

УДК 614.841.4

*А.Н. Ларин, д-р техн. наук, профессор, АПБУ,
А.А. Киреев, канд. хим. наук, преподаватель, АПБУ,
И.Н. Грицина, канд. техн наук, преподаватель, АПБУ,
Р.Н. Шостак, адъюнкт, АПБУ*

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИСПАРЕНИЯ

В работе проведено исследование закономерностей изменения свойств нефтепродуктов при испарении их из зоны повышенной температуры. Сделан вывод о идентичности процессов конвективного массообмена внутри резервуара при проведении огневых работ (выкипание нефтепродукта) и при проведении операций по дегазации и вентилированию резервуаров (испарение нефтепродукта).

Как известно из работ [1, 2, 7] компонентный состав нефтепродуктов стандартами не нормируется. Однако он косвенно регламентируется требованиями, предъявляемыми к физико-химическим показателям нефтепродуктов (октановое и цитановое числа, вязкость, фракционный состав, химическая стабильность и пр.), а также технологией производства нефтепродукта и исходной сырьевой базой.

Поэтому при исследовании процессов конвективного массообмена внутри резервуара в момент проведения огневых работ следует учитывать многокомпонентный состав нефтепродуктов [1, 3]. Неоднородность состава влияет на то, что в процессе испарения либо выгорания нефтепродукта происходит непрерывное изменение свойств паровой и жидкой фазы, изменяется давление насыщенных паров, молекулярная масса, вязкость, фракционный состав и другие показатели [1 – 3].

Данные газохроматографического анализа остатков выгорания либо испарения светлых нефтепродуктов (СНП) показывают, что с увеличением доли испарившегося (выгоревшего) СНП в остатке происходит относительное уменьшение легкокипящих и увеличивается содержание высококипящих компонентов, фракций в целом. Это обусловлено повышением температуры выкипания фракций нефтепродукта. О динамике выкипания (выгорания) индивидуальных углеводородов бензина, можно судить по данным табл. 1.

В остатках бензинов А-76 и АИ-93 наблюдается прямая зависимость между температурой кипения отдельных углеводородов, входящих в состав бензинов (пентан, гексан, гептан, октан, толуол), и

степенью их выгорания. Что ещё раз подтверждает тот факт, что первым этапом горения является испарение (выкипание). Соответственно скорость испарения фракции будет непосредственно влиять на процесс горения.

Установлено, что в процессе испарения нефтепродуктов увеличивается плотность, вязкость и поверхностное натяжение. Исследованиями [4] установлено, что кинематическая вязкость повышается при испарении 90% бензина на 15%, а поверхностное натяжение на 10%. Плотность бензина в процессе его испарения увеличивается более чем на 10% [2, 7]. Также увеличивается молекулярная масса. Так при испарении 90% бензина молекулярная масса изменяется на 63% [2, 3].

Однако, несмотря на то, что состав СНП в процессе испарения постоянно меняется, невыгоревшая часть сохраняет признаки исходного нефтепродукта. Более того, по наличию некоторых групп углеводородных соединений в остатке можно говорить не только о виде, марке нефтепродукта, но и о заводе производителе и месторождении исходного сырья. Так, например, для остатков бензинов характерно преимущественное содержание толуола, этилбензола, ксилолов, декана. Тогда как, для остатков среднедисциплярных топлив характерно содержание групп атомов углерода $C_{15} - C_{20}$ (керосины, реактивные топлива) или $C_{15} - C_{25}$ (дизельное топливо). Что в дальнейшем при более глубоком исследовании этого вопроса может уменьшить время и увеличить качество проведения экспертиз при расследовании случаев пожаров и поджогов.

Таблица 1 – Остаточное содержание индивидуальных углеводородов в остатках фракций бензинов, % (масс.) от исходного содержания

Углеводород	Бензин А-76		Бензин АИ-93	
	Степень испарения, % (масс.)			
	53,2	90,3	51,7	84,5
Пентан	16,4	-	3,2	-
Гексан	32,0	0,4	17,4	0,5
Гептан	41,5	3,6	39,3	2,4
Толуол	32,1	9,5	44,7	9,8
Октан	70,0	16,7	64,1	15,3
Ксилолы+Этилбензол	68,6	19,7	71,3	26,4
Декан	72,3	37,6	80,9	40,3

Данные спектральных методов анализа компонентного состава СНП также подтверждают изменение состава нефтепродуктов в результате испарения.

Характер ИК–спектров среднедисциплярных топлив при их испарении практически не меняется. У бензинов, однако по мере

испарения происходит заметное увеличение интенсивности полос поглощения при 1600 и 3050 см⁻¹, что свидетельствует о возрастании в остатках относительного содержания ароматических углеводородов.

Накопление ароматических ингредиентов топлив в остатках прослеживается и по данным УФ – спектроскопии.

Так, вид УФ–спектра большинства СНП при испарении мало изменяется, за исключением незначительных батохромных сдвигов максимума поглощения. Однако оптическая плотность в области поглощения у всех без исключения СНП по мере испарения последовательно возрастает. Что указывает на преимущественное испарение алифатических и нефтёновых компонентов топлив. Конечно, ароматические углеводороды также испаряются и абсолютное их количество снижается, однако относительная концентрация в остатке возрастает в 2-3 раза.

Лучше других при испарении в остатке сохраняются люминесцирующие компоненты СНП, в состав которых входят, в частности, полиядерные ароматические углеводороды. У бензинов, например, удельная интенсивность люминесценции в основной полосе возбуждения при 430 нм возрастает прямо пропорционально степени испарения, а общая интенсивность люминесценции всего остатка при испарении практически не меняется. Таким образом, происходит накопление люминесцирующих компонентов в остатке.

Непрерывное изменение данных показателей обуславливает нестационарность процесса конвективного массообмена.

На рис. 1 представлено изменение основных физических показателей бензина марки А-76 в процессе его испарения [2]. Текущие значения давления насыщенных паров P_{si} , молекулярной массы μ_i , температуры начала кипения $t_{нк}$, середины кипения t_{cp} и 90 % выкипания - t_{90} , отнесены к их исходным значениям, и представлены в безразмерном виде как изменение некоторой функции $f(\bar{G})$:

$$f(\bar{G}) = \frac{1}{t_{90}}, \quad f(\bar{G}) = \frac{1}{t_{cp}}, \quad f(\bar{G}) = \frac{1}{t_{нк}}, \quad f(\bar{G}) = \bar{\mu} - 1, \quad f(\bar{G}) = \bar{P}_s$$

где, $\bar{G} = \frac{G_i}{G_0}$ - относительная доля испарённого нефтепродукта; G_i – остаточный объём нефтепродукта; G_0 – исходный объём нефтепродукта до начала испарения; $\bar{\mu} = \frac{\mu_i}{\mu_0}$ - относительное изменение молярной массы; μ_i – молярная масса фракции в процессе

испарения; μ_0 – исходная молярная масса; $\bar{P}_S = \frac{P_{S_i}}{P_{S_0}}$ – относительное изменение давления насыщенных паров нефтепродукта при испарении; P_{S_i} – давление насыщенных паров в процессе испарения; P_{S_0} – исходное давление насыщенных паров.

Очевидно, что наиболее резко изменяется давление насыщенных паров. Исследования проведенные в работах [3-5] также подтвердили увеличение температуры начала кипения, середины и выкипания фракции нефтепродукта ($t_{нк}$, $t_{ср}$ и t_{90} соответственно) в процессе испарения и выкипания.

Проведённое сравнение опытных данных [2, 3, 5] по определению температуры начала кипения, при различных долях испарённого бензина, с кривыми выкипания бензина показали, что при $\bar{G} = 0,1 \dots 0,82$ функцию изменения температуры начала кипения каждой последующей фракции в процессе испарения бензина можно описать кривой выкипания этого бензина. Данный вывод подтверждают экспериментальные данные А.С. Ирисова [5], который исследовал динамическое испарение капель распылённого бензина в диапазоне скоростей и температур, соответствующих процессу испарения в карбюраторных двигателях. Ряд его опытов показал, что температура начала кипения испарённых остатков совпадает с температурой выкипания при условии равенства долей испарённого и выкипевшего бензинов:

$$\bar{G}_{\text{исп}} = \bar{G}_t,$$

где, $\bar{G}_{\text{исп}}$ – доля испарённого бензина; \bar{G}_t – доля выкипевшего бензина.

При расчёте потерь нефтепродуктов от испарения, давление насыщенных паров обычно определяют по эмпирическим формулам [2, 4]:

$$P_S = P_{S_0} e^{-K\bar{G}}, \quad (1)$$

$$P_S = a e^{-b(t-t_{нк})}, \quad (2)$$

где, t - температура конца кипения фракции нефтепродукта а, b - индивидуальные показатели нефтепродукта; K - коэффициент, зависящий от свойств нефтепродукта:

$$K \approx 0,188 \cdot (t_{20} - t_{НК}) \approx 0,376 \cdot (t_{10} - t_{НК}),$$

где, t_{10} , t_{20} – температуры выкипания 10% и 20% нефтепродукта, соответственно.

