

ГАНЗЮК АЛЛА

Хмельницький національний університет

<https://orcid.org/0000-0002-4954-8355>e-mail: alla.ganzyuk@gmail.com

МАСЛО ЛЕСЯ

Хмельницький торговельно-економічний коледж Київського

національного торговельно-економічного університету

e-mail: lesyaxxx555@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК САПОНІТОВОГО ГРАНУЛЯТУ

В роботі проаналізовано тенденції ринку нафтопродуктів України. Для вирішення проблем паливного ринку потрібно розробити програми переходу на екологічні норми Євро, стимулювати підвищення якості нафтопродуктів, що виробляють в Україні, переглянути чинні галузеві стандарти на компоненти моторного палива. Експериментально досліджено вплив процесу гранулювання на сорбційні властивості отриманих гранульованих алюмосилікатів. Визначено основні експлуатаційні характеристики отриманого сапонітового грануляту, а саме: стійкість та міцність гранул у бензині на протязі заданого проміжку часу; оцінено водостійкість та нафтоємність сорбційних матеріалів на основі шарових алюмосилікатів. Показано, що активація природних сорбційних матеріалів кислотами не суттєво впливає на показники термостійкості і процеси деструкції в системі сапоніт-активатор, а гранулювання покращує міцнісні і фільтраційні характеристики природних сорбентів, збільшуючи швидкість фільтрації та тривалість фільтроциклу.

Ключові слова: адсорбція, нафтопродукти, хроматографія, октанове число, сапоніт, тиск насиченої пари.

GANZYUK ALLA

Khmelnyskyi National University

MASLO LESYA

Khmelnyskyi College of Trade and Economics of Kyiv National University of Trade and Economics

THE INVESTIGATION OF PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF SAPONITE GRANULATE

The use of natural clays in production and environmental protecting measures is provided by their mineral compounds, physical and chemical properties which are defined by the composition and size of clay part. In terms of ecology that is expedient, as the clay minerals almost don't have compounds that pollute waters and they are natural for such areas. It has been investigated the problems of the Ukrainian market of petroleum products and suggested the ways to solve them by developing of a program for the transition to Euro environmental standards and alignment of Ukrainian standards with the European ones. The influence of the granulation process on the sorption properties of the obtained granulated aluminosilicates has been investigated. The main operational characteristics of the received saponite granulate namely: the stability and strength of the granules in gasoline over a given period of time; it has been evaluated the water resistance and oil capacity of sorption materials based on layered aluminosilicates. It has been shown that the activation of natural sorption materials with acids does not significantly affect the indicators of heat resistance and destruction processes in the saponite-activator system. Moreover, granulation improves the strength and filtration characteristics of natural sorbents by increasing the filtration rate. The results of the research allow us to recommend the obtained sorbent materials as an efficient filtering charge for cleaning and controlling specific properties as a filter load for cleaning hydrocarbon mixtures and for obtaining high-quality, high-octane and low-toxic fuels. It was established that the obtained sorption material based on saponite clay improves the basic exploitative characteristics of the fuel. Its application allow to solve the problem of reducing toxic emissions of e.g. motor vehicles in atmosphere.

Keywords: adsorption, petroleum products, chromatography, octane rating, saponite, vapor pressure.

Останніми роками на ринку нафтопродуктів України чітко визначилися такі тенденції: зростає невідповідність між технологічним рівнем автомобільного транспорту й стандартами якості нафтопродуктів; застаріла нормативна база стимулює збереження на ринку великої частки низькоякісного моторного палива, використання якого шкодить довкіллю й паливним системам; відсутність системного контролю з боку держави й нерозвиненість громадських інститутів контролю якості провокують учасників ринку до випуску низькоякісного палива; відсутність заходів для економічного стимулювання системи контролю якості нафтопродуктів стримує її розвиток; невиконання зобов'язань уряду щодо створення економічних умов, які б сприяли модернізації НПЗ, ставить під загрозу розвиток та існування галузі. Для виправлення ситуації недостатньо лише запровадити гармонізовані з європейськими нормативні документи на бензин й дизельне паливо. Для цього необхідно: розробити програму переходу на екологічні норми Євро і гармонізації українських стандартів з європейськими, а також заходи із стимулювання підвищення якості нафтопродуктів, що виробляють в Україні; сприяти організації громадянського контролю над реалізацією програми й політикою у сфері контролю за обігом нафтопродуктів; привести у відповідність вимоги до палива і норми граничних викидів шкідливих речовин із відпрацьованими газами автомобілів; розробити принципи роботи та утворити міжвідомчу комісію з допуску нафтопродуктів до використання за участю представників усіх зацікавлених організацій; покласти на неї, зокрема, узгодження нових нормативних документів; переглянути чинні галузеві стандарти на компоненти моторного палива, їхні дослідні партії; визначити структуру, що здійснюватиме незалежний контроль якості нафтопродуктів; доцільніше зберегти цю функцію за управліннями із питань захисту прав споживачів, розробивши дієвий механізм фінансування

перевірок; розглянути можливість використання усіма виробниками нафтопродуктів технології паливних маркерів, що дозволяє контролювати якість палива від НПЗ до АЗС, встановлювати винного в її зниженні й визначати, наскільки постраждав оригінальний продукт; підвищити відповідальність за виготовлення неякісних нафтопродуктів, особливо в разі їхнього нелегального виробництва; виключити використання металовмісних присадок та ароматичних амінів для виготовлення високооктанового бензину; знизити граничні концентрації цих компонентів у низькооктановому бензині; підвищити вимоги до підприємств, який виробляють сумішевий бензин; установити, що обов'язковим елементом їхньої роботи є наявність лабораторного контролю якості продукції; виключити виготовлення на цих підприємствах високооктанового бензину; заборонити використання коксохімічної сировини у сумішевому паливі; запровадити в Україні міжнародні стандарти на методи випробувань палива; сприяти розширенню мережі лабораторій із контролю якості, зокрема, виділенню земельних ділянок чи приміщень, а також оснащенню сучасним обладнанням; розробити програму навчання працівників екологічних служб і лабораторій контролю якості нафтопродуктів, зокрема у питаннях аналізу продуктів неповного згоряння палива [1]. Серед методів, які успішно використовуються для очищення вуглеводневих сумішей, найбільш перспективним є сорбційна очистка на основі природних сорбентів. Це пов'язано, по-перше, з дешевизною і доступністю природних мінералів, що дозволяє їх одноразово використовувати, по-друге, природні алюмосилікати, на відміну від смол, характеризуються підвищеною вибірковістю, як до катіонів металів, так і до органічних барвників, парафінів, ароматичних сполук. Але, незважаючи на вище наведені переваги, природні алюмосилікати мають невисоку сорбційну ємність і недостатню механічну міцність, а тому їх фільтраційні характеристики низькі, і використання у динамічному режимі при високих навантаженнях є утрудненим. Розв'язання комплексної проблеми по покращенню механічних властивостей природних алюмосилікатних сорбентів і підвищення їх обмінної ємності в результаті різних методів попередньої підготовки є актуальною задачею. Як один із варіантів покращення технологічних і сорбційних характеристик природних алюмосилікатів є переведення їх в гранульовану форму з використанням різних зв'язуючих. Гранулювання, грануляція (від лат. *Granulum* – зернятко) – формування твердих частинок (гранул) певних розмірів і форми з заданими властивостями. Розмір гранул залежить від виду матеріалу, способу його подальшої переробки або застосування і становить зазвичай (мм): для мінеральних добрив від 1 до 4, термопластів від 2 до 5, каучуків і гумових сумішей від 15 до 25 і більше, лікарських препаратів (таблеток) від 3 до 25. Формування гранул розміром менше 1 мм іноді називають – мікрогранулюванням. Якщо розмір частинок менше 0,5 мм, то це – порошки. Гранулювання може ґрунтуватися на ущільненні порошкоподібних матеріалів (з використанням зв'язуючих або без них), диспергуванні та подальшій кристалізації розплавів або розчинів або на подрібненні великих шматків в дробарках. Основні показники ефективності гранулювання: вихід товарної (кондиційної) фракції; якість одержуваних гранул (форма, міцність, насипна маса); однорідність гранулометричного складу [2]. Процес можна здійснювати з поверненням дрібних (некондиційних) частинок на стадію гранулоутворення (ретурне гранулювання) або без нього (безретурне). За першою схемою гранулюють добрива, за другою – полімери і лікарські препарати. Відношення кількості ретуру до виходу товарної фракції називається ретурністю. Цей показник, наприклад для гранулювання добрив методом обкочування може змінюватися від 0,3 до 10-15. Придання речовинам форми гранул поліпшує умови їх зберігання і транспортування, дозволяє механізувати і автоматизувати процеси подальшого використання продуктів, Обкочування в барабанному грануляторі відбувається на бічній циліндричній поверхні, в тарілчастому – в основному на поверхні днища тарілки. Для інтенсифікації обкочування застосовують швидкісні і вібраційні гранулятори, в яких отримують більш щільні і однорідні за розмірами гранули. У швидкісному грануляторі шар матеріалу сильно перемішується за допомогою шнека (частота обертання 1000-2500 хв⁻¹) і валу з насадженими на нього штирями або пластинами [3]. Пресування – отримання гранул в формі брикетів, плиток, таблеток шляхом ущільнення сухих порошоків, іноді з подальшим дробленням спресованого матеріалу. Для гранулювання фосфатних шлаків і деяких видів добрив застосовують валкові й вальцеві преси, лікарських препаратів і вітамінів – таблетувальні машини, реактопластів – зубчаті роторні гранулятори, вальці й спеціальні екструдери. Для безперервної подачі порошку і його попереднього ущільнення використовують підпресовувач (спіралевидний шнек). Особливість гранулювання на валках і вальцях – видавлення з порошку в зоні деформації повітря і його фільтрація крізь шар поступаючого в цю зону матеріалу. У цьому випадку швидкість процесу, що визначає продуктивність преса, лімітується тією величиною, при якій порошок переходить в зоні деформації у зважений стан. Екструзія – утворення гранул шляхом продавлювання пластично-в'язкої маси за допомогою шнека через головку екструдера з подальшим розрізанням або дробленням матеріалу. Метод використовують в основному для гранулювання термопластів, каучуків і гумових сумішей, а також концентрування кормів. В технології неорганічних речовин екструзію застосовують для гранулювання багатьох видів каталізаторів. Найбільше поширення отримали черв'ячні екструдери. Порошкоподібний матеріал плавиться і видавлюється у вигляді джгутів або стрічок, які ріжуться безпосередньо після виходу з головки або дробляться після охолодження в спеціальній ванні. При гранулюванні борошністих кормів їх обробляють парою або змішують з водою чи біомасою, подають на перфоровану матрицю, що обертається, видавлюють через її отвори і розрізають на гранули ножами [4–6]. Для отримання гранул використовують декілька методів. Обкочування включає наступні стадії: змочування частинок матеріалу зв'язуючим (водою, сульфїт-спиртовою бардою, сумішами з водою вапна, глини, шлаків і інших зв'язуючих матеріалів), внаслідок

чого утворюються окремі грудки – агломерати частинок і відбувається нашарування дрібних частинок на більш великі; ущільнення агломератів в шарі матеріалу. Процес здійснюють в барабанних, тарілчастих, швидкісних і вібраційних грануляторах. Принцип дії барабанного і тарілчастого грануляторів ґрунтується на обертанні відповідного барабана, встановленого горизонтально або під кутом від 1 до 3° (частота обертання від 5 до 20 хв⁻¹), і спеціальної тарелі, розміщеної під кутом від 45 до 55° (частота обертання від 5 до 50 хв⁻¹), всередині якої переміщається шар матеріалу. Ступінь заповнення ним апаратів може змінюватися від 10 до 15%. Об'єктом дослідження є природні зразки термічно-активованої сапонітової глини (Ташківське родовище Славутського району Хмельницької області) та вуглеводнева суміш, а саме бензин марки А-92 (Укрнафта). Мета роботи – отримання та дослідження експлуатаційних характеристик грануляту на основі сапонітової глини. Отже, мелений сапонітовий концентрат, який використали в якості вихідної сировини, містив 90% частинок розміром 1 мм але, об'ємне співвідношення між сапонітовим концентратом і водою, підбирали експериментально, щоб забезпечувалась достатня пластичність і формостійкість суміші. Масовий вміст рідкої складової підтримували на рівні 35%. Суспензію перемішували на протязі 10-15 хвилин, так як ступінь однорідності підготованої суміші суттєво впливає на властивості кінцевого продукту, готували напівфабрикат, продавлюючи підготовлену масу через філь'єри певної форми і розмірів (діаметром 1 мм) методом екструзії. Цей метод є простим та економічним, який забезпечує отримання достатньо пористих і міцних гранул. Сушіння напівфабрикату необхідне для закріплення його форми і зниження вмісту рідкого технологічно зв'язуючого. Сушіння гранул здійснювали при кімнатній температурі (17 °С) на протязі 1 доби. Обпалювання перетворює напівфабрикат в готовий виріб, що слугує місцем ущільненню гранул. Температуру і час обпалювання підбирали експериментально; ці показники знаходились в межах від 1 до 3 год, а температура від 100 до 700 °С [5–8].

Режим конвективної обробки – температура і тривалість нагріву – мають велике значення, так як кінцевий продукт повинен бути не тільки механічно міцним, але й володіти достатньо високою сорбційною здатністю. Вибір температури базується на даних термічного аналізу, досліджуваного сапоніту. Деякі глинисті матеріали достатньо активні в природному середовищі, але більшу частину з них доцільно активувати хімічним або термічним способом для збільшення і регулювання їх пористої структури, зміни хімічної природи поверхні. Різні способи модифікації природних матеріалів дають можливість отримувати сорбенти, які володіють специфічними сорбційними властивостями відносно широкого спектра органічних і неорганічних речовин. Найбільш простим способом, що не вимагає додаткових реагентів і складного апаратного оформлення, є термічне модифікування різних матеріалів, які характеризуються підвищеними сорбційними властивостями щодо різних органічних і неорганічних речовин. Оптимальна температура активації глинистих матеріалів, за якої найбільшою мірою проявляються їх адсорбційні, вибілювальні та каталітичні властивості, залежить від мінералогічного складу сорбенту, місця розташування його родовища тощо. Тому умови термічної активації мінеральних сорбентів для кожного виду і родовища визначають дослідним шляхом. Більшість дослідників відзначили, що температури активації коливаються у межах від 200 °С до 700 °С.

В залежності від часу та температури спікання отримано різну колірну гаму та міцність гранул. Тобто, чим вища температура та довший час спікання, тим вища міцність гранул, а колір змінюється від коричневого до чорного. Характеристика отриманих зразків гранульованих сорбційних матеріалів на основі сапоніту наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика зразків сорбційних матеріалів

№	Зразок сорбційного матеріалу	Розмір зерен, мм	Температура спікання, °С	Час спікання, год	pH	Спостереження
1	Природний сапоніт	1	400	1	6,28	суспензія темно коричневого кольору
2	Природний сапоніт	1	400	2	6,90	суспензія темно коричневого кольору
3	Природний сапоніт	1	400	3	6,47	суспензія світло коричневого кольору
4	Природний сапоніт	1	700	3	6,55	суспензія світло коричневого кольору

5	Природний сапоніт + силікагель	1	700	3	7,05	суспензія коричневого кольору
6	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	1	200	2	5,05	суспензія коричневого кольору
7	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	1	200	3	5,33	суспензія коричнево-оранжевого кольору
8	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	0,25-1	300	3	5,81	суспензія насичено-коричневого кольору
9	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	-	400	1	5,7	суспензія насичено-коричневого кольору
10	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	-	400	2	5,39	суспензія насичено-коричневого кольору
11	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	-	400	3	5,76	суспензія кров'яного кольору
12	Сапоніт кислотного активований (H ₂ SO ₄)	-	700	3	6,31	суспензія кров'яного кольору

Очищення бензину А-92 (Украфта) проводили таким методом: зразки термічно та кислотного активованого грануляту на основі сапоніту, подрібнили на фракції з розміром від 0,3 до 0,5 мм. До наважки отриманого грануляту масою 1,25 г додали 5 мл вуглеводневої суміші. Перемішування суспензії проводили за допомогою ультразвуку на протязі 5 хв; центрифугували 2 хв, з верхнього шару суспензії відбирали очищену пробу та хроматографували. За допомогою програми «GAZOLIN» [9, 10] обробляли результати. Відсотковий масовий вміст вуглеводнів та їх фізико-хімічні показники зразків очищених вуглеводневих сумішей представлені в таблицях 2 та 3.

Таблиця 2

Відсотковий масовий вміст вуглеводнів у очищених зразках вуглеводневих сумішей

№	Зразок очищеної вуглеводневої суміші	Парафіни	Ізо - парафіни	Ароматика	Нафтени	Олефіни	Оксигенати
1	Неочищений бензин А-92 (стартовий)	9,803	28,985	29,017	11,335	8,672	2,416
2	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=1 год, T=400 °С)	9,601	25,460	31,916	12,221	3,474	-
3	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=2 год, T=400 °С)	15,863	30,766	15,984	22,387	1,434	0,729
4	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=3 год, T=400 °С)	9,287	26,260	27,667	12,431	7,206	-
5	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=3 год, T=700 °С)	8,501	30,764	29,611	11,016	5,618	1,520

6	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту + силікагель ($\tau=3$ год, $T=700$ °C)	9,344	33,252	27,426	11,467	5,934	0,723
7	Бензин, очищений гранулятом кислотного-активованого сапоніту (H_2SO_4) ($\tau=1$ год, $T=400$ °C)	9,475	30,102	31,733	15,685	4,292	1,992
8	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=1$ год, $T=400$ °C)	9,601	25,460	31,916	12,221	3,474	-
9	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=2$ год, $T=400$ °C)	15,863	30,766	15,984	22,387	1,434	0,729
10	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=3$ год, $T=400$ °C)	9,287	26,260	27,667	12,431	7,206	-
11	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=3$ год, $T=700$ °C)	8,501	30,764	29,611	11,016	5,618	1,520
12	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту + силікагель ($\tau=3$ год, $T=700$ °C)	9,344	33,252	27,426	11,467	5,934	0,723
13	Бензин очищений гранулятом кислотного-активованого сапоніту (H_2SO_4) ($\tau=1$ год, $T=400$ °C)	9,475	30,102	31,733	15,685	4,292	1,992

Таблиця 3

Основні фізико-хімічні показники зразків вуглеводневих сумішей

№	Зразок очищеної вуглеводневої суміші	Середня молекулярна маса, г/моль	Середня густина, г/см ³	Тиск насиченої пари, кПа	Октанове число	
					дослідницьке	моторне
1	Неочищений бензин А-92 (стартовий)	103,81	0,771	64,119	90,926	84,282
2	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=1$ год, $T=400$ °C)	105,979	0,785	44,813	94,013	81,406
3	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=2$ год, $T=400$ °C)	104,111	0,760	36,805	81,516	72,814
4	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=3$ год, $T=400$ °C)	109,386	0,787	39,714	86,236	84,086
5	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту ($\tau=3$ год, $T=700$ °C)	106,643	0,778	53,146	87,455	83,811
6	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту + силікагель ($\tau=3$ год, $T=700$ °C)	104,961	0,769	53,638	86,529	83,367

7	Бензин, очищений гранулятом кислотного-активованого сапоніту (H ₂ SO ₄) (τ=1 год, T=400 °C)	102,392	0,770	47,282	88,608	82,017
8	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту (τ=1 год, T=400 °C)	105,979	0,785	44,813	94,013	81,406
9	Бензин очищений гранулятом природного сапоніту (τ=2 год, T=400 °C)	104,111	0,760	36,805	81,516	72,814
10	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=3 год, T=400 °C)	109,386	0,787	39,714	86,236	84,086
11	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=3 год, T=700 °C)	106,643	0,778	53,146	87,455	83,811
12	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту+ силікагель (τ=3 год, T=700 °C)	104,961	0,769	53,638	86,529	83,367
13	Бензин, очищений гранулятом кислотного-активованого сапоніту (H ₂ SO ₄) (τ=1 год, T=400 °C)	102,392	0,770	47,282	88,608	82,017

Під час очищення вуглеводневих сумішей за допомогою різних зразків природного та кислотного-активованого грануляту на основі сапоніту важливим елементом було не лише зберегти відповідний фракційний склад нафтопродукту, але й в першу чергу залишити незмінними (або ж покращити) основні фізико-хімічні показники бензину А-92, до яких відносять: октанове число (за дослідницьким та моторним методами), відносну середню густину та тиск насиченої пари [11–13]. Бажаний результат, як видно з таблиць 2 та 3, вдалося досягти при очищенні вуглеводневої суміші гранулятом природного сапоніту, при τ=1 год та T=400 °C, де отримано максимальне октанове число за дослідницьким, яке становить 94,013, і моторним – 81,406 методами.

Показники тиску насиченої пари стартового бензину А-92 та очищеного за допомогою зразків сапонітового грануляту лежать в межах від 28,005 до 66,448 кПа, де за ДСТУ 4839.2007, у літній та зимовий періоди показники становлять від 45 до 95 кПа. Чим вищий тиск насиченої пари, тим більше у бензині фракцій, які легко випаровуються. Такий бензин має кращі пускові властивості, а двигун краще прогривається. Водночас зростає небезпека утворення «парових корків», втрат бензину від випаровування при його зберіганні, забруднення навколишнього середовища. Тиск насиченої пари очищеного бензину сапонітовим гранулятом при τ=1 год та T=400 °C становить – 44,813 кПа, що є відносно нижчим показником в порівнянні з стартовим бензином А-92, про те наближений до показника, який вказаний в технічних умовах [10, 11].

Експлуатаційні властивості сапонітового грануляту характеризують можливість використовувати його у визначених цілях. Ці властивості визначаються спеціальними випробуваннями залежно від умов проведення досліджень. До основних експлуатаційних властивостей гранульованого сапоніту, в першу чергу слід віднести: стійкість та міцність гранул у бензині на протязі певного проміжку часу. З цією метою паралельно виконали два експерименти, різниця яких полягала лише в тому, що дані дослідження провели на різних проміжках часу, а саме: протягом трьох тижнів та п'яти місяців. Проби зразків природного гранульованого сапоніту (τ=3 год, T=700 °C та τ=1 год, 400 °C) масою наважки 1 г, заливали вуглеводневою сумішшю. Далі оцінювали органолептично такі показники, а саме зміну міцності гранул та кольору суспензії. На рисунку 1, наведено фото суспензій, очищених природним гранульованим сапонітом (тривалість утримування грануляту у вуглеводневих сумішах – від трьох тижнів та п'яти місяців).



Рис. 1. Фото суспензій природного гранульованого сапоніту у вуглеводневих сумішах: а) при τ=1 год, T=400 °C; б) при τ=3 год, T=700 °C

Протягом трьох тижнів (рис. 1а), гранули природного сапоніту у суспензії не змінили кольору, але стали крихітшими у порівнянні з вихідним зразком. Також змінився і колір суспензії з жовтого на світло-коричневий. З рисунка 1б видно, що протягом визначеного часу, гранулят природного сапоніту не змінив своїх органолептичних показників. Твердість та колір залишились без змін. Проте, колір суспензії досліджуваної вуглеводневої суміші став більш насичено-коричневим. Ймовірно, відбулась десорбція октаедричного катіону Fe³⁺ у досліджуваній зразок нафтопродукту.

Цікаво було прослідкувати, яким став вуглеводневий склад бензину після довготривалого очищення гранулятом смектитової глини. А тому наступним етапом було проведення газохроматографічного дослідження вуглеводневих сумішей. Детальний відсотковий масовий вміст вуглеводнів, основні фізико-хімічні показники та показники октанового числа очищених зразків вуглеводневих сумішей, наведені на рисунку 2 та в таблиці 4.

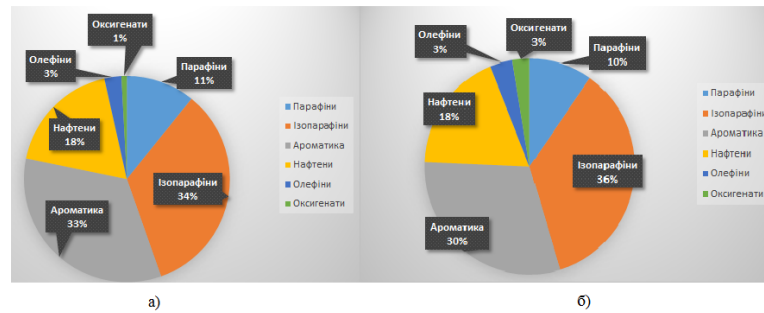


Рис. 2. Масовий вміст вуглеводнів у зразках очищеного бензину А-92: а) при τ=1 год, T=400 °C; б) при τ=3 год, T=700 °C

Провівши аналіз результатів газохроматографічних досліджень зразків очищених нафтопродуктів, можна зробити висновок про те, що незалежно від тривалості сорбції бензину А-92, фракційний склад змінюється несуттєво, а основні фізико-хімічні показники очищеної вуглеводневої суміші, а саме молекулярна маса, тиск насиченої пари та відносна середня густина знаходяться в межах норми згідно ДСТУ 4839.2007.

Таблиця 4

Основні фізико-хімічні показники та показники октанового числа

№	Зразок очищеної вуглеводневої суміші	Швидкість пропускання вуглеводневої суміші, мл/хв	Середня молекулярна маса, г/моль	Середня густина, г/см ³	Тиск насиченої пари, кПа	Октанове число	
						дослідницьке	моторне
1	Бензин, очищений гранулятом природного сапоніту (τ=1 год, T=400 °C)	4	105,050	0,776	60,418	88,662	84,114
2		5	103,894	0,767	56,217	96,337	81,997
3		6	101,059	0,758	69,882	90,292	83,231
4		7	101,225	0.761	73,812	89,802	83,076

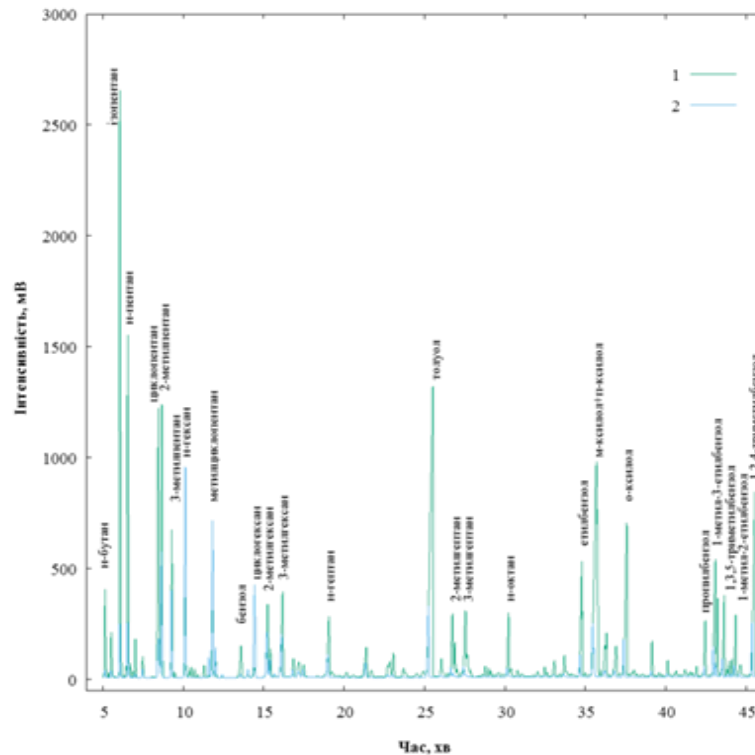


Рис. 5. Фрагмент хроматограми очищеної вуглеводневої суміші гранулятом природним при $\tau=1$ год, $T=400$ °C

Так як, нафтопродукти мають здатність швидко окислюватись, то сорбційний матеріал на основі гранул сапоніту може запобігти даному процесу, в першу чергу призупинити окиснення таких вуглеводнів, як олефіни та оксигенати. Цим і пояснюється зменшення октанового числа під час очищення нафтопродукту на протязі 21 дня, але під час очищення бензину тривалістю п'ять місяців октанове число зростає, що говорить про те, що в системі сапоніт-вуглеводнева суміш проходять самочинні процеси десорбції вуглеводнів з міжшарового простору смектитової глини у суспензю.

Стійкість зерен або ж гранул сорбенту до дії киплячої води характеризується водостійкістю. Для дослідження водостійкості сапонітового грануляту паралельно провели два досліди. Для цього, наважки гранул смектитової глини ($\tau=1$ год, 400 °C) залили 100 мл води. Один із зразків кипів протягом 3 хв, інший залишили при кімнатній температурі, періодично помішуючи. Через деякий час, вміст суспензій ретельно ще раз перемішали та відфільтрували, далі висушили до постійної маси. У двох випадках гранули на основі сапоніту, які знаходились при кімнатній температурі та ті, які піддавались кипінню, утворили суспензії, оскільки смектитова глина є гідрофільним сорбційним матеріалом, який характеризується низькою водостійкістю. Після висушування до постійної маси досліджуваних зразків смектитової глини, їх зважили, отримавши відповідно значення $2,483$ г та $2,310$ г. А це означає, що для отримання водостійких гранул природнього сапоніту, доцільно було б наповнити їх полімерним матеріалом.

Сорбційна нафтоємність оцінюється як відношення маси поглинутого нафтопродукту до маси сорбенту. Основними вимогами до сорбентів нафти є плавучість і водопоглинання. В якості для порівняння та проведення дослідів, обрали два зразки сорбційного матеріалу, один з яких показав кращі результати у попередніх дослідженнях, інший – гірший, а саме природний гранулят на основі сапоніту: при $\tau=1$ год, $T=400$ °C та при $\tau=2$ год, $T=400$ °C. Визначення нафтоємності сорбентів провели таким чином: у колбу налили 40 мл нафтопродукту і внесли відому кількість сорбенту ($0,4$ г) різної активації та ступеня дисперсності. Сорбція проходила протягом $5, 10, 30, 60, 120$ хв. Фото даних зразків суспензій наведено на рисунку 6.

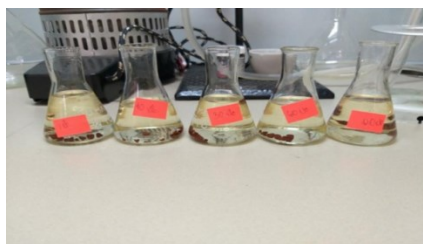


Рис. 6. Фото суспензій вуглеводневих сумішей

Потім сорбент зважили і оцінювали нафтоємність, як відношення маси поглинутого нафтопродукту

до маси сорбенту. Результати визначення нафтоємності та маса поглинутого бензину А-92 гранулами смектитової глини під час сорбції певного часу, представлені у таблицях 5 та 6.

Таблиця 5

Оцінка нафтоємності сорбентів

Зразок сорбенту	Нафтоємність по бензину (г/г), хв				
	5	10	30	60	120
Гранулят природний (τ=1 год, T=400°C)	0,0686	0,0770	0,0782	0,0873	0,0963
Гранулят природний (τ=2 год, T=400°C)	0,0705	0,0745	0,0795	0,0831	0,0964

Таблиця 6

Маса поглинутого бензину А-92 гранулами смектитової глини

Зразок сорбенту	Маса поглинутого бензину, г (хв)				
	5	10	30	60	120
Гранулят природний (τ=1 год, T=400°C)	0,032	0,034	0,037	0,042	0,045
Гранулят природний (τ=2 год, T=400°C)	0,03	0,035	0,038	0,041	0,043

Залежність маси поглинутого бензину від часу сорбції наведено на рисунку 7 у вигляді точкової діаграми.

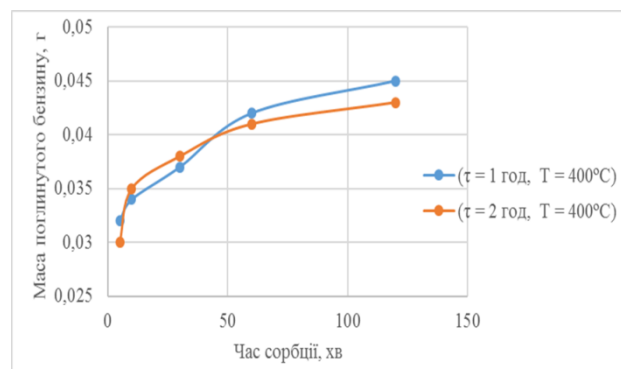


Рис. 7. Залежність маси поглинутого бензину А-92 від часу сорбції

Таким чином, на рисунку 7 показано, що кращий результат по нафтоємності отримав зразок гранульованого сапоніту при τ=1 год та T=400°C. Щодо іншого зразка сорбційного матеріалу (τ=2 год, T=400°C), то він під час експерименту показав нижчі показники по масі поглинутої вуглеводневої суміші. Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що маса поглинутого нафтопродукту зростає в залежності від часу сорбції, разом із тим зростає і нафтоємність. Про те, якщо надалі збільшити тривалість сорбції, то процес поглинання вуглеводнів буде спадати, або ж взагалі досягне максимуму, оскільки сорбент своїми порами перестане поглинати складові нафтопродукту [13]. Таким чином, отримано нові композиційні сорбенти на основі розробленого гранульованого носія для очищення вуглеводневих сумішей в статичних і динамічних умовах, оцінено їх водостійкість, нафтоємність та стійкість у бензині.

Висновки

Отримано гранулят на основі сапонітової глини з різним часом та температурою спікання. Показано, що гранулювання покращує міцнісні і фільтраційні характеристики природних сорбентів, збільшуючи швидкість фільтрації та продовжуваність фільтроциклу. Газохроматографічно оцінено склад очищених зразків вуглеводневої суміші за допомогою сапонітового грануляту у статичних (ОЧ = 94,013) та динамічних умовах (ОЧ = 96,337). Визначено основні експлуатаційні характеристики отриманого сапонітового грануляту, а саме: стійкість та міцність гранул у бензині на протязі заданого проміжку часу;

оцінено водостійкість та нафтоємність сорбційних матеріалів на основі шарових алюмосилікатів. Таким чином, отримані нові композиційні сорбенти на основі розробленого гранульованого носія доцільно використовувати для очищення вуглеводневих сумішей в статичних і динамічних умовах. Результати дослідження дозволяють обґрунтовано рекомендувати отримані гранульовані сорбційні матеріали з розвинутою поверхнею та контрольованими специфічними властивостями в якості фільтруючої загрузки для очистки вуглеводневих сумішей та для отримання якісних, високооктанових і низькотоксичних палив. На основі результатів досліджень встановлено, що органомінеральний сорбційний матеріал на основі сапоніту покращує основні експлуатаційні характеристики палива. Використання розроблених сорбційних матеріалів вирішить проблему зниження токсичних викидів автотранспорту в атмосферу.

Література

1. Фільтр грубої очистки палива. URL: <https://auto.today/bok/3174-filtr-gruboy-ochistki-topliva-dlya-chego-on-nuzhen.html#h-id-2> (Дата звернення: 19.05.2019).
2. Рябцев Г. Л. Основні підходи до формування в Україні запасів нафти і нафтопродуктів відповідно до вимог Європейського енергетичного співтовариства / Г. Л. Рябцев // Вісник Національної академії державного управління при Президенті України. – 2015. – № 1. – С. 107–112.
3. Вилесов Н. Г. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В. Я. Скрипко, В. Л. Ломазов, И.М. Танченко. – К. : Техника, 1976. – 192 с.
4. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzyuk A. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine). *Colloids and Interfaces*. 2019. № 3. P. 10.
5. Сокол Г. М. Отримання гідрофобних органомінеральних сорбційних матеріалів на основі сапоніту / Г. М. Сокол, А. Я. Ганзюк // Наукові нотатки. – 2017. – Вип. 58. – С. 288–294.
6. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // Наукові нотатки. – 2017. – Вип. 56. – С. 149–153.
7. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2015. – Вип. 56(1). – С. 1.
8. Yeh J. M., Huang H. Y., Chen C. L., Su W. F., Yu Y. H. Siloxane-modified epoxy resin–clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. *Surface and Coatings Technology*. 2006. № 200 (8). P. 2753–2763.
9. Стремельський О. І. Дослідження корозії низьковуглецевих сталей у водних розчинах в присутності сапоніту / О. І. Стремельський, Г. М. Сокол // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2016. – № 5. – С. 38–42.
10. Сокол Г. М., Очищення нафтопродуктів та вилучення їх слідових кількостей з пожежного сміття за допомогою сорбційних матеріалів для подальