

ФТОРТЕНЗИДОВМІСНЕ ПЛІВКОУТВОРЮЮЧЕ ПОКРИТТЯ ЯК ЗАСІБ ДЛЯ ЗБЕРЕЖЕННЯ ЛЕГКИХ ФРАКЦІЙ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СПОЛУК В РЕЗЕРВУАРАХ

Проаналізовано склад та властивості фтортензидовмісного захисного покриття як засобу від випаровування легких фракцій бензинів при їх довгостроковому зберіганні в резервуарах, проведено дослідження взаємодії між собою складових компонентів композиції захисного покриття та розраховані їх ІЧ-спектри квантово-хімічним методом з використанням пакета програм Hiperchem.

Проанализированы состав и свойства фтортензидного защитного покрытия как средства от испарения легких фракций бензинов при их длительном хранении в резервуарах, проведены исследования взаимодействия составляющих компонентов защитного покрытия между собой и рассчитаны их ИК-спектры квантовохимическим методом с использованием пакета программ Hiperchem.

The composition and properties of fluorosurfactant protective coating against evaporation of light fractions of petrols during their long-term storage in reservoirs are analysed, the research of protective coating components interaction is conducted, and their IR-spectra are computed by a quantum-mechanical method using Hiperchem program package.

В умовах сьогоденнішніх енергетичної та екологічної криз, що зумовлені постійно зростаючим дефіцитом легкодоступних енергоресурсів та техногенним навантаженням на довкілля, пошук нових наукових підходів і технологічних рішень зменшення втрат енергоресурсів і рівня забруднення навколишнього середовища є надзвичайно актуальною задачею. Її актуальність особливо загострюється з огляду на значну питому вагу нафти і нафтопродуктів в енергетичному балансі України [1], зокрема, в забезпеченні функціонування промисловості і транспорту, з іншого боку, незалежно від виду втрат рідких нафтопродуктів, урешті-решт всі вони потрапляють до атмосфери, що негативно впливає на навколишнє середовище та людину.

За різними оцінками на шляху від свердловини до паливних баків транспортних засобів втрати рідких вуглеводнів становлять від 3 до 5 %. З огляду на це світовою практикою накопичено значний досвід захисту рідких вуглеводнів від випаровування шляхом [2]:

- зменшення об'єму газового простору над паливом,
- скорочення амплітуди коливання температури паро-повітряної суміші резервуара,
- збільшення надлишкового тиску при зберіганні нафтопродуктів,
- застосування різних систем вловлювання пари нафтопродуктів.

Сьогодні для зниження втрат легких фракцій вуглеводневих рідин запропоновано і застосовується досить багато методів та пристроїв,

кожен з яких має певні недоліки та переваги, але всі вони не забезпечують повного унеможливлення процесів випаровування нафтопродуктів [3, 4, 5, 6].

Одним із перспективних методів вирішення проблеми випаровування легких фракцій вуглеводневих рідин під час їх тривалого зберігання є використання поверхнево-активних речовин (ПАР) різних класів та створення захисного плівкоутворюючого покриття на їх основі.

Тому метою нашої роботи було створення ефективного стабільного захисного покриття для зменшення випаровування вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні на основі дослідження властивостей широкого спектру поверхнево-активних речовин, створення умов для їх стабілізації на поверхні вуглеводнів, виявлення механізму взаємодії складових компонентів між собою.

Після проведення патентного та літературного пошуку нами насамперед були сформульовані ряд вимог до захисного покриття з усуненням недоліків попередніх розробок [7].

Початковим кроком у розробці складу покриття, що відповідає поставленим вимогам, був пошук молекулярних структур та встановлення взаємозв'язку між структурою та ізолюючою властивістю молекул.

На основі експериментальних досліджень знайдено склад композицій, здатних утворювати стійкі та ефективні покриття. Нерозчинний полімерний комплекс було одержано з аніонної поліози та катіонної ПАР, при цьому було мо-

жливим включення до його складу іонного полімеру, іонної фторованої ПАР однієї або більше неіоногенної ПАР, зшивача і води. Наявність такої суміші стимулює процес формування змішаних міцел у водному розчині. Склад покриття, що включає достатню кількість полімеру, неіоногенної ПАР, зшивача і води, макси-

мізує електропритяжіння між змішаними міцелами ПАР та полімером, не спричинюючи осадження комплексу покриття.

