

13. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсената III // Журн.аналит. химии, Т.55, № 7. – С.719 – 722.
14. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. Выбор модели описания равновесий комплексообразования CoCl_2 с аминопропилкремнеземами в диметилформ-амиде

// Журн. неорг. химии, 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1569 – 1574.

15. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. Состав и устойчивость аминотилхинолиновых комплексов Co(II) и Cu(II) , закрепленных на поверхности аэросила // Журн. неорг. химии, 1987. – Т. 32, № 7.–С. 1626-1631.

УДК 541.18:541.183

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ПАЛИГОРСКИТУ В ПРОЦЕСАХ ОЧИСТКИ НАФТОПРОДУКТІВ

А.І. Гаєвська *

Студентка VI курсу

О.О. Куліш *

Студентка VI курсу

Р.В. Курганський *

Студент VI курсу

А.Д. Кустовська *

Кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії і хімічної технології.

Основні напрямки досліджень: адсорбція і каталіз на природних алюмосилікатах

Н.М. Манчук *

Кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії і хімічної технології. Основні напрямки досліджень: технологія неорганічних речовин

О.І. Косенко *

Кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії і хімічної технології.

Основні напрямки досліджень: адсорбція і каталіз на силікагелях

С.В. Іванов *

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії і хімічної технології Основні напрямки досліджень: електрохімія, хімічна інженерія, хіммотологія.

Контактний тел.: (044) 406-74-73

e-mail: akust@bigmir.net

* Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03058

Розглянуті питання, пов'язані з можливістю використання природного сорбенту - палигорскіту Черкаського родовища – в процесах очистки нафтопродуктів. Досліджено вплив різних способів підготовки зразків палигорскіту на ефективність адсорбційної очистки пального палива. Проведені дослідження можуть бути корисними для прогнозування оптимальних витрат адсорбенту для досягнення необхідного ступеня очистки нафтопродукту

Вступ

Тенденція до збільшення використання нафтопродуктів останнім часом проявляється досить чітко. Це в свою чергу потребує великих сировинних запасів нафти і

збільшує тиск на довкілля. Зважаючи на обмеженість запасів і погіршення якості нафтової сировини, виникають два головних завдання: перше – екологічне – зменшення шкідливих викидів в результаті спалювання нафтопродуктів, друге – економічне – підвищення ефективності

використання сировинної бази. Перше завдання вирішується шляхом підвищення вимог до якості нафтопродуктів і вдосконаленням технологій нафтопереробки, друге – шляхом відновлення якості нафтопродуктів, втраченої після їх експлуатації або зберігання. Для реалізації обох цих напрямків традиційно використовують адсорбційні методи очистки палив і мастил [1,2]. Серед сорбентів, що можуть бути застосовані в цих процесах, глинисті мінерали при досить високих адсорбційних характеристиках вигідно відрізняються ціною. Крім того, у разі застосування природних алюмосилікатів зменшується тиск на довкілля, за рахунок вилучення стадії синтезу, необхідної для виробництва синтетичних сорбентів. Особливо актуальним застосування глинистих сорбентів є для України, де виявлені широкі поклади цих мінералів.

Однією з головних екологічних вимог, що ставляться на сьогодні до нафтопродуктів є зниження вмісту сірки, яка потрапляє в товарний продукт з високосірчистої сировини. Викиди сірчистих сполук з продуктами спалювання призводять до ускладнення екологічної ситуації за рахунок утворення „кислотних дощів”. Крім того, сірчисті сполуки, що присутні в нафтопродуктах, різко погіршують експлуатаційні якості палив і мастил, викликають корозію апаратури, знижують активність антидетонаторів, сприяють окисним процесам, чим підвищують схильність до утворення смол. Саме тому в роботі головна увага приділена адсорбції органічних сполук сірки і продуктів окислення палив на зразках глинистого мінералу.

Метою даної роботи є оптимізація підходів до вибору способу підготовки адсорбенту та підвищення ефективності його використання.

