

低渗透型加油机胶管的研发及应用

张洪生

(沈阳新飞宇橡胶制品有限公司, 辽宁 沈阳 114000)

摘要:分析引起车用汽油硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质含量超标的原因,系统综述加油机胶管的使用现状、相关标准、低渗透型胶管研发背景、结构、技术优势。使用低渗透型加油机胶管代替现用普通加油机胶管可以解决汽油流经胶管引起硫含量和胶质含量超标的问题,在防止大气污染方面具有积极意义,具有广阔的市场应用前景。

关键词:加油机胶管;低渗透性能;硫含量;胶质含量;汽油质量

中图分类号:TQ336.3

文章编号:2095-5448(2019)08-0439-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.08.0439

2012年以来,云南、贵州和广西等地相继曝出汽油中胶质含量超标导致汽车气门损坏以及硫含量超标等事件,引发各方关注。无论是PM_{2.5}等颗粒物、氮氧化物还是碳氢化合物、一氧化碳的排放量均会随着硫含量增大而增大。硫含量是燃油的标志性指标,是决定油品质量的关键因素。

为了提高油品质量,我国大型石油公司已率先在提高油品质量的战略层面做了大量工作。油品硫含量从国Ⅲ汽油标准的小于150 mg·kg⁻¹降至国Ⅴ标准的小于10 mg·kg⁻¹。国Ⅴ汽油质量标准与欧Ⅴ标准相当,属世界最高汽油质量标准。

虽然经过努力,油品中的硫含量大幅降低,但油品在经过加油机胶管加注后,汽油中硫含量、胶质含量大幅提高,说明普通加油机胶管对汽油产生了污染(检测数据详见表1),若不解决

此问题,花费大量精力提升汽油品质的效果将大打折扣^[1-4]。

本工作分析引起车用汽油硫含量、未洗胶质含量和溶剂洗胶质含量超标的原因,系统综述加油机胶管的使用现状、改进情况、研制背景和技术优势。

1 引起汽油硫含量和胶质含量超标的原因

普通加油机胶管由丁腈橡胶内胶层、增强层和外胶层组成。胶料中所含的各种材料均来源于石油产品或自然矿产,均含有硫。

1.1 硫黄

加油机胶管的内胶层大部分采用硫黄硫化体系,在配方中硫黄用量占比一般约为1%。1 m长的Φ19 mm加油机胶管使用的混炼胶质量约为500 g,

表1 加油机胶管对油品污染性的检测数据

项 目	92#车用汽油 标准值	国际知名品牌加油机胶管加注汽油		国产普通加油机胶管加注汽油		试验方法
		检测值	单项判定	检测值	单项判定	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	720~775	747.4	合格	738.3	合格	GB/T 1884—2000和 GB/T 1885—1998
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	不大于10	32.7	不合格	35.4	不合格	SH/T 0689—2000
溶剂洗胶质含量/ [mg·(100 mL) ⁻¹]	不大于5	3.0	合格	35.0	不合格	GB/T 8019—2008
未洗胶质含量(加入清净剂前)/ [mg·(100 mL) ⁻¹]	不大于30	389.5	不合格	2687	不合格	GB/T 8019—2008

作者简介:张洪生(1975—),男,辽宁台安人,沈阳新飞宇橡胶制品有限公司高级工程师,学士,主要从事胶管产品的研发工作。

E-mail:zhs9587@163.com

含硫黄质量约为5 g。

1.2 炭黑

生产炭黑的原材料为石油,由于石油中含有

硫黄,造成炭黑中含硫量为0.6%左右。通常炭黑在配方中占比约为40%,1 m长的 $\Phi 19$ mm加油机胶管使用的炭黑质量约为200 g,含硫黄质量约为1.2 g。

1.3 其他

配方中常用的促进剂DM,CZ和TMTD等分子中均含硫。氧化锌和白炭黑等也由于原料的原因或多或少含硫。橡胶本身也为石油产品,同样含有残留硫。

一根4.5 m长的 $\Phi 19$ mm加油机胶管中硫黄总质量约为10 g,在使用过程中不断污染油品。

同时,配方中使用的增塑剂(主要为DOP和DOS)以及防老剂等也会在胶管使用过程中逐渐向汽油中扩散,使汽油中未洗胶质含量呈百倍增大,导致汽油颜色由清澈透明变得浑浊、暗红。

因此,单纯地调整胶管配方来解决引起油品硫含量和未洗胶质含量超标的问题,暂不可行。目前,胶管企业还未能够提供不影响油品品质的加油机胶管,充分说明了这一问题。

2 与加油机胶管相关的标准

在欧洲,关于加油机胶管的标准主要有EN 1360—2013《计量分配燃油用橡胶和塑料软管及软管组合件 规范》和EN 13483—2013《具有油气回收功能的计量分配燃油用橡胶和塑料软管及软管组合件》。其中,EN 1360—2013针对常规加油机胶管,EN 13483—2013针对油气回收胶管,在EN 1360—2013基础上,增加了油气回收胶管的特有要求。

在美国,关于加油机胶管的标准主要是美国保险商实验室标准UL 330—2013《输送可燃性液体的软管和软管总成》,适用于普通加油机胶管和油气回收胶管。

在中国,针对普通加油机胶管等效采用EN 1360—2013制定了HG/T 3037—2008《计量分配燃油用橡胶和塑料软管及软管组合件》,而针对油气回收胶管等效采用EN 13483—2013制定了GB/T 32476—2016《具有油气回收功能的计量燃油用橡胶软管和软管组合件》。

上述几项标准主要针对加油机胶管使用过程

中的压力、尺寸和老化等因素,均无油品在胶管中停留一段时间后硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质变化的要求及试验方法。

20世纪80年代,德国、荷兰和美国等发达国家就发现了此问题,但当时无较好的解决方法,仅规定了油品检测时不检测第一枪油。在采样前,先排出一定体积(4 L)的油品后再取样,这种方法测定的实际为油罐中的油品,与管路污染无关,从而规避了胶管对油品的污染问题。

我国为了降低污染,已经逐步将成品油质量等级由国Ⅳ升级为国Ⅴ,目前各地执行的标准DB 11/238—2012《车用汽油》、GB 17930—2016《车用汽油》、GB 18351—2017《车用乙醇汽油(E10)》对于硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质含量等项目均具有严格要求及试验方法。

3 低渗透型加油机胶管的开发及使用效果

为解决加油机胶管对油品的污染问题,缩小与国际先进技术水平的差距,早在2013年年初,国内加油机胶管生产商——沈阳新飞宇橡胶制品有限公司就开始探讨和研究胶管污染问题的解决方法。在配方改进多次验证失败的情况下,从改变加油机胶管结构入手,2014年开发出低渗透型油气回收加油机胶管。

3.1 低渗透型油气回收胶管的结构

新型油气回收胶管(如图1所示)是在现有胶管内胶层上衬一层低渗透阻隔层,在保留原胶管所有优点的同时,有效地一次性解决了因胶管污染引起的汽油硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质含量超标以及油品变色的问题。



图1 低渗透型油气回收胶管的结构示意

新型油气回收胶管的低渗透阻隔层采用THV材料(四氟乙烯,六氟丙烯和偏二氟乙烯的聚合物)^[5]。该材料是一种柔软、透明的氟塑料,除具有氟塑料的耐候性、不燃性和不粘性外,还易加工,可适应共挤出等多种加工方式,其最大的特点是不含硫,且具有低渗透特性,在不污染油品的同

时,还能阻止其他材料对油品的污染^[6]。

3.2 低渗透型油气回收胶管的使用情况

加油机胶管是众多胶管中的一个分支,其与汽车燃油系统上使用的胶管同属于燃油管范畴,目前国内产品水平与国际产品相当。

由于环保及对油品防污染要求的不断提高,车用燃油管均使用低渗透型胶管,普通丁腈橡胶管已难见踪影。但在加油机上使用低渗透型胶管在世界上还处于起步阶段。目前,美国加州空气资源委员会在其负责范围内已开始强制要求使

用具有低渗透特性的加油机胶管。美国保险商试验所已经将具有低渗透特性的加油机胶管加入其最新UL 330—2013标准中。

3.3 低渗透型油气回收胶管的特点和使用效果

低渗透型油气回收胶管的特点和使用效果如下。

(1)内表面光滑,阻力更小。

(2)对油品的污染小。

通过对多地油品的检测(数据详见表2)可知,低渗透型胶管有效解决了加油机胶管在使用过程中

表2 低渗透型胶管对汽油污染性的检测数据

项 目	92#车用汽油 标准值	低渗透型胶管浸汽油		试验方法
		检测值	单项判定	
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	720~775	739.8	合格	GB/T 1884—2000和GB/T 1885—1998
硫含量/(mg·kg ⁻¹)	不大于10	2.6	合格	SH/T 0689—2000
溶剂洗胶质含量/[mg·(100 mL) ⁻¹]	不大于5	2.0	合格	GB/T 8019—2008
未洗胶质含量(加入清净剂前)/ [mg·(100 mL) ⁻¹]	不大于30	7.5	合格	GB/T 8019—2008

注:实验室检测,选择京标V92#车用汽油,硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质含量均合格的配置入库油品作为试验用油。将该油品注入胶管内,24 h后取出,再次检测硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质含量,并按照DB 11/238—2012进行判定。

中对油品的污染,阻止了增塑剂、防老剂等析出,油品未变色。

(3)有助于解决燃油渗透问题。

几种耐油材料渗透系数对比如表3所示。

表3 几种耐油材料渗透系数对比

胶种	g·mm·m ⁻² ·d ⁻¹	
	浸甲醇质量分数为 0.15的甲醇汽油后	浸乙醇质量分数为 0.10的乙醇汽油后
丁腈橡胶	3 500	1 540
二元氟橡胶	180	40
三元氟橡胶	45	12
氟碳化合物1	22	8
氟碳化合物2	6	3

注:数据摘自3M公司THV燃油胶管相关资料。

从表3可以看出,无论在甲醇汽油中还是在乙醇汽油中,含THV材料的耐渗透性能均比丁腈橡胶高几百倍。

为验证上述结论,进行了如下两种试验。

试验一:参照UL 330—2013中低渗透型胶管试验方法,试验温度为38℃。

胶管规格:通径 22 mm(7/8英寸),长度 3.35 m。

普通胶管油品挥发量为215 g·d⁻¹,约78 475

g·a⁻¹;低渗透型胶管油品挥发量为2.79 g·d⁻¹,约1 018 g·a⁻¹。两者油品年挥发量相差76倍。

按一根加油机胶管长4.5 m计算,每个加油站使用10根胶管,每年通过普通胶管管壁蒸发的油品质量达1 054 kg,而低渗透型胶管蒸发的油品质量仅为13.67 kg。

试验二:参照EN 1360—2013中燃油渗透性能试验方法,试验温度为23℃。

胶管规格:通径 22 mm(7/8英寸),长度 2 m。

EN 1360—2013中要求胶管渗透量≤12 mL·(m·d)⁻¹,国内合格的胶管渗透量≤10 mL·(m·d)⁻¹。普通胶管油品挥发量为7 300 mL·a⁻¹,约5 329 g·a⁻¹;低渗透型胶管油品挥发量为489.1 mL·a⁻¹,约357 g·a⁻¹。两者油品年挥发量相差13.92倍。

按一根加油机胶管长4.5 m计算,每个加油站使用10根加油管,每年通过普通胶管管壁蒸发的油品质量达120 kg,而低渗透型胶管蒸发的油品质量仅为8 kg。

综上可知,无论采用试验一或试验二的方法,使用低渗透型胶管均可以大幅降低汽油挥发对大

气的污染,对于环境保护具有明显的优势。

4 低渗透型油气回收胶管的生产情况

目前,沈阳新飞宇橡胶制品有限公司已具备年产低渗透型油气回收胶管400万m的能力。产品已发往多地进行现场使用试验,取得良好效果。

5 结语

使用低渗透型加油机胶管代替现用普通加油机胶管可以解决汽油流经胶管引起硫含量、未洗胶质和溶剂洗胶质含量超标的问题,在防止大气污染方面具有积极意义,是环境保护要求及技术

进步带动下的必然趋势,具有广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 张禾,吴莉萍.汽车燃油胶管材料的发展[J].汽车工艺与材料,2005(3):25-27.
- [2] 谢忠麟.国内外汽车用胶管的种类及发展前景(一)[J].橡胶科技,2008,6(7):1-5.
- [3] 修德欣,王振中,张健中,等.防污染低渗透加油机胶管研发及测试环境保护与治理[J].2017,17(1):25-28.
- [4] 刘玉田.胶管产品发展动向[J].橡胶工业,2010,57(10):633-639.
- [5] 朱小慧. THV氟塑料[J].有机氟工业,2001(2):13-23.
- [6] 江建安.氟树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2013:171-172.

收稿日期:2019-02-16

Development and Application of Fuel Dispenser Hose with Low Permeability

ZHANG Hongsheng

(Shenyang Xinfeiyu Rubber Products Co., Ltd, Shenyang 114000, China)

Abstract: The reasons that the sulfur content of gasoline for vehicle, the unwashed and solvent-washed gum content exceeded the standard limits were analyzed, and the current application state of the fuel dispenser hose with low-permeability, related standard, development background, and its structure and technical advantages were reviewed. The application of the fuel dispenser hose with low-permeability to replace the existing common fuel dispenser hose could solve the problems that the sulfur content and gum content caused by gasoline flowing through the hose exceeded the standard limits, had a positive significance in preventing air pollution, and had a wide market application prospect.

Key words: fuel dispenser hose; low permeability; sulfur content; gum content; oil quality

东洋轮胎2019年第1季度销售额

同比下降3.8%

日本东洋轮胎公司公布的财务报告显示:2019年第1季度,总销售额为901.4亿日元,同比下降3.8%;营业利润同比下降4%至101.7亿日元,其中经常性利润同比增长10.4%至94.1亿日元,净利润同比下降16.3%至56.4亿日元;轮胎业务销售额同比下降2.5%至787.6亿日元,营业利润同比下降8.3%至105.4亿日元。

从北美替换轮胎市场来看,乘用车轮胎销量同比有所下滑,而东洋轮胎的特色产品轻型载重轮胎、载重轮胎和大客车轮胎销量走势良好。这使东洋轮胎北美替换市场轮胎销量及销售收入同

比增长。从日本本地替换轮胎市场的表现看,东洋轮胎夏季轮胎出货量呈积极增长态势,冬季轮胎出货量则低于2018年的表现。受这一系列因素影响,东洋轮胎在替换轮胎市场中的销量同比有所增长,销售收入却几乎没有变化。

从原配轮胎市场来看,得益于产品配套车辆销量的强劲增长,以及公司在海外收购的新业务,东洋轮胎原配轮胎销量和销售收入均实现了同比大幅增长。

在汽车零部件业务方面,2019年第1季度销售额同比下降12.2%至113.7亿日元;经营净亏损额为3.82亿日元,而2018年同期经营利润为9.18亿日元;减震橡胶销售收入与2018年同期基本持平。

(宇虹)