивые, склонные к быстрому превращению и распаду. Скорость и направление их дальнейшего превращения зависят от условий окисления. Основным фактором, обуславливающим направление дальнейших реакций, является температура. С её увеличением скорость процесса окисления растет. Окислы содержатся в топливе в виде смол или выпадают из него в отдельную фазу. Чем больше в топливе смол, тем больше образуется отложений в двигателе и топливной системе. Из широкого ассортимента нефтяных топлив, образованию смолоподобных продуктов, особенно подвержен бензин.

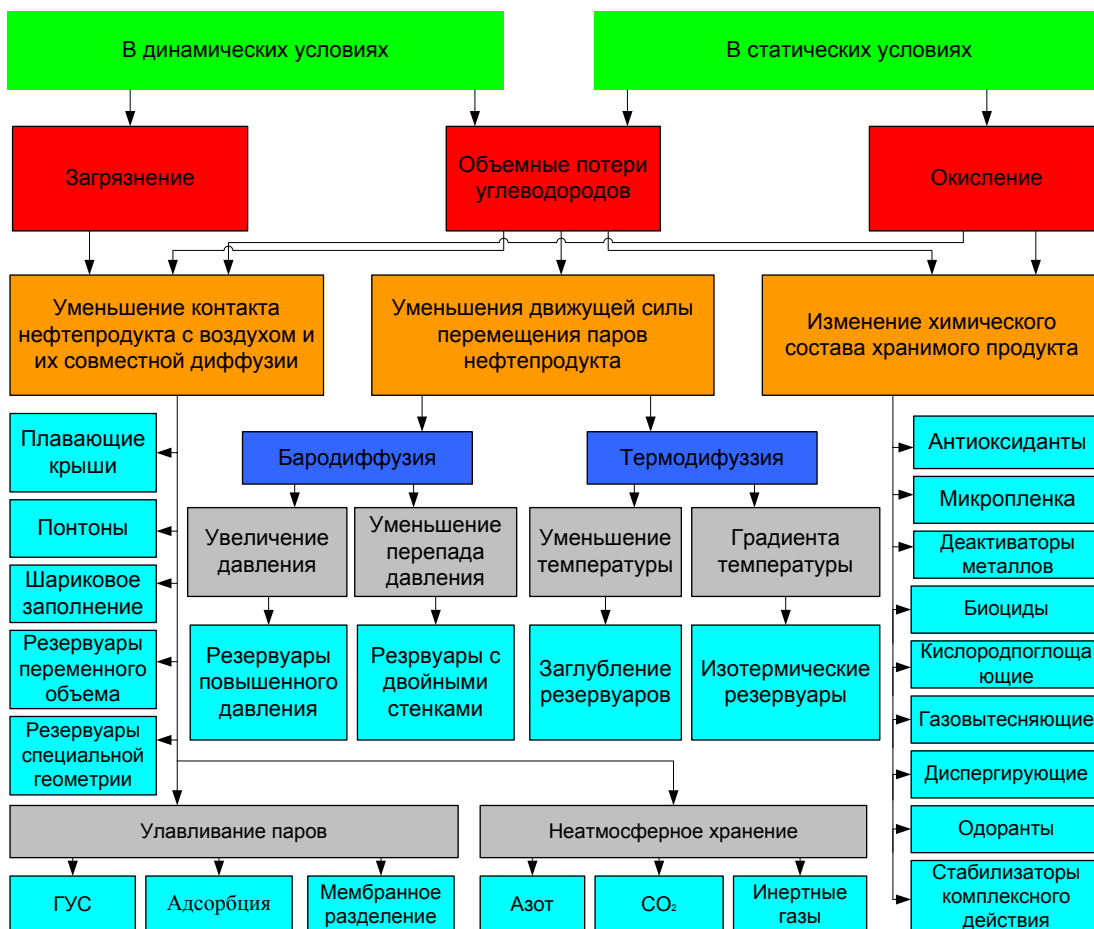


Рисунок 1. Классификация причин изменения свойств нефтепродуктов и методов борьбы с ними

При попадании в двигатель продукты окисления забивают фильтры, осаждаются во всасывающих системах и нередко вызывают перебои в работе двигателя.

Смолы при небольшой концентрации полностью растворяются. Но при достижении определенной величины зависящей от условий хранения, характера ненасыщенных соединений содержащихся в топливе, и ряда других факторов, растворимость смолистых веществ снижается настолько, что они начинают выпадать из топлива. Склонность топлив к смолообразованию в значительной степени зависит от площади контакта нефтепродуктов с воздухом, от каталитического действия металлов и света.