Формула (1) была получена автором при сравнительно небольших долях испарённого бензина [5], в то время, как формула (2) получена при исследовании процессов испарения нефтепродуктов в результате выкипания [4, 6].

На рис. 2 приведено сравнение опытных данных [2-6] с расчётом по эмпирическим формулам (1) и (2).

При расчёте по (2) коэффициенты принимались для бензина марки А-76 равными $a = 2,128$ и $b = 0,7939$.

Отклонение расчётных данных по этим формулам составляет до 14%. Установлено, что выражения (1) и (2) вполне могут быть применены для расчёта процесса полного испарения нефтепродукта в результате проведения огневых работ.

Как уже было сказано, при испарении нефтепродукта изменяется также его молярная масса. Известна эмпирическая формула (3) [2], используемая для определения молекулярной массы при испарении нефтепродукта со свободной поверхности:

$$\mu = 45 + 0,6 \cdot t_{НК}. \quad (3)$$

Проведённое на рис. 3 сравнение опытных данных [3, 6] изменения молекулярной массы в процессе испарения нефтепродуктов с различными исходными свойствами с данными расчёта молярной массы по формуле (3) показало, что данные опытов и расчётов согласуются. Отклонение данных опытов от расчёта по формуле (3) составило $\pm(6 \div 8) \%$.

Таким образом, полученный результат позволяет сделать заключение о возможности использования эмпирических формул (1), (3) Н.Н. Константинова [6] и (2) А.С. Ирисова [5] для расчёта молярной массы и давления насыщенных паров путём подстановки вместо $t_{НК}$ соответствующих значений температур выкипания данной фракции нефтепродукта.

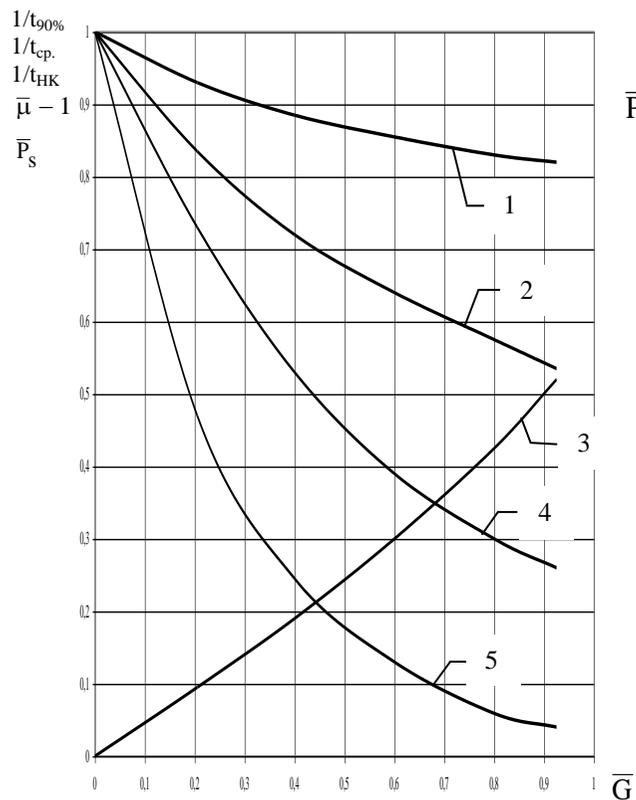


Рисунок 1 – Изменение физических свойств нефтепродукта в результате испарения: 1 – $f(\bar{G})=1/t_{90\%}$; 2 – $f(\bar{G})=1/t_{cp}$; 3 – $f(\bar{G})=\bar{\mu} - 1$; 4 – $f(\bar{G})=1/t_{НК}$; 5 – $f(\bar{G})=\bar{P}_s$.