Аналіз досліджень і публікацій

На сьогоднішній день існує велика кількість публікацій, що присвячені дослідженню структури глинистих мінералів, вивченню можливостей їх направлено модифікування і застосування в процесах очистки нафтопродуктів [1-7]. В цих роботах доведена достатньо висока ефективність, екологічність і економічність адсорбційної очистки із застосуванням природних сорбентів. В більшості випадків адсорбційна очистка нафтопродуктів реалізується контактним способом, однак більш технологічним є спосіб перколяційної очистки [5], що не потребує додаткової стадії фільтрації і є більш економічним з точки зору витрат адсорбенту. Відомо, що в процесах адсорбційної очистки нафтопродуктів від сполук сірки не всі глинисті мінерали проявляють однакову активність. Порівняно високу ефективність в цих процесах показують монтморилонітові і палигорскітові породи Черкаського родовища [6].

Враховуючи аналіз літературних даних, були вибрані об'єкт дослідження і метод адсорбційної очистки палива.

Об'єкти і методи дослідження

Як об'єкт дослідження використано зразок породи Черкаського палигорскіту хімічного складу: SiO_2 – 52,85; Al_2O_3 – 10,53; Fe_2O_3 – 7,86; MgO – 7,21; CaO – 0,30; Na_2O – 0,38; H_2O – 9,94; $-\text{H}_2\text{O}$ – 9,75 (% мас.).

Таблиця 1.
Технологічні характеристики зразків адсорбенту

№	Фракційний склад, мм	Хімічна активація	Термічна активація	Режим охолодження
1	0,50 – 1,00	–	200°C, 2 год.	На повітрі
2	0,075 – 0,25	–	200°C, 2 год.	На повітрі
3	0,50 – 1,00	1М НСІ, 6 годин, 96°C	200°C, 2 год.	Без доступу повітря
4	0,50 – 1,00	1М НСІ, 6 годин, 96°C	200°C, 2 год.	На повітрі

Адсорбційну очистку проводили методом перколяції (співвідношення діаметра до висоти адсорбційної колонки = 1/17) при 20°C. Очистці піддавали пічне паливо ($\rho = 0,857$ г/мл, вміст загальної сірки 0,105 % мас.). Концентрацію загальної сірки в паливі визначали рентгенофлуорисцентним методом визначення сірки (Р 50442-92) на приладі „АИСС”. Ступінь очищення палива від продуктів окислення визначали по зміні забарвлення очищеного палива відносно вихідного зразка на приладі КФК-2.

Залежність ступеню очищення палива від способу підготовки адсорбенту. Очевидно, що ефективність очищення палива суттєво залежить від вибору адсорбенту (рис.1). Так, наприклад, ступінь очистки від продуктів окислення 90% може бути досягнута із застосуванням будь-якого з досліджених зразків, але вихід палива при цьому буде складати для зразків 1, 4, 2 відповідно 6, 8 і 13 г/г сорбенту.

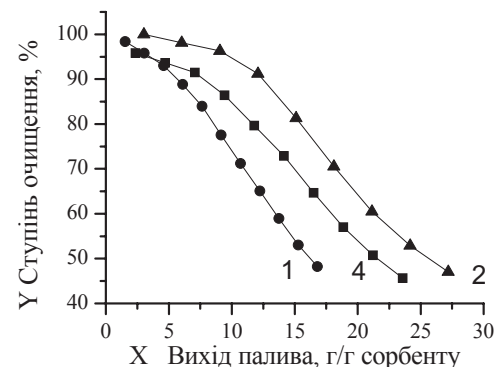


Рисунок 1. Залежність видалення з палива продуктів окислення від об'єму очищеного палива (нумерація кривих відповідає номерам зразків в табл. 1)

Найбільш ефективним з цих трьох зразків виявився природний зразок фракції 0,075-0,250 мм. Так, при зміні гранулометричного складу від 0,5-1,0 (кр.1) до 0,075-0,250 мм (кр. 2) ефективність адсорбенту зростає більше ніж вдвічі. Однак при зменшенні розміру гранул відбувається збільшення динамічного опору потоку в шарі адсорбенту, що призводить до уповільнення процесу парколяції приблизно в півтора рази. Очевидно, що негативне, з технологічної точки зору, уповільнення процесу чинить позитивний вплив на глибину очистки палива, бо процес адсорбції, що перебігає в дифузійній області, наближається до стану рівноваги. Кислотна активація також позитивно впливає на ефективність адсорбенту (кр. 4), застосування ж кислотноактивованих зразків з меншим розміром гранул дозволить суттєво підвищити ефективність адсорбенту.

