

С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, Ж. В. Черненко

Дослідження гідрофобності різних типів адсорбентів

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. Ф. Аксьоновим)**Наведено результати дослідження здатності поглинати вологу різних типів адсорбентів. Запропоновано напрям розв'язання проблеми підвищення ефективності роботи сорбційних систем уловлювання летких фракцій нафтопродуктів за паробою останніх.*

На сьогодні загальноприйнятним є так званий інвайронментальний світогляд, який полягає в тому, що тільки стійка, прогресуюча, ресурсозберігаюча економіка з урахуванням своєї залежності від біосфери забезпечить стабільне існування та розвиток суспільства. Однією з характеристик сучасної економіки світу є інтенсивний розвиток інвайронментальних технологій. Від рівня їх упровадження, а також використання альтернативних джерел енергії для транспортних засобів, вторинних енергетичних ресурсів залежать, зокрема, енергетична безпека та економічна незалежність нашої держави. Підвищення ефективності використання традиційних і альтернативних моторних палив шляхом розробки та застосування енергоощадних технологій на об'єктах нафтопродукто- й авіапаливозабезпечення — це один з найреальніших напрямів розв'язання енергетичних і екологічних проблем водночас.

Ця праця є продовженням публікацій авторів даного повідомлення, присвячених цьому питанню, та розвитком технологічних основ енергоощадності під час використання моторних палив. Надзвичайно актуальним напрямом розв'язання проблеми енергоощадності на сьогодні є збереження якості палив від виробника до споживача. Існують дві причини надходження неякісного палива: порушення технології виробництва моторних палив та порушення технології транспортування, зберігання та видачі палив. Обводнення моторних палив — це один з найбільш негативних та небезпечних наслідків порушення технології транспортування та зберігання палив. Причиною розчинності води у вуглеводневих рідинах є їхня гігроскопічність. Оскільки вуглеводні та вода не мають хімічного споріднення між собою, розчинність її у паливно-мастильних матеріалах, що є сумішшю вуглеводнів, обмежена. Гігроскопічність виявляється у двох формах: оборотній та необоротній [1, 2].

Наявність водного конденсату на охолоджених поверхнях паливного простору порушує правильність показів паливомірів, робота яких заснована на електроємнісному принципі. Вода та інші можуть нагромаджуватися між електродами датчика і спричинити їх замикання, що призводить до завищених показників кількості палива. Відстійна вода зумовлює прямі пошкодження покриттів і швів паливних баків, корозію металевих поверхонь, що, в свою чергу, призводить до забруднення палива [3–6]. Тому вміст води у паливах жорстко нормується (табл. 1) [7].

Оскільки розчинність води в паливах залежить від їхнього хімічного складу й зовнішніх умов (тиску, температури, вологості, механічної дії на палива — перемішування, вібрації тощо), тому зменшити негативний вплив вологи на якість палива можна за умов зміни хімічного складу або створення оптимальних умов зберігання та використання палив.

Застосування в адсорбційних системах уловлювання легких фракцій одночасно гідрофобних та гідрофільних адсорбентів дозволить розв'язати проблему втрати палива від випаровування та запобігти процесу вологонасичення палива. З метою визначення найбільш

ефективного поєднання двох типів адсорбентів було проведено дослідження гідрофобності та гідрофільності адсорбційних матеріалів різних марок.

Особливості взаємодії адсорбентів різних типів з парами води визначаються як параметрами пористої структури [8] (табл. 2) — питомою поверхнею, розмірами й розподіленням пор за радіусами, так і хімічною природою поверхні адсорбентів, зокрема концентрацією гідроксильних груп, та дефектів, ступенем покриття поверхні гідрофобними органічними групами. Як правило, при низькому тиску величина адсорбції пари води тим вища, чим менший ефективний радіус пор, обумовлений меншим розміром й більш щільним упакуванням глобул, що підтвердили результати дослідження гідрофільності різних типів адсорбентів.

Для більш ефективного практичного застосування адсорбентів з метою збільшення показника корисної адсорбції за парами нафтопродуктів (при зниженні показника адсорбції пари води) було виконано дослідження. Їх попередня дегідратація, як і подальша регідратація, здійснювалась не у вакуумі, а в атмосфері повітря. У зв'язку з цим поглинання пари води проводили з повітря з середньою вологістю $\varphi = 66\%$ (при 293 К).