Чем ниже химическая стабильность топлива, тем меньше допустимые сроки его хранения, тем чаще необходимо производить зачистку резервуаров от отложений. Пероксиды, образующиеся при окислении бензинов, снижают октановое число. Снижение может достигать пяти единиц. [1] Для повышения стабильности топлива к нему добавляют антиоксиданты, деактиваторы металлов, ингибиторы комплексного действия, улучшают его моющие, противокоррозионные свойства, связывают свободную воду. Несмотря на все проводимые мероприятия по сохранению качества, российское топливо отличается высокой смольностью, отсутствием смазывающих свойств. Частично решить эту проблему должно применение комплексных многофункциональных присадок к бензину. Они эффективно справляются с отложениями в топливных системах на автомобилях с карбюраторным и инжекторным (моновпрыск, распределительный, непосредственный) двигателем, оборудованных турбонаддувом и катализатором. Однако механизмов стимулирования повсеместного применения подобных присадок не разработано. Лишь единичные потребители в России используют их. Поэтому необходимо на стадии проектирования систем транспорта нефтепродуктов предусматривать системы сокращения испарения и ограничения их контакта с загрязненным воздухом.

Несмотря на все многообразие существующих способов сокращения потерь нефтепродуктов, на данном этапе развития технологии исключить их не удастся. Все существующие методы приводят лишь к сокращению выбросов паров углеводородов. Причем большая часть из них продиктована требованиями нормативных документов. Зачастую они экономически не обоснованны, что является затрудняющим фактором в их внедрении и налаживании системы контроля за эффективностью их использования. [2]

Поэтому необходимо усовершенствовать технологию доставки нефтепродуктов до потребителя с минимальными количественно-качественными потерями.

Вследствие их наибольшей распространенности особый интерес представляют резервуары типа РГС. Они практически повсеместно применяются на авто заправочных станциях, и в качестве буферных емкостей при сливно-наливных операциях на перевалочных нефтебазах.

По предварительным подсчетам порядка 20 % общих суммарных потерь нефтепродуктов происходит именно из РГС. Причем большая часть этих резервуаров используется в городской черте, что оказывает негативное влияние на локальную экологическую обстановку.

Одним из наиболее перспективных типов газоуравнительных систем для резервуаров объемом до 50 м³, может служить система, предназначенная для улавливания паров нефтепродуктов во время проведения сливно-наливных операций. Принцип работы системы рециркуляции паров следующий. При сливе нефтепродукта из автоцистерны в резервуар, там создается избыточное давление, а в автоцистерне разрежение. Наличие разности давлений приводит к перетеканию паровоздушной смеси из газового пространства резервуара АЗС в газовое пространство автозаправщика. Соединение газовых пространств исключает выбросы паров бензина в атмосферу при обеспечении герметичности соединений. Вместе с тем, применение беспродливных стыковочных устройств газоуравнительных линий, дистанционно управляемых дыхательных клапанов, огнепреградителей, датчиков уровня и другого специального оборудования, требует соответствующей подготовки операторов и дополнительных капиталовложений. Наиболее перспективными представляются методы частично или полностью предотвращающие попадание взрывоопасной парогазовой смеси за пределы технологических систем резервуара. Это значительно сокращает вероятность возникновения взрывоопасных концентрации за их пределами. Несмотря на это, ввод в эксплуатацию новых устройств вызовет проблемы у эксплуатирующего персонала. Одна из наиболее опасных операции на автозаправочной станции станет более трудоемкой. И, как следствие, увеличится вероятность отказов оборудования с возможным выбросом парогазовой смеси. Тем не менее, использование данной системы позволяет уменьшить выбросы паров углеводородов на автозаправочной станции. Однако, без применения специальных мероприятий на нефтебазе, пары будут выброшены при наполнении топливозаправщика. [3] Поэтому при переходе на подобные системы необходимо обеспечить рециркуляцию паров не только при сливе нефтепродуктов из топливозаправщика, но и их переработку или дальнейшее использование.

Кроме того, функционирование АЗС предполагает присутствие на ней рядовых потребителей топлива не имеющих специальных навыков по обеспечению пожаровзрывобезопасности. Поэтому на подобных объектах необходимо проведение дополнительных мероприятий направленных на снижения риска возникновения аварий.

При нормальной эксплуатации резервуаров взрывобезопасность обеспечивается в результате создания взрывобезопасной смеси на границе раздела фаз (больше ПДВК) и исключения источника иницирующего взрыв, интегральная вероятность появления которого оценивается величиной 10^{-3} (N/год). [4]

Наиболее перспективным представляется методы, которые значительно не усложняют эксплуатации и исключают попадание взрывоопасной парогазовой смеси за пределы технологических систем резервуара. К таким способам можно отнести создание в резервуаре, по всей его высоте и в выбросах, пожаровзрывобезопасных концентраций. [5, 6]

Известен опыт использования азота в качестве инертной среды газового пространства резервуара. Использование газообразного азота в качестве добавки к газовому пространству резервуаров по нескольким причинам повышает взрывобезопасность хранения нефтепродуктов. [7, 8, 9]

Во-первых, в атмосфере газового пространства резервуара снижается содержание кислорода, соответственно снижается удельное энерговыделение реакции окисления углеводородов.

Во-вторых, с возрастанием содержания инертной добавки падает температура, достигаемая в процессе горения. Теплота, выделяющаяся при окислении углеводородов, расходуется на нагрев продуктов реакции и балластного азота [10].

Помимо прочего повышение содержания азота в воздухе приводит к снижению скорости реакции окисления. С другой стороны присутствие растворенного азота в топливе приведет к ухудшению экологических показателей двигателей внутреннего сгорания. Также известно, что наименьшей реакционной способностью обладают газы восьмой группы – инертные. Поэтому вызывает

интерес исследования их влияния на содержание паров нефти и нефтепродуктов в газовой фазе резервуара.

Кроме того, очевидно, что наличие разницы в молекулярной массе инертных газов содержащихся над свободной поверхностью жидких углеводородов будет определять скорость их испарения.

В связи с этим в ТюмГНГУ на кафедре ПЭНХ были проведены экспериментальные исследования скорости диффузии бензинов, в различные инертные газы. Результаты эксперимента с бензином А 92 при температуре 20 °С приведены на рис. 2.

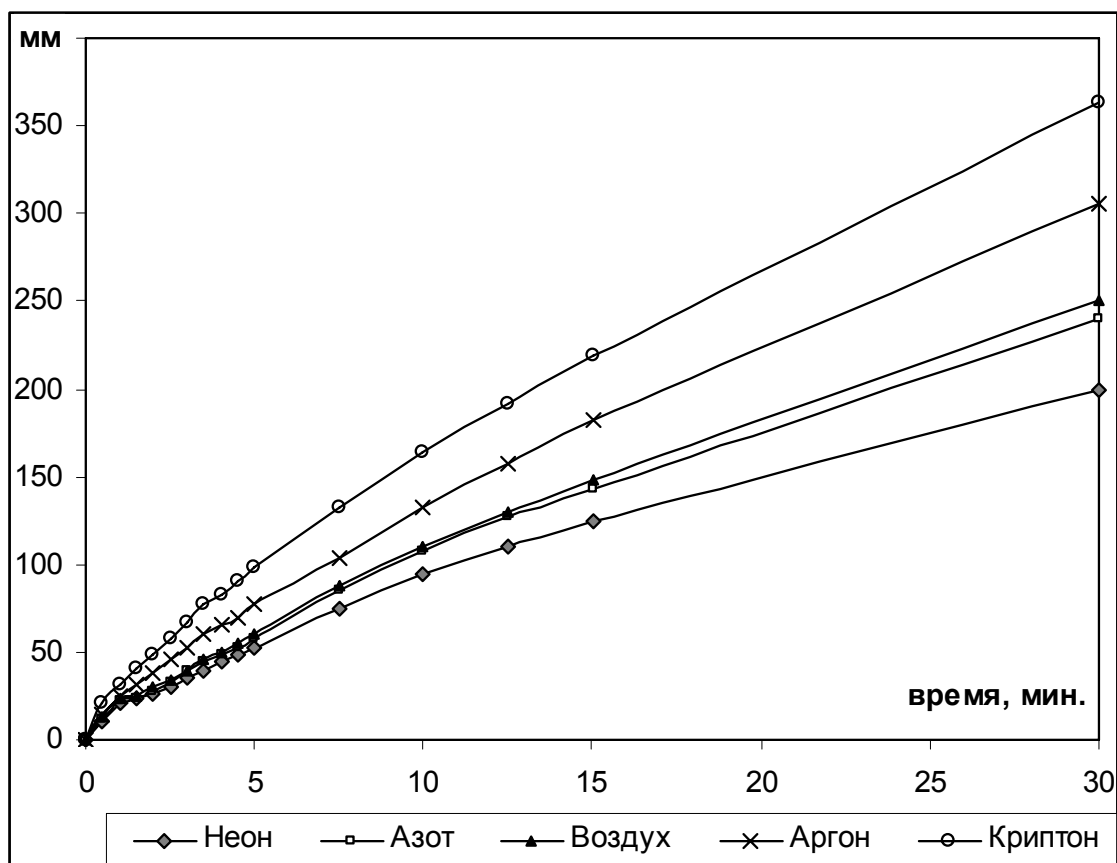


Рисунок 2. Изменение высоты столба бензина А 92 от времени испарения и газа над свободной поверхностью при $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Так из графика видно, что с увеличением молекулярной массы инертного газа скорость диффузии увеличивается и для газа имеющего в исследуемом ряду максимальную массу имеет максимальное значение. Напротив, с ее понижением скорость испарения падает.

Учитывая, что скорость диффузии в значительной степени определяет конечный объем испарившегося нефтепродукта, её относительная величина имеет важное прикладное значение. Поэтому из приведенных графиков можно сделать вывод, что наиболее выгодным с точки зрения сокращения объёма испарившегося продукта, является газ, обладающий наименьшей молекулярной массой (В рамках проведенных исследований - неон)

Так как обеспечение высокой чистоты инертных газов в промышленных условиях зачастую нецелесообразно возникает необходимость определения скорости диффузии для различных их смесей. В результате регрессионно-корреляционного анализа экспериментальных данных, была получена аналитическая зависимость скорости диффузии от молекулярной массы инертного газа:

$$H = 0,2t^2 - 8,4t + \ln \mu(6,3 - 0,1t)t$$

где H – высота испарившегося бензина А 92, мм

t – время испарения, мин

μ – средняя молекулярная масса инертного газа находящегося над свободной поверхностью г/моль

В заключении хотелось бы отметить, что использование исследованных газов, в отличие от воздуха, обеспечит увеличение сроков хранения без изменения качества. Это обусловлено исключением реакции окисления и, снижением в некоторых случаях (использование неона) объема испарившейся фазы. Кроме того, использование инертных газов приводит к снижению взрыво- и пожароопасности.

Литература

1. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах/ А.М. Данилов. - М.: Мир, 2005.- 288 с., ил. ISBN 5-03-003726-8.
2. Коршак, А.А. Выбор средств сокращения потерь нефтепродуктов из резервуаров с учетом времени их внедрения/ А.А. Коршак, Г.Н. Бусыгин, А.М. Шаммазов// Транспорт и хранение нефтепродуктов.- 1998.- № 10.- С. 6-8.

3. Сыроедов, Н.Е. Практика фирмы «Civacop» (Нидерланды) по нижнему способу налива нефтепродуктов в автоцистерны/ Н.Е. Сыроедов, А.В. Матюшев [Реферат]// Транспорт и хранение нефтепродуктов.- 1999- № 7- С. 16-18.

4. Сучков В.П. Актуальные проблемы обеспечения устойчивости к возникновению и развитию пожара технологий хранения нефти и нефтепродуктов// Транспорт и хранение нефтепродуктов: Обзор. информ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1995. №3.

5. Пат. 2004131075 RU, МПК В65D90/44. Способ герметичного хранения без давления вредных или пожароопасных жидкостей и установка для его осуществления/ А.Е. Кабанюк (RU).-№ 2004131075/12; заявлено 22.10.2004; опубликовано 10.04.2006.

6. Пат. 2256594 RU, МПК⁷ E04H7/02. Резервуар для хранения нефтепродуктов/ А.Г. Гумеров, В.Г. Карамышев, А.М. Акбердин, М.К. Сулейманов, В.В. Баженов (RU).- № 2003113470/12; заявлено 07.05.2003; опубликовано 20.07.2005.

7. Пат. 2000107678 RU, МПК⁷ В65D90/28. Способ хранения нефти, нефтепродуктов и газоконденсата в резервуаре под атмосферой инертного газа/ Ф.Г. Шакиров, А.Ф. Вильданов, И.К. Хрущева, А.К. Сафиуллина (RU).-№ 2000107678/13; заявлено 28.03.2000; опубликовано 10.02.2002.

8. Пат. 2247586 RU, МПК⁷ А62С3/06. Система пожарной безопасности при эксплуатации резервуарных парков для хранения нефти и нефтепродуктов/ В.М. Левагин (RU).- № 2003131584/12; заявлено 27.10.2003; опубликовано 10.03.2005.

9. Дмитриев, В.Г. Экологическая безопасность резервуарных парков для нефти и нефтепродуктов/ В.Г. Дмитриев, В.А. Шабашев// Транспорт и хранение нефтепродуктов.- 2004.- № 1.- С. 13-15.

10. Путилов, А.В. Использование азота в качестве инертной среды газового пространства резервуаров при хранения нефти и нефтепродуктов/ А.В. Путилов, Ю.С. Каджоян, Н.П. Коптев, И.П. Соколов, И.Ю. Мареев // Экология и промышленность России.- 2003г. - №9 С. 31-33.