На відміну від контактної перколяційної способ дозволяє контролювати концентрацію небажаних компонентів не тільки в очищеному об'ємі палива, але і безпосередньо на виході з адсорберу (рис. 2). При цьому з метою оцінювання ефективності адсорбенту більш інформативним є саме останній показник. Так, наприклад, якщо за певних нормативних вимог необхідно одержати цільовий продукт зі ступенем вилучення сполук окислення 40%, немає сенсу проводити процес адсорбції з виходом палива більше 20 г/г, зважаючи на те, що при цьому адсорбент повністю втрачає свою активність, хоча вихідний продукт має запас якості (біля 15%). Допустимої ж концентрації цільового продукту можна досягти в результаті змішування очищеного палива з неочищеним, і тим самим уникнути додаткових витрат на проведення процесу подальшої перколяції.

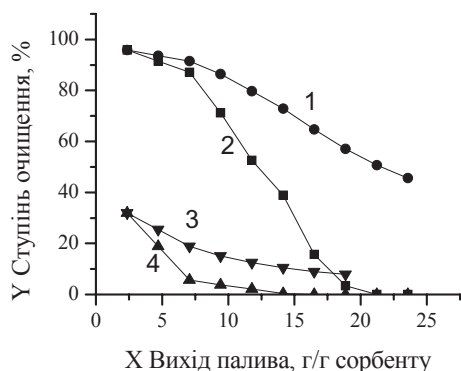


Рисунок 2. Залежність видалення зразком 4 (табл.1) продуктів окислення (1,2) та сполук сірки (3,4) в об'ємі очищеного палива (1,3) і на виході з адсорберу (2,4)

Адсорбція на глинистих мінералах – процес селективний, тому ефективність очищення палива від різних гетероорганічних сполук не однакова. Так, продукти окислення мають більшу спорідненість до адсорбенту, ніж сірковмісні сполуки (рис.2). Речовини, що містять кисень, є більш сильними основами, ніж сполуки сірки, і тому селективність адсорбенту, особливо його Н-форми (зразок 4), до продуктів окислення палива вище. Очевидно, окислення сірковмісних сполук може суттєво підвищити селективність їх адсорбції.

Адсорбція сполук сірки вихідним і модифікованими зразками палигорскіту. Канали природного палигорскіту, що мають розміри 0,37 x 1,2 нм [7] в повітряно-сухому стані заповнені молекулами води. Термоактивація палигорскіту при 200°C призводить до видалення адсорбованої води, але цей процес є оберненим і у разі охолодження зразків на повітрі пори знову заповнюються водою і адсорбція об'ємних сіркоорганічних мо-

лекул відбувається переважно на поверхні гранул. Тому вже при масовому співвідношенні палива і сорбенту 5:1 встановлюється рівноважна концентрація сполук сірки на сорбенті 0,75 мг/г загальної сірки (Рис.3. Кр.1). Кислотна активація дозволяє суттєво розвинути зовнішню поверхню і розширити внутрішні „цеолітні” канали палигорскіту, але на повітрі ці канали заповнені водою, що не дозволяє суттєво збільшити внутрішню адсорбційну ємність по сірковмісних сполуках. Адсорбція на кислотно і термічно активованому повітряно-сухому зразку зростає приблизно вдвічі, що відбувається переважно за рахунок більш розвинутої зовнішньої поверхні (Рис.3. Кр.2). Рівноважна концентрація (1,5 мг/г) досягається в цьому випадку при масовому співвідношенні палива і сорбенту 9:1. При охолодженні кислотно і термічно ак-

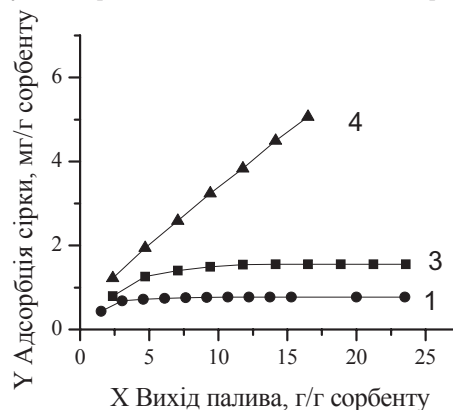


Рисунок 3. Адсорбція сірки (в перерахунку на загальну сірку) в залежності від виходу очищеного палива (нумерація кривих відповідає номерам зразків в табл. 1)

тивованого зразка без доступу повітря адсорбція суттєво збільшується і відбувається не тільки на поверхні, а і в об'ємі сорбенту (Рис.3. Кр.3). На користь останнього свідчить той факт, що рівноважна концентрація сполук сірки на сорбенті не встановлюється навіть при співвідношенні палива і сорбенту 16:1 (5,0 мг/г). Тобто процес відбувається в дифузійній області і рівновага може бути наближена зміною швидкості перколяції.

Висновки

В роботі проведено дослідження впливу попередньої підготовки природного адсорбенту (Черкаського палигорскіту) на його експлуатаційні властивості в процесі очистки пічного палива від продуктів окислення і сполук сірки. Одержані кількісні залежності можуть бути корисними для розрахунку оптимальних витрат адсорбенту в процесі перколяційної очистки нафтопродуктів.

Література

1. *Большаков Г.Ф.* Восстановление и контроль качества нефтепродуктов. Л., „Недра”, 1974. 320 с.
2. *Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н.* Смазочные материалы и проблемы экологии. – М.: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. 424 с.
3. *Грим Р.Э.* Минералогия и практическое использование глин.- М.: Мир,1967.- 511 с.

4. *Марцин И. И., Валицкая В.М.* Регулирование адсорбционных свойств глинистых минералов методами кислотной активации и гидротермальной обработки. - В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. М.: Наука, 1970.- с. 101-105.
5. *Овчаренко Ф.Д., Марцин И.И., Тарасевич Ю.И.* Коллоидно-химические основы очистки нефтепродуктов.- В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наук.думка, 1983, вып.. 15, с. 38-46.
6. *Крижаненко Г.А.* Адсорбция ряда сероорганических соединений глинистыми минералами. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Владивосток. 1973. – 19 с.
7. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наук.думка, 1981. – 208 с.

УДК 541.124.16:665.664:66.040.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ V–С–О и Мо–С–О

П.А. Козуб

Кандидат технических наук.

Доцент кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии

Контактный телефон: (057) 707-67-45

e-mail: pkozub@cit-ua.com

Г.И. Гринь

Доктор технических наук, профессор.

Проректор по научно-педагогической работе

Контактный телефон: (057) 700-01-35

e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua

А.М. Синицкая

Научный сотрудник кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии

Контактный телефон: (057) 707-67-45

e-mail: asinitskaya@kpi.kharkov.ua

Т.В. Федорченко

Инженер I категории кафедры химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии

Контактный телефон: (057) 707-67-45

* Национальный технический университет
“Харьковский политехнический институт”
ул. Фрунзе, 21, Харьков, Украина, 61002

Проведен термодинамический анализ взаимодействий в алмазографитовой шихте с добавками оксида ванадия (V) и оксида молибдена (VI). Рассмотрены возможные взаимодействия в зависимости от состава реакционной смеси. Показаны механизмы взаимодействий соединения ванадия и молибдена в зависимости от температуры процесса

Основной проблемой в производстве синтетических алмазов является разделение алмазографитовой шихты, образовавшейся при высокотемпературном синтезе. Для решения этой проблемы ранее было предложено проводить очистку алмазографитовой шихты газофазным окислением графита в присутствии соединений ванадия или молибдена, которые катализируют данный процесс [1, 2, 3]. Газофазный метод очистки позволяет избежать потерь синтетических алмазов и образования большого количества

сточных вод содержащих соединения хрома, сульфатов и взвеси графита.

Термодинамический анализ является первым этапом создания новых химико-технологических процессов, обеспечивающих полную и комплексную переработку сырья; энергетически наиболее выгодный химизм; качественную и количественную физико-химическую эксплуатацию химико-технологических процессов. Поэтому нами был проведен термодинамический анализ возможных взаимодействий про-