

УДК 614.835.3

О.М. Ларін, д-р техн. наук, проф., В.О. Липовий, М.М. Удянський, канд. техн. наук, доц.

АНАЛІЗ СКЛАДУ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАЛИШКОВИХ ЗАБРУДНЕНЬ РЕЗЕРВУАРІВ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ НАФТОПРОДУКТІВ

Проведено аналіз якісного та кількісного складу залишкових забруднень в резервуарах для зберігання нафтопродуктів, характеру цих забруднень та потребує досліджень їх впливу на пожежну та екологічну безпеку.

Ключові слова: нафтопродукти, резервуари, пожежна та екологічна безпека.

O. Larin, Doc. of Sc. (Eng.), Prof., V. Lipoviy, M. Edyanskiy, Cand. of Sc. (Eng.) Docent

ANALYSIS OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF THE STORAGE TANKS RESIDUAL CONTAMINANTS FOR PETROLEUM PRODUCTS

The analysis of qualitative and quantitative composition of residual contaminants in tanks for storage, the nature of these contaminants and require their influence on fire and environmental safety.

Keywords: petroleum products, tanks, fire and environmental safety.

Для забезпечення пожежовибухобезпеки процесів очистки резервуарів від залишків нафтопродуктів необхідно знати час проведення технологічних операцій, впродовж якого відбувається випаровування нафтопродукту в вільний об'єм резервуару, що в підсумку дозволить визначити їх концентрацію і оцінювати вибухопожежонебезпеку процесу. Це дозволяє виконати один із напрямів системи попередження пожеж - підтримання безпечної концентрації середовища відповідно до норм і правил та інших нормативно-технічних документів та правилами безпеки [1].

Аналіз джерел забруднення нафтопродуктів показує, що до складу залишкових забруднень входять практично всі види забруднень, які концентруються в ємкостях, а потім потрапляють в завантажений в ці ємкості нафтопродукт. Проблема забезпечення чистоти нафтопродуктів розглядалась вітчизняними та зарубіжними вченими в багатьох роботах, що присвячені теоретичним, експериментальним дослідженням і практичним розробкам як в області профілактичних методів забезпечення чистоти нафтопродуктів, тобто захисту їх від потрапляння забруднень, так і в області відновлювальних методів забезпечення чистоти, тобто очистки нафтопродуктів з метою видалення забруднень. У цих роботах значні результати досягнуті такими вченими, як К.В. Рібаков, В.П. Коваленко, Е.І. Удлер, Ю.А. Мікіпоріс, Г.Ф. Большаков, М.А. Григор'єв, В.І. Волков, Н.Є. Сироедов та інші. Питання боротьби з залишковими забрудненнями також були предметом вивчення, і ряд дослідників досягли значних успіхів в розробці механізованих методів видалення залишкових забруднень з вертикальних резервуарів, вантажних танків нафтоналивних суден і бочок. У цьому напрямку працювали В.Н. Єрьомін, Є.В. Ликера, В.М. Таран, П.І. Кочкін, М.П. Нестерова та багато інших. Питанням розробки технологій очищення різних виробів від забруднень нафтового походження присвятили свої дослідження Н.Ф. Тельнов, Е.А. Безодень, І.Ф. Назаренко, В.І. Савченко та інші. Однак завдання механізованої очистки від залишкових забруднень горизонтальних резервуарів місткістю від 4 до 100 м³, що набули широкого поширення на нафтоскладах підприємств, вирішена не повною мірою через нерівномірність розподілу забруднень на внутрішніх стінках зазначених резервуарів, відсутності достовірних даних про кількості цих забруднень і складності якісного очищення внутрішніх поверхонь, що мають велику кривизну. Доцільно розглянути дані про фактичну

наявність залишкових забруднень в засобах транспортування і зберігання нафтопродуктів і проаналізувати існуючі методи їх видалення.

Залишкові забруднення являють собою складний конгломерат, який складається з різноманітних за своїм складом та фізико-хімічними властивостями речовин, що мають різні джерела створення, структуру, фазовий стан. Дослідження складу і властивостей залишкових забруднень і впливу на ці властивості різних факторів дозволяє обґрунтувати і розробити найбільш ефективні способи і засоби для видалення з резервуарів відкладення, що там утворилися.

Встановлено [2], що осад, який накопичується в резервуарі, представляє собою тверді або високов'язкі напіврідкі продукти різної рухливості, основою яких є залишки нафтопродукту, в якому містяться залишкові забруднення різного походження. Колір опадів, залежно від вмісту в них води, може змінюватися від чорного до світло-бурого, а щільність - від 0,9 до 1,8 т/м³ при 20° С [3]. Залишкові забруднення містять велику кількість твердих частинок, які представляють собою оксиди кремнію, кальцію, магнію, тобто речовин, що входять до складу атмосферного пилу, оксиди заліза, що є продуктами корозії, і органічні речовини - кокс, високополімеризовані вуглеводневі і гетероорганічні з'єднання і т. п., які утворюються при фізико-хімічних і хімічних перетвореннях нафтопродуктів.

Забруднення мінерального походження істотно ускладнюють процес видалення залишків нафтопродукту з резервуарів, збільшуючи трудоемність робіт; крім того, частинки мінерального походження сорбують на своїй поверхні органічні забруднення, створюючи конгломерати, що важко руйнуються, а тверді частинки оксидів заліза, магнію, кальцію і кремнію є стабілізаторами емульсій і значно уповільнюють їх руйнування.

Вода знаходиться в залишкових забрудненнях у вигляді емульсії зворотного типу «вода-мастило», тобто емульсованих в нафтопродукт. Обводненість залишкових забруднень викликана відстоюванням вільної води, що міститься в нафтопродукті, що зберігається, а також конденсацією в порожньому резервуарі атмосферної вологи, попаданням в резервуар крапельної вологи при його розгерметизації і т. п. В залишкових забрудненнях і залишках нафтопродукту з високою в'язкістю і щільністю вода може знаходитися у вигляді окремих включень, які надзвичайно важко відстоюються.

В'язкість залишків нафтопродукту, що знаходяться в резервуарі, може змінюватися в широкому діапазоні і залежить від вмісту в них емульсованої води. В'язкість різко зростає, якщо вміст води в нафтових залишках досягає 20-25 %, а при вмісті води 60-80 % осад практично перетворюється в нетекучу масу. В'язкість утвореного осаду різко зростає при пониженні температури: при досягненні температури 0° С осад згущується, і видалити його з резервуару без підігріву не представляється можливим.

Крім в'язкості і щільності відкладення, велику роль при їх видаленні з резервуарів грають такі фізико-механічні властивості, як напруга зсуву і модуль зсуву відкладення. Наявність даних про величину цих показників дозволяє правильно вибрати технологію очистки резервуара і зменшити пожежну небезпеку цього процесу.

При гідравлічному руйнуванні відкладення струменем миючої рідини необхідна енергія удару струменя залежить від властивостей забруднень. Ця залежність зберігається і при використанні для очистки резервуара хімічних реагентів [2].

Для розмиву відкладення необхідно, щоб створюване струменем миючої рідини тиск на одиницю площі було більше статичного напруження зсуву:

$$P > \tau_{cm} \quad (1)$$

де P - тиск струменя рідини, Па; τ_{cm} — статичне напруження зсуву відкладення, Н/м².

Дані про зміну статичного напруження зсуву в залежності від температури відкладення наведені на рис. 1.

Залежність напруження зсуву від температури відкладень виражається емпіричною формулою виду

$$\tau_{cm} = ae^{\epsilon t} \quad (2)$$

де t - температура відкладень, °С, $a = 51,4 \text{ кН/м}^2$ и $\epsilon = 0,12 \text{ 1/}^\circ\text{С}$, - експериментально визначені коефіцієнти для відкладень сирової нафти.

Коефіцієнти, які використані в формулі 2, залежать як від умов утворення і тривалості накопичення залишкових забруднень, так і від їх хімічного складу, у тому числі від співвідношення кількості неорганічних та органічних сполук у складі цих забруднень. Ці співвідношення можуть коливатися в дуже широких межах: вміст твердих частинок мінерального походження може становити від 0,3 до 56 % загального складу забруднень.

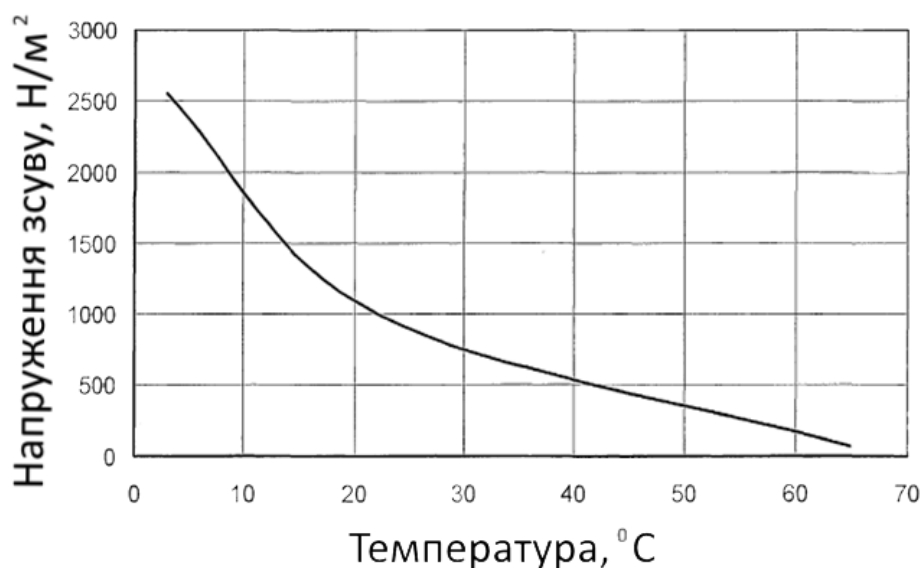


Рисунок 1 – Залежність напруження зсуву відкладень від температури

В літературі є дані про склад залишків, які утворилися в резервуарах після зберігання в них різних сортів нафтопродуктів. Ці данні, наведені в роботах [4 - 7], зведені в таблицю 1.

Таблиця 1 – Склад залишків в резервуарах після зберігання різних нафтопродуктів

Показчики	Паливо з нафти		Авіакеросин		Крекінг-керосин	Етилований бензин	Дизельне паливо	Мазут		
	сірчані	малосірчані	ТС-1	Т-1				9	10	11
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Зольність, %:	77	83	85	75	89	56-79	6-20	5,0	24,5	18,0
Вміст, %:										
води	10	7	3	5	-	-	-	12,5	7,0	20,0
орг. речовин	13	10	12	20	11	-	-	82,5	68,5	62,0
в тому числі:										
асфальтенів	-	-	-	-	-	-	-	-	9,0	И.5
карбенів	-	-	-	-	-	-	-	4,5	4,0	4,4
Склад, %:										
Вуглець С	9,9	12,3	7,2	12,3	15,3	-	50-85			
Водень Н	5,1	6,3	3,6	6,3	2,3	-	5-9,5			
Сірка S	0,6	0,7	0,04	0,8	0,1	-	1,3-4,7			

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Азот N	0,7	0,4	0,04	0,4	1,26	-	0,5-5,9			
Кисень O	41,6	28,3	34,8	24,7	22,7	-	6-27			
Залізо Fe	40,3	49,3	50,5	50,1	48,5	24-49	-			
Кремній Si	0,7	0,5	10,5	0,98	4,1	4-5	-			
Цинк Zn*	-	-	-	-	23-45*	-	-			
Свинець Pb	-	-	-	-	-	4-6	-			

* Вміст Zn у відкладеннях з оцинкованих резервуарів

Як видно з наведених у табл. 1 даних, залишки в резервуарах та інших ємкостях характеризуються великим вмістом органічних забруднень - асфальто-смолистих речовин, карбенив і карбоїдів, які є твердими емульгаторами, що створює певні труднощі при очищенні ємкості від забруднень. Високомолекулярна органічна частина залишкових забруднень, що представляє собою гідрофобні частки, які знаходяться у вигляді колоїдного розчину, має високу емульсуючу здатність по відношенню до води і може перешкоджати проведенню очистки ємностей із застосуванням поверхнево-активних речовин.

Утворення органічних речовин, що входять до складу залишкових забруднень, на думку авторів робіт [3, 8], відбувається під впливом факторів, які відображені нами на схемі, представленої на рис. 2.

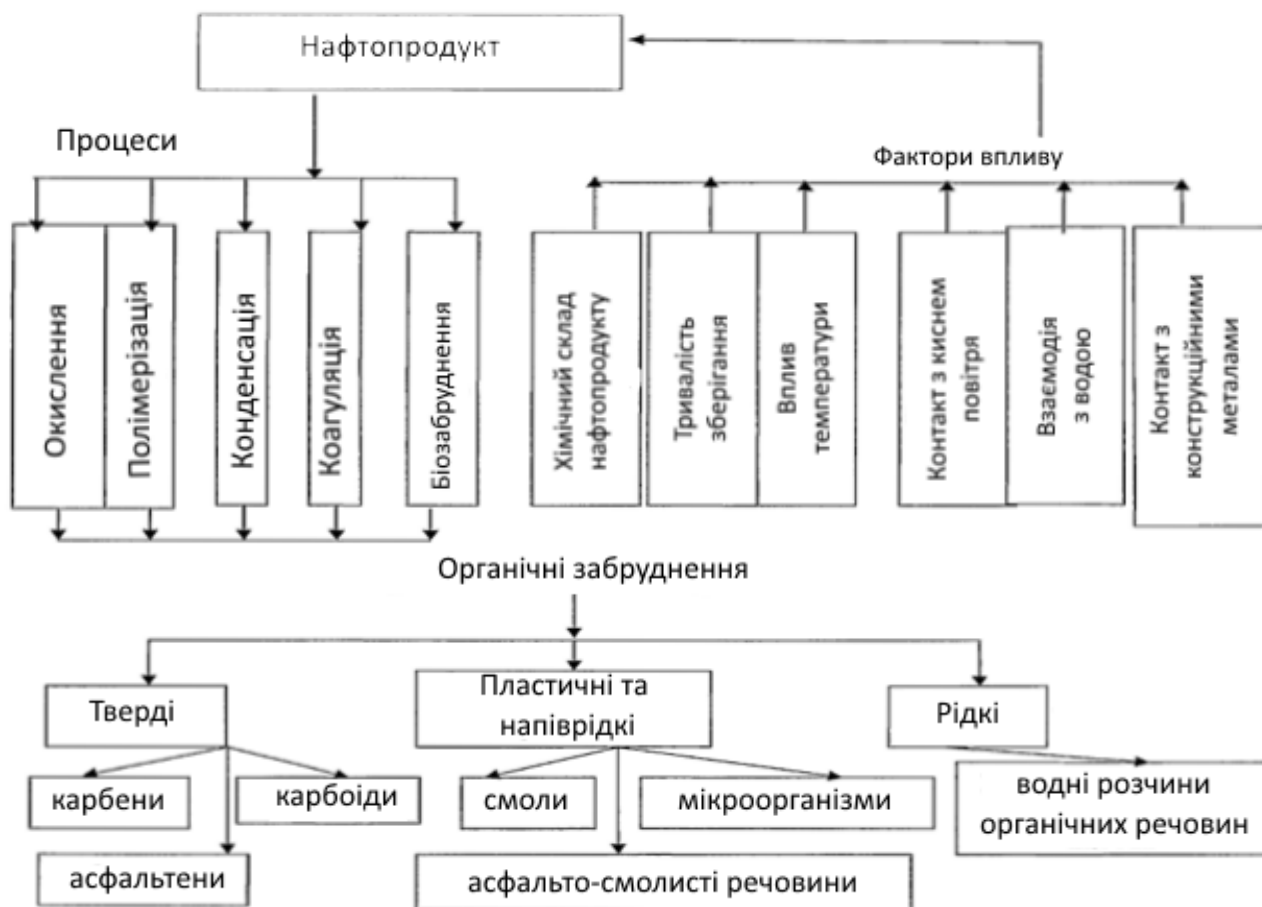


Рисунок 2 – Структурна схема утворення органічних забруднень в нафтопродуктах

З наведеної схеми ми бачимо, що вміст у залишкових забрудненнях органічних компонентів, в тому числі асфальто-смолистих речовин, обумовлено різними причинами.

Велике значення має хімічний склад і властивості нафтопродуктів, при зберіганні яких утворилися залишкові забруднення органічного походження.

Значний вплив на накопичення в осаді асфальто-смолистих речовин спричиняють тривалість зберігання нафтопродукту і його температура. За даними роботи [9], при підвищенні температури крекінг-залишків різко збільшується швидкість осадження карбоїдів.

Аналогічні результати, отримані при зберіганні нафти і нафтопродуктів в резервуарах різної конструкції, наведені в таблиці 1.

При зберіганні в резервуарах світлих нафтопродуктів (гасу, бензинів) хімічні зміни палив викликані в основному їх окисленням киснем повітря. Швидкість і глибина окисних перетворень світлих нафтопродуктів залежать від багатьох факторів. Головними з них є температура, світло, концентрація кисню, наявність каталізаторів та інгібіторів і т.п.

При окисленні палив спостерігається помітна тенденція до утворення нерозчинних в паливах смолистих продуктів і твердого осаду. Найбільш схильні до утворення смол паливні суміші, що містять компоненти крекінга, а також важкі палива [10]. Дослідження смолистої частини нерозчинних сполук, що накопичуються при зберіганні палив, показало, що вони містять значну кількість гетероорганічних речовин (з'єднань сірки, азоту, кисню), мають більшу молекулярний вагу, ніж смоли, розчинні в паливі, і містять більше кисню.

Крім цього, на утворення осадів впливає корозія металів в процесі зберігання палив при їх взаємному контакті. Склад відкладень, що утворилися, при зберіганні в резервуарах світлих нафтопродуктів (бензин, гас) значно відрізняється від складу відкладень в мазутних резервуарах. Як показано авторами [4, 10], ці відкладення характеризуються високою зольністю (56 - 89%) і меншим вмістом води (3 - 10%). Спектральний аналіз осаду показав, що основними елементами сухого залишку забруднень є залізо (40 - 50%) і кисень (23 - 42%), наявність яких підтверджує, що причиною утворення залишкових забруднень при зберіганні світлих нафтопродуктів є головним чином корозія внутрішніх поверхонь ємкостей.

Найбільш інтенсивне осадоутворення спостерігається при зберіганні крекінг-гасів, що відрізняються високим вмістом продуктів окислення, кількість яких в умовах тривалого зберігання неухильно зростає і досягає іноді 40% [4]. Крім цього зазначається, що при зберіганні крекінг-гасів в оцинкованих резервуарах в залишкових забрудненнях спостерігається підвищений вміст цинку (23 - 46%), що також свідчить про велику агресивність даного палива по відношенню до металу [4].

При зберіганні етилованого бензину на дні резервуарів утворюються білі або жовті осади, що викликано розкладанням антидетонаційної присадки, а також окисленням малостабільних вуглеводнів бензинів. Особливо швидко осади утворюються в південній кліматичній зоні. У великих полупідземних резервуарах осади можуть утворюватися через 1 - 1,5 роки, а в невеликих ємкостях об'ємом 50 м³ - вже через 2-3 місяці. Зольність осадів з резервуарів після зберігання етилованого бензину 56 - 79%. Велика кількість органічних смолистих речовин в осадах (21 - 44%) характерна для продуктів, що мають у своєму складі крекінг-компоненти.

При тривалому зберіганні дизельних палив утворюються осади, що складаються з мінеральних домішок, продуктів корозії металів, нерозчинних смол, а також стійких емульсій, що містять воду. До складу осадів входить близько 50% води, 40% палива, 8% мінеральних речовин, 2% смолистих продуктів [4]. Смолисті продукти утворюються в результаті окислення киснем повітря малостабільних компонентів палива.

Кількість залишкових забруднень утворюються в процесі зберігання нафтопродуктів в резервуарах, залежить від конструктивних особливостей резервуара від тривалості та умов зберігання, від сорту нафтопродукту. В різних умовах кількість відкладень в резервуарах істотно відрізняється. Наприклад, в резервуарах місткістю 5000 м³ після зберігання мазутів за даними різних авторів утворилося відкладень: 3 - 12 т [11], 110 т [3], 113,8 т [12], 400 т [13], 490 т [13].

За даними [11] на днищах резервуарів протягом року утворюється шар осадів:

в світлих нафтопродуктах - 5-10 мм; в оливах - 20 - 50 мм;

в мазутах і моторних паливах - 25 - 100 мм.

На рис. 3 приведена діаграма розподілу кількості відкладень, віднесеної до об'єму резервуарів, при зберіганні різних нафтопродуктів.

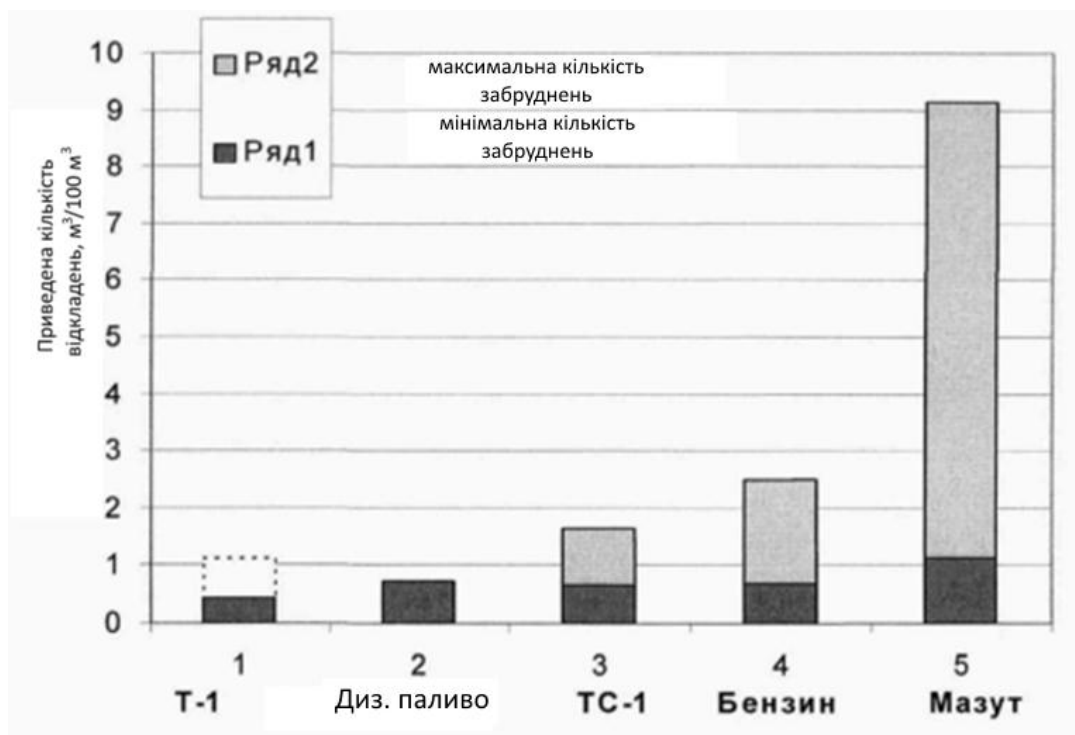


Рисунок 3 – Кількість залишкових забруднень, приведені до 100 м³ місткості резервуара

З рисунку видно, що різноманіття процесів, що відбуваються, при тривалому зберіганні різних нафтопродуктів, призводить до утворення в ємкостях відкладень, що значно відрізняються як за складом, властивостями, так і за сумарною кількістю.

Залишки після зберігання темних нафтопродуктів характеризуються підвищеною в'язкістю, щільністю, насиченістю водою а також більш високим утриманням органічної частини, що складається з асфальтосмолистих сполук, карбенів і карбоїдів.

Відкладення після зберігання світлих нафтопродуктів характеризуються великим вмістом неорганічних з'єднань, що представляють собою в основному продукти корозії металевих поверхонь резервуарів.

На підставі наявних в літературних джерелах даних важко зробити прогноз про кількість і склад залишкових забруднень, які можуть утворитися в горизонтальних резервуарах зі світлими нафтопродуктами, тому дане питання вимагає експериментального вивчення.

Висновки. Проведений аналіз залишкових забруднень, резервуарів для зберігання нафтопродуктів, характеру цих забруднень і їх впливу на пожежну безпеку дозволяє зробити наступні висновки:

- значну роль в процесі погіршення чистоти нафтопродуктів грають залишкові забруднення, що накопичуються в складських резервуарах і транспортних цистернах в процесі експлуатації;

- із способів очистки резервуарів найбільш комплексною є хіміко-механічна очистка, при якій здійснюється спільний гідромеханічний, тепловий та фізико-хімічний вплив на відкладення, що видаляються з резервуара;

в роботах, присвячених спеціальним технологічним операціям: завантаження, вивантаження, підігріву, інертизації газового середовища, мийки - мало вивчені питання пожежної та екологічної безпеки резервуарів, та потребує подальшого дослідження.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ГОСТ 12.1.004-91 (1999) - ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
2. Фатхнев ИМ., Бондаренко П.М. Способы очистки резервуаров при подготовке к ремонту М., ЦНИИТЭНефтехим, 1990. - 72 с.
3. Нестерова М.П., Кочкин П.И. Очистка емкостей от остатков нефтепродуктов. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1975. - 84 с.
4. Чертков Я.Б., Рыбаков К.В., Зрелов В.Н. Загрязнения и методы очистки нефтяных топлив. М., «Химия», 1970. 224 с.
5. Чертков Я.Б., Рыбаков К.В., Зрелов В.Н. Предотвращение загрязнений и очистка топлив. М., ГХДИИТЭНефтегаз, 1963. 100 с.
6. Рабей И.Л., Боровский А.И. и др. Очистка нефтеналивных судов и емкостей от остатков нефтепродуктов. М., «Транспорт», 1976. 136 с.
7. Евтихин В.Ф., Малахова С.Г. Очистка резервуаров от остатков и отложений нефтепродуктов. М., ЦНШЛЭНефтехим, 1984. 64 с.
8. Бедрик Б.Г., Чулков П.В. и др. Растворители и составы для очистки машин и механизмов. М., «Химия», 1989. 76 с.
9. Нагиев М.Ф. Переработка нефтяных остатков и использование остатков. Баку, Изд. АН АССР, 1957. 110 с.
10. Саблина З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. М., «Химия», 1974. 266 с.
11. Рожков И.В. и др. Защита от коррозии и зачистка резервуаров и тары. М, Изд. Мин. обороны, 1963. 118 с.
12. Очистка резервуаров от отложений котельного топлива (Япония). Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1983, № 4. с 13-14.
13. Донской В.В., Мансик Э.Б. и др. К вопросу очистки резервуаров от отложений ма-зута. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 1981, №6. С.5-7.