Серед ПАР, з якими проводили дослідження, слід виділити неіоногенні ПАР (твіни) – продукти приєднання етиленоксидів до моноестера сорбітону та жирної кислоти:

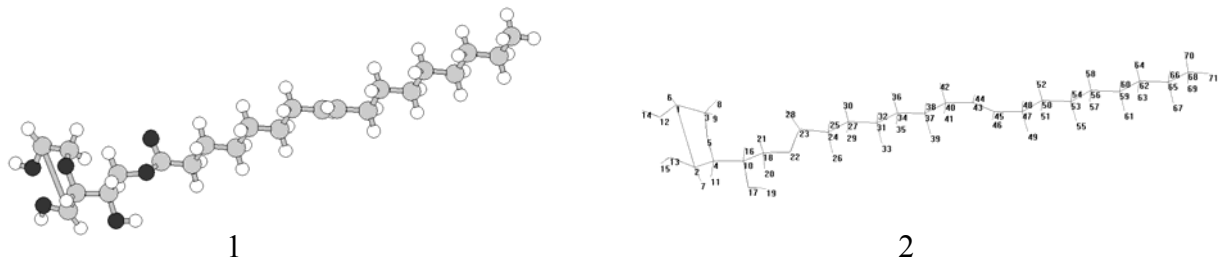


Рис. 1. ІЧ-спектри складових захисного плівкоутворюючого покриття № I:
1 – суміш: AFFF та твін-80; 2 – спектр AFFF; 3 – твін-80

Неіоногенні ПАР не дисоціюють у воді на іони. Їх розчинність зумовлена наявністю у молекулах гідрофільних ефірних та гідроксильних груп, найчастіше всього поліетиленгліколієвого ланцюга [8]. При їх розчиненні утворюються гідрати внаслідок утворення водневого зв'язку між кисневими атомами поліетиленгліколієвого залишку та молекулами води.

Змочувальна здатність неіоногенних ПАР залежить від структури; оптимальні змочувальні властивості мають ПАР розгалуженої будови [9]. Вони добре сумісні з іншими ПАР – фтортензидами (фторованими поверхнево-активними речовинами (ФПАР)), неполярна частина молекул яких містить фторвуглеводневий радикал, на які розповсюджується класифікація ПАР, а також номенклатура та класифікація фторорганічних сполук). Фтортензиди – перфтор-, або поліфторзаміщені ПАР – мають значно переважні властивості, як відповідні незаміщені ПАР з хімічної та термічної стійкості, мають більшу поверхневу активність у водних середовищах [10]. Наприклад, фторвуглеводневі сульфонати стійкі в концентрованих розчинах сильних кислот, $t_{розкл.} > 350$ °С. Найкращі антипожежні властивості має піноутворювач «легка вода», здатна створювати на палаючій поверхні тонку прозору плівку. Це розчин амонійних солей – аміноалкіламідів перфторкарбонних та перфторалкансульфокислот або деяких інших поліфторвмісних амідосульфонатів. Для деяких фтортензидів критична

концентрація міцелоутворення 14...18 мН/м [11].

Було проведено дослідження компонентів захисного покриття між собою методом ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри записували на приладі Thermo Nicolet NEXUS. Для цього рідкі індивідуальні компоненти та їх суміш, що утворювала захисну композицію, розмішували в рідинній кюветі, у якій використовувались віконця з бромистого калію. Як приклад, на рис. 1 наведені інфрачервоні спектри індивідуальних складових покриття (2,3) та покриття (1).

Як видно зі спектру 1, що AFFF взаємодіє з твіном і при цьому смуга поглинання 1746 см^{-1} , що відповідає карбонільній групі, зміщується до 1640 см^{-1} з утворенням органічної сполуки за рахунок водневих зв'язків. Слід відзначити, що інтенсивність смуги поглинання 1640 см^{-1} зростає порівняно з початковим спектром AFFF.

Для віднесення смуг поглинання в ІЧС індивідуальних компонентів та покриття були розраховані ІЧ-спектри квантовохімічним методом з використанням пакету програм Hyperchem [12]:

- виявлено, що між неіоногенними та фтортензидовмісними ПАР утворюються органічні стійкі сполуки, що стабілізуються полівініловим спиртом.