Зразки адсорбентів — морденіт та кліноптилоліт (Закарпатське родовище) попередньо нагрівали протягом 2 год на повітрі при 473 К, після охолодження до 293 К їх розміщували в ексікаторі з парою 34% сірчаної кислоти (відносна вологість $\varphi = 66\%$) й періодично визначали їх масу. Результати досліджень представлені на рис. 1.

Дослідження гідрофільності цеолітів типу А, X та Y у натрієвій, калієвій та кальцієвій катіонних формах (рис. 2) з повітря з відносною вологістю $\varphi = 66\%$ при 293 К проводили ексікаторним методом. Зразки цеолітів попередньо прожарювали протягом двох годин на повітрі при 473 К, після охолодження до 293 К їх розміщували в ексікаторі (над розчином сірчаної кислоти) й періодично вимірювали масу адсорбентів. Отримані результати показують, що максимальну адсорбційну ємність відносно парів води мають цеоліти типу NaX й NaY. Слід також відзначити, що величина адсорбції води кристалами цеолітів, дегідра-

Таблиця 1. Характеристика чистоти палив

Паливо	Вміст механічних домішок, %	Вміст води, %
Дизельне	0,002–0,004	0,002–0,008
Автомобільний бензин	Не визн.	0,002
Для реактивних двигунів	0,0002	0,003

Таблиця 2. Адсорбційні характеристики сорбентів

Тип	Марка	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	Питома поверхня, м ² /г	Середній радіус пор, нм
Силікагелі	КСМГ	0,37	570	1,30
	КСС-4	0,76	650	2,34
	КСС-3	0,925	522	3,54
	КСК	0,76–0,93	250–270	6,10–7,50
Цеоліти	Кліноптилоліт	—	25	0,38
	NaA	0,15	800	0,40
	CaA	0,18	800	0,50
	NaX	0,24	1100	0,74
Кремнієорганічні адсорбенти	“Креосорб”	1,45	148	3,30

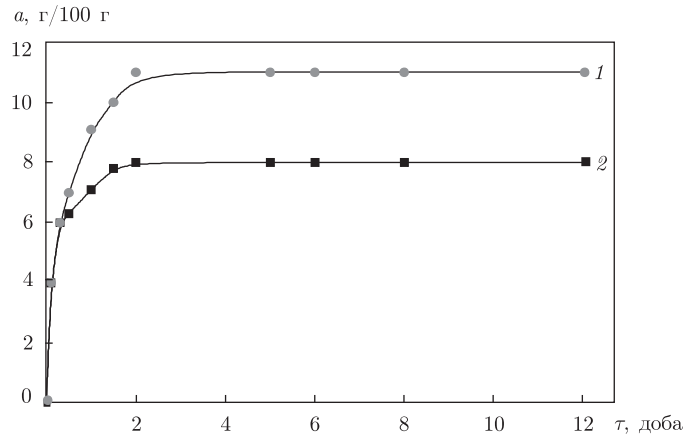


Рис. 1. Кінетика адсорбції води при вологості 66% після попередньої дегідратації при 473 К природним модернітом (1) і кліноптилолітом (2)

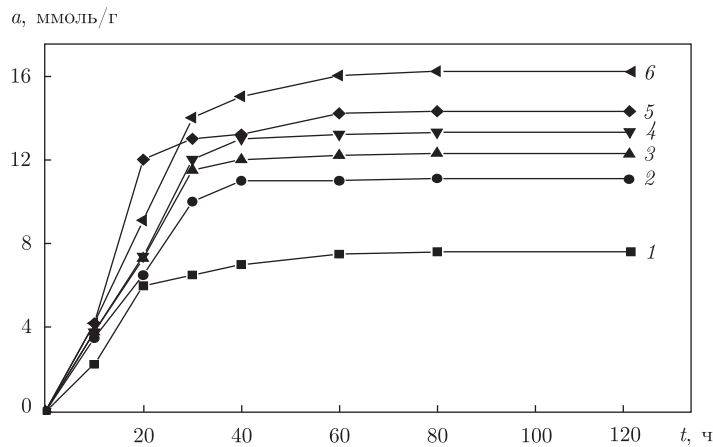


Рис. 2. Кінетика адсорбції води целітами при вологості 66% після попередньої дегідратації при 473 К CaA (1); NaA (2); KA (3); NaX (4); CaX (5); NaY (6)

тованими на повітрі, значно нижча, ніж у випадку вакуумної підготовки, а з підвищенням температури попереднього прожарювання їх ємність по воді зростає.

Як свідчать дані рис. 1 і 2, цеоліти — це ефективний спосіб осушування, але адсорбція води на цеолітах має низку характерних особливостей. Для всіх типів цеолітів характерним є дуже крутий підйом кінетичних кривих у межах малих концентрацій пари води. Другою характерною рисою адсорбції пари води на цеолітах є те, що адсорбційна ємність велика, навіть при підвищених температурах. Цеоліти відрізняються високою швидкістю поглинання вологи. Високий ступінь осушування підтримується практично протягом усієї стадії. Завдяки високій швидкості поглинання води адсорбція проходить у робочому шарі невеликої висоти, що дозволяє конструювати більш компактні установки. Проте цеоліти мають низьку адсорбційну здатність відносно парів нафтопродуктів порівняно із ємністю по воді.

Отже, для використання даного типу адсорбенту в сорбційній СУЛФ з метою зменшення втрат нафтопродуктів від випаровування потрібно обов'язково разом з цеолітами використовувати гідрофобний сорбент з вищою адсорбційною здатністю за парами нафтопродуктів. Результатами попередніх досліджень [9–15] доведено, що силікагелі різних марок

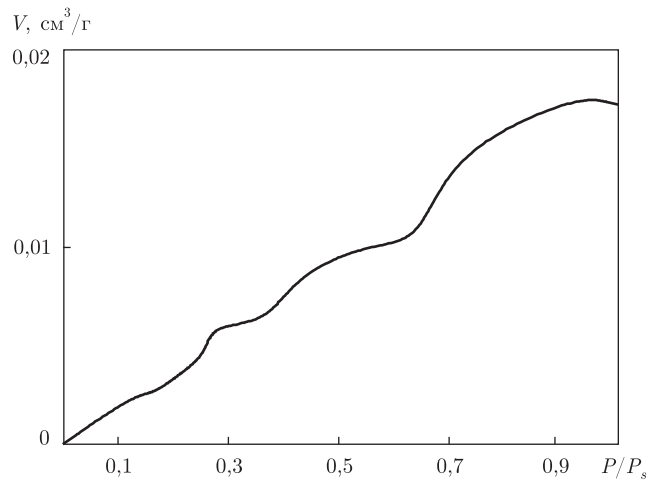


Рис. 3. Ізотерма адсорбції води на зразку “Креосорб”

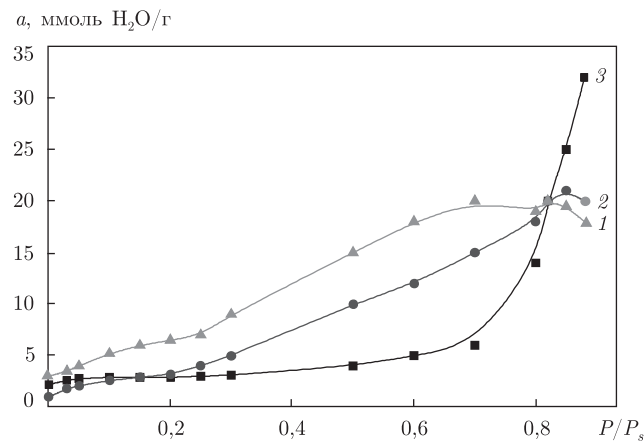


Рис. 4. Ізотерми адсорбції силікагелями різних типів: 1 — мікропористого; 2 — середньопористого; 3 — великопористого

та кремнієорганічний адсорбент “Креосорб” є досить перспективними у напрямі вирішення поставленого завдання.

Для порівняння ступеня гідрофільності різних типів силікагелів, кремнієорганічного адсорбенту “Креосорб” та цеоліту було виміряно ізотерми адсорбції парів води сорбентами різних типів (рис. 3, 4).

Зразок “Креосорб” показав практично повну гідрофобність (тобто адсорбував дуже незначні кількості води) (див. рис. 3), що зумовлене повним покриттям метильними групами поверхні адсорбенту.

З рис. 4 видно, що насичення силікагелів вологою при кімнатній температурі вони розташовуються таким чином: дрібнопористий — середньопористий — великопористий. Ізотерми адсорбції пари води на силікагелях складаються з випуклих та ввігнутих ділянок. Динамічна активність шару силікагелю за вологою залежить від розміру зерен, ступінь осушування — від умов зневоднення силікагелю на попередній стадії регенерації, оскільки під час нагрівання насиченого водою силікагелю до 200 °С відбувається видалення фізично адсорбованої води та відновлення його адсорбційних властивостей. У випадку подаль-

шого підвищення температури починається виділення води за рахунок ОН-груп поверхні. Руйнування ОН-груп на поверхні силікагелю призводить до погіршення його адсорбційних властивостей як осушувача.

Зазначимо, що найбільшу ємність по воді має великопористий силікагель. Кліноптилолітова природа помітно поступається природному морденту. Найменшу ж гідрофільність поверхні має кремнієорганічний адсорбент “Креосорб”.

Таким чином, у результаті виконаних досліджень можна зробити висновок про доцільність поєднання двох типів адсорбентів: цеоліту (гідрофільного) та “Креосорб” (гідрофобного) в адсорбційних СУЛФ з метою ефективного розв’язання проблеми втрат нафтопродуктів від випаровування та запобігання обводненню палива.

1. Чулков П. В. Моторные топлива: ресурс, качество, заменители. Справочник. – Москва: Политехника, 1998. – 416 с.
2. Данилов В. Н. Введение в химмотологию. – Москва: Техника, ООО “ТУМА ГРУПП”, 2003. – 464 с.
3. Большаков Г. Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов. – Ленинград: Недра, 1974. – 318 с.
4. Рыбаков К. В. Фильтрация авиационных топлив. – Москва: Транспорт, 1973. – 164 с.
5. Рыбаков К. В., Коваленко В. П. Фильтрация авиационных масел и специальных жидкостей. – Москва: Транспорт, 1977. – 192 с.
6. Кабанов В. И. Взаимосвязь безопасности нефтепродуктообеспечения и потерь нефтепродуктов // Транспорт. безопасность и технологии. – 2008. – № 1. – С. 12–17.
7. Бойченко С. В. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости и присадки. Конспект лекций. – Киев: КМУГА, 1999. – 104 с.
8. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1984. – 592 с.
9. Бойченко С. В., Швець О. В., Черняк Л. М., Черненко Ж. В. Дослідження властивостей кремнієорганічного адсорбенту “Креосорб” // Доп. НАН України. – 2007. – № 6. – С. 135–138.
10. Бойченко С. В., Швець О. В., Аксьонов О. Ф., Бойченко С. В. та ін. Підбір сорбентів для реалізації їхніх властивостей у технології запобігання природних втрат вуглеводневого палива // Матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф. “Нафта і газ України – 2000” (Івано-Франківськ, 2000). – Івано-Франківськ, 2000. – Т. 3. – С. 101–106.
11. Бойченко С. В., Іванов С. В., Швець А. В. Исследование сорбентов различной природы по отношению к парам топлива // Хим. технология. – 2003. – № 6. – С. 16–21.
12. Бойченко С. В., Бойченко О. В., Швець О. В. Селективна та розподільна здатність сорбентів різної природи до пари вуглеводневих палив // Фізика аеродисперсних систем. – 2001. – Вип. 38. – С. 28–35.
13. Бойченко С. В., Бойченко О. В., Аксьонов О. Ф. Обґрунтування можливості застосування сорбентів і термоелектричних охолоджуючих пристроїв для запобігання природних втрат нафтових палив // Вісн. НАУ. – 2001. – № 2. – С. 136–143.
14. Бойченко С. В., Швець О. В., Бойченко О. В., Ільїн В. Г. Дослідження кінетики адсорбції парів різних видів нафтового палива // Нафтова і газова пром-сть. – 2001. – № 3. – С. 61–64.
15. Бойченко С. В., Швець А. В., Черняк Л. Н. Исследование адсорбции углеводородных смесей на силикагелях // Хим. технология. – 2006. – № 1. – С. 16–19.

Національний авіаційний університет, Київ
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 23.07.2009

S. V. Boichenko, L. M. Chernyak, Zh. V. Chernenko

Study of the water absorption ability for various adsorbents

The results of studies of the water absorption ability for various adsorbents are presented. A direction to solve a problem of increasing the effectiveness of sorption systems for catching the volatile fractions of oil products from a fuel vapor is offered.