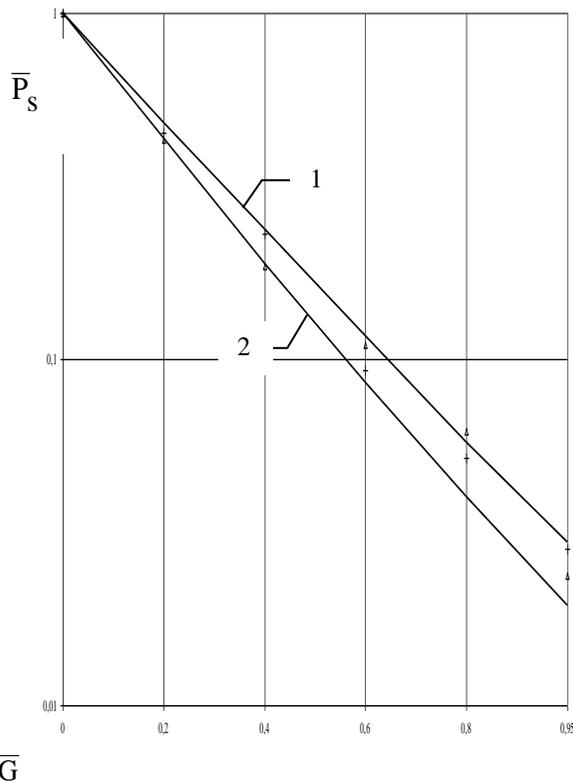


Рисунок 2 – Изменение давления насыщенных паров при испарении бензина А-76: 1 – расчёт по формуле (1); 2 – расчёт по формуле (2); + – результаты [4, 5]; Δ – результаты [6]

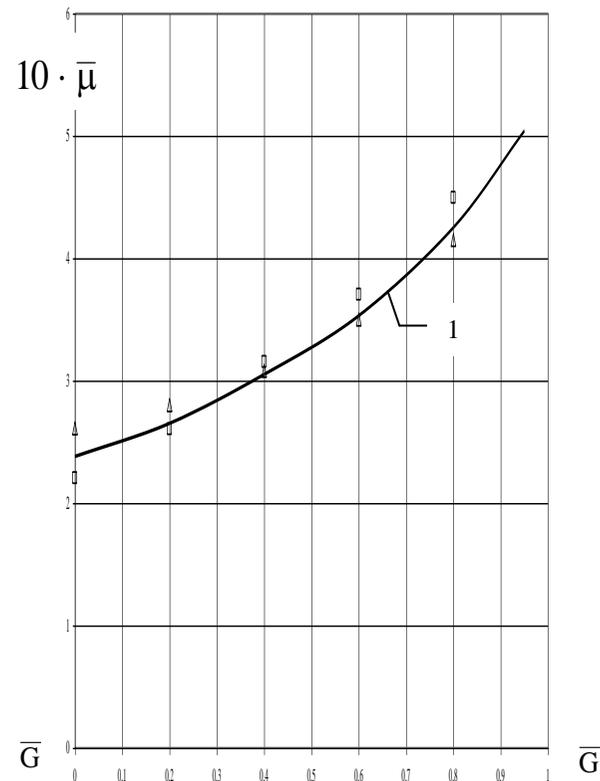


Рисунок 3 – Изменение молярной массы в процессе испарения нефтепродуктов: Δ – результаты [5]; □ – результаты [6]; 1 – расчёт по формуле (3)

Из всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

* Полученные результаты в дальнейшем могут ускорить и увеличить точность проведения экспертиз при расследовании фактов пожаров и поджогов.

* При проведении огневых работ (выкипание нефтепродукта в районе пятна нагрева), а также при проведении операций дегазации и вентилирования (испарение нефтепродукта со свободной поверхности внутри резервуара) процессы конвективного массообмена протекают идентично. Отличие заключается в различной интенсивности испарения ввиду различий в температурных режимах этих операций.

* Допустимо использование для расчёта давления паров формул (1) и (2), а для молярной массы фракции - формулы (2) при обработке опытных данных исследования конвективного массообмена внутри резервуара при проведении огневых работ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Шостак Р.Н., Ларин А.Н., Киреев А.А. К вопросу обеспечения пожаровзрывобезопасности огневых работ на резервуарах. Проблемы пожарной безопасности. Сб. науч. тр. АПБУ. – Вып. 11. – Харьков: Фолио, 2002. – С. 186-192;

2 Саблина З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив – М.: Химия, 1972. – 280с.

3 Изменение состава светлых нефтепродуктов при выгорании. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Сб. науч. тр. М.: ВНИИПО, 1982. – С. 180 – 184.

4 Назаров В.П. Очистка резервуаров от остатков светлых нефтепродуктов перед проведением огневых работ. Дис. канд...техн. наук. – М.ВИПТШ, 1980. – 250с.

5 Ирисов А.С. Испаряемость топлив для поршневых двигателей и методы её исследования. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 306с.

6 Константинов Н.Н. Борьба с потерями от испарения нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 328с.

7 Справочник химика. Т.6 “Нефть и нефтепродукты” под ред. Б.П. Никольского – М.: Химия, 1968. – 976с

Статья поступила в редакцию 14.10.2002 г.