- виконано віднесення смуг поглинання до певних коливань атомів в молекулах рис. 2-5:

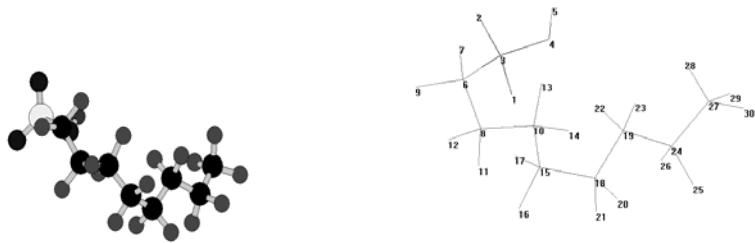


Рис. 2. Молекула $C_8F_{14}SO_3H$

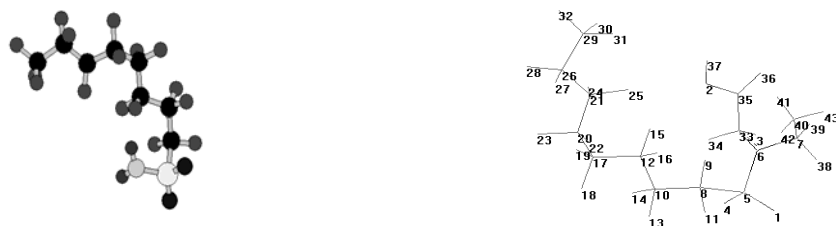


Рис. 3. Молекула $R_7SO_2NH_2$

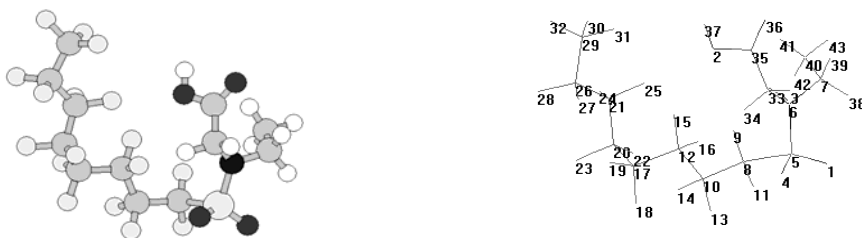


Рис. 4. Молекула $R_7SO_2N(R)CH_2COOH$

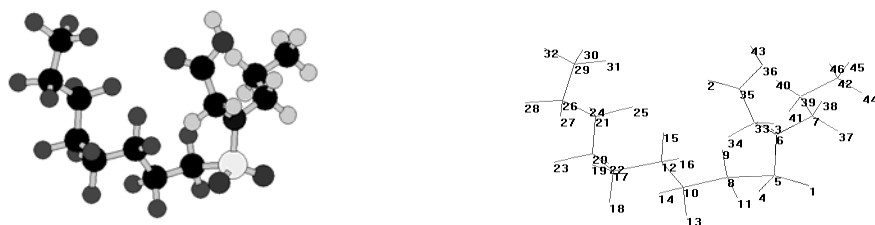


Рис. 5. Молекула $R_7SO_2N(R)CH_2CH_2COOH$

Смуги поглинання «Твін-80»

| № | NIST | ICH | Hyperchem | I | Віднесення смуг поглинання |
|----|------|------|-----------|---------|---|
| 1 | 3412 | | 3897,73 | 4,813 | 17-19 |
| 2 | | | 3183,36 | 0,018 | 70-68-69-71 |
| 3 | | | 3086,34 | 0,002 | 70-68-69-71 |
| 4 | | | 3044,87 | 2,648 | 6-1-8 |
| 5 | | | 3019,52 | 0,052 | 42-40-41 |
| 6 | 2915 | 2927 | 2964 | 1,65 | 25-24-26-27-29-30 |
| 7 | 2857 | 2870 | 2884,78 | 0,859 | 4-11 |
| 8 | | 2862 | 2837,08 | 0,098 | 10-16 |
| 9 | 1949 | 1967 | 1976,83 | 107,755 | 23-28 |
| 10 | 1736 | 1746 | 1891,09 | 0,006 | 43-45 |
| 11 | 1639 | 1643 | 1552,23 | 4,885 | 13-15-2-4 |
| 12 | 1464 | | 1533,85 | 6,339 | 14-12-1-3-9 |
| 13 | 1351 | 1466 | 1443,64 | 0,109 | 24-27-31-34-40-43-45-47-50-53-56-59-62-65-68 |
| 14 | 1328 | 1354 | 1335,44 | 10,466 | 13-15; 4-5 1 деформаційні коливання |
| 15 | | | 1288,61 | 14,412 | 3-5 |
| 16 | 1255 | 1254 | 1247,04 | 0,593 | C-H по ланцюгу 24-...-68 |
| 17 | | | 1176,69 | 0,018 | C-H по всьому ланцюгу і 5-4-11 |
| 18 | 1111 | 1049 | 1033,38 | 0,038 | C-H по 40-42-43-44-45-46 |
| 19 | 943 | 953 | 967,2 | 4,864 | 17-18; 4-5 деформаційні коливання в кільці і головне 3-9;3-8;4-11; 2-4-10 |
| 20 | 885 | 887 | 922 | 4,233 | 43-44-45;3-8-9 деформаційні коливання позаплощинні 4-5-9 |
| 21 | 842 | 852 | 864,63 | 0,382 | C-H по всьому ланцюгу |
| 22 | | | 834,97 | 0,047 | C-H 25-26;29-30;32-33;35-36;38-39;41-42;45-46;51-52 |
| 23 | | | 813,14 | 0,114 | C-H по всьому ланцюгу |
| 24 | 718 | 729 | 789,91 | 0,293 | C-H по ланцюгу 24-26-25;29-30 |
| | 662 | | 698,57 | 7,346 | 2-15;4-5;22-23 |
| | | | 627,56 | 7,617 | 22-23 |
| | | | 586,25 | 1,023 | 37-40; 43-45;45-47;47-50 |
| | | | 571,98 | 2,229 | 22-23;4-10;2-4;2-13 деформаційні коливання |
| | | | 504,42 | 0,297 | Деформаційні коливання по ланцюгу C-C 31-34;37-40 і т.д. |

Результати розрахунків та віднесення смуг поглинання, як приклад, наведено в табл. 1.

Фторована ПАР малорозчинна у вуглеводнях та добре розчинна у воді, зменшує іонізуючу здатність та має таку величину густини, завдяки якій добре розподіляється на поверхні вуглеводневих рідин, створюючи захисну плівку. Фторована ПАР із неіоногенною складовою призводить до істотного зменшення поверхневого натягу вуглеводневої рідини. Неіоногенна ПАР до фторованої ПАР бралася у співвідношенні від 7:1 до 10:1, оскільки попередніми дослідженнями було встановлено, що за таких умов не відбувається осадження покриття. Зшивач має велику спорідненість до води, отже і велику розчинність у воді, збільшує товщину та механічну міцність покриття, підтримує формування структурованих рідких фаз у ньому,

покрощує еластичність покриття та збільшує текучість піни. Зшивач також підвищує сумісність концентрованого складу піни та запобігає осадженню покриття, збільшуючи товщину покриття та його механічну міцність.

Встановлено, що притягування ПАР/полімеру збільшує стабільність покриття. В якості полімеру використовувався полівініловий спирт $[-CH_2 - CH(OH) -]_n$ термопласт мікрокристалічної структури; мол. м. 10...50 тис.; $t_{ст}$ 57 °C; густина 1,29 г/см³; $t_{розкл.}$ 220...235 °C (без плавлення); розчиняється в гарячій воді, гірше в гліколях; стійкий в маслах, жирах, в розчинах кислот і лугів [12].

Випробовування стабільності покриття проводили в екзотермічних умовах за схемою на рис. 6 (у температурному режимі 0...40 °C)

[13]. Склад покриття наносили на поверхню вуглеводневих сполук:

- н-Пентан
- н-Гексан
- н-Гептан
- н-октан
- Бензол
- Толуол
- н-нонан
- 2-метилпентан
- 2,2-диметилбутан
- 3-метилпентан
- 2,3-диметилбутан
- Циклогексан
- Ізооктан (2,2,4-триметилпентан)
- модельної суміші бензину
- бензину А-95

та визначали концентрацію пари вуглеводнів у повітрі над захисним покриттям.

Шар дослідної рідини 13 висотою 40 мм розміщували в комірці 11 і досліджували її випаровування при постійній температурі (інтервал досліджуваних температур 0...40 °С). Задану температуру підтримували термостатом 14.

Дослідна комірка виготовлена зі скляної трубки діаметром 50 мм та висотою 100 мм. Для того, щоб в системі досягти насичення повітря парою дослідної рідини, швидкість повітря, що проходило через комірку 11 підтримували рівним 0,5 мл/хв. Повітря подавали компресором 9 під постійним тиском, який регулювали маностатом 10. Утворена суміш повітря-вуглеводнева рідина проходила через термостатований об'єм, під'єднаний до крана дозатора 4. Швидкість потоку повітря, що проходило через дослідну комірку, вимірювалось реометром 8. Газ-носії (гелій з балона 1) подавався через кран дозатора 4 на хроматографічну колонку 6, на якій проходило розділення суміші повітря-гексан і в подальшому на детектор за теплопровідністю – катарометрі 7. При переключенні крана дозатора 4, як зображено пунктиром, потік газу-носія проходив через дозуючий об'єм 5 і виштовхував з нього суміш повітря та гексану на хроматографічну колонку 6, де відбувалось їх розділення з подальшим визначенням кількості речовини на детекторі за теплопровідністю – катарометрі 7.

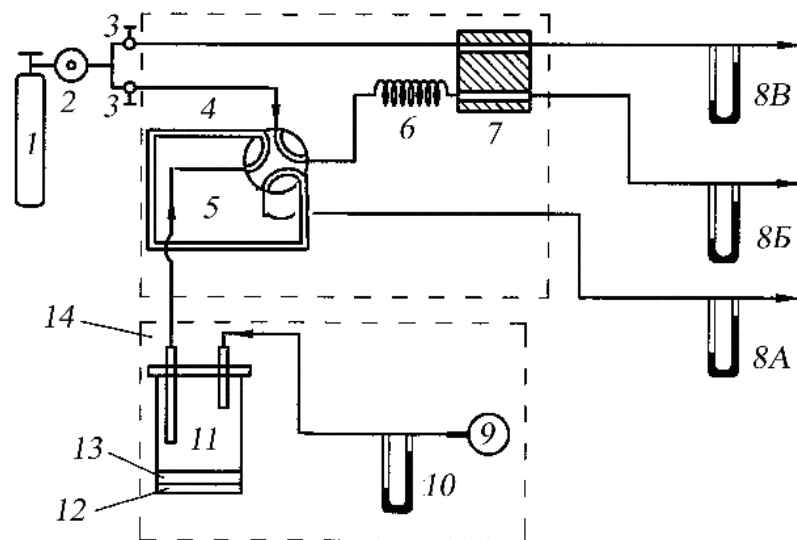


Рис. 6. Схема експериментальної установки:

- 1 – балон з гелієм; 2 – редуктор; 3 – регулятор потоку газу; 4 – шестиходовий кран-дозатор; 5 – дозуючий об'єм; 6 – хроматографічна колонка; 7 – детектор-катарометр; 8 – реометр (вимірювач швидкості потоку); 9 – компресор; 10 – маностат; 11 – комірка для дослідження процесу випаровування; 12 – шар ПАР; 13 – вуглеводнева рідина; 14 – термостат

Отже поставлену задачу зменшення втрат від випаровування вуглеводневих рідин при їх довготривалому зберіганні нами вирішено шляхом створення стійкого покриття, до складу якого входять неіоногенна ПАР, фторвмісна ПАР, полімер та вода, яке працює в діапазоні температур 0...40 °С протягом року.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Козин, Л. Ф. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы [Текст] / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – К.: Наук. думка, 2006. – 772 с.
2. Коршак, А. А. Современные средства сокращения потерь бензинов от испарения [Текст]. –

- Уфа: ООО «Дизайн Полиграф Сервис», 2001. – 144 с.
3. Банников, А. Г. Охрана природы [Текст] / А. Г. Банников, А. К. Рустамов, А. А. Вакулин. – М.: Агропромиздат, 1985.
 4. US Patent № 5265651 Int. Cl. B65D 88|46 / T. K. Perkins, S. Thach / Foam reduction of vapor emissions from storage tanks [Текст]. – Publ. 30.11.1993.
 5. US Patent № 3943721 Int. Cl. B65D 88|46 / P. J. Azalbert, A. Tassin, J. C. Pech, H. Christian / Reservoir for storing hydrocarbon liquids and process for fabricating the same [Текст] – Publ. 03.06.1976.
 6. US Patent № 4035149 Int. Cl. B65D 88|46 / P. R. Scott, W. D. Johnston, K. L. Jerome / Vapor barriers for liquid conservation [Текст]. – Publ. 07.12.1977.
 7. Спаська, О. А. Зменшення випаровування вуглеводневих рідин плівкоутворюючими пінами [Текст] / О. А. Спаська, С. В. Бойченко, С. В. Іванов // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 1. – С. 119-123.
 8. Файнгольд, С. И. Успехи коллоидной химии [Текст] / С. И. Файнгольд, В. П. Тихонов; под ред. И. В. Петрянова-Соколова и К. С. Ахмедова. – Ташкент, 1987.
 9. Промышленные фторорганические продукты [Текст]: справочник. – Л., 1990. – С. 367-403.
 10. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии [Текст], [пер. с англ.]. – М., 1980.
 11. Мацуо, М., в кн.: Соединения фтора: синтез и применение [Текст] / М. Мацуо, С. Отоси; под ред. Н. Исикава, [пер. с япон.]. – М., 1990. – С. 157-182.
 12. Шиц, Л. А. Справочник химика [Текст]. – Т. 1 / Л. А. Шиц. – М.-Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. литературы, 1962.
 13. Вигдергауз, М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти [Текст] / М. С. Вигдергауз. – М.: Наука, 1973. – 256 с.

Надійшла до редколегії 22.05.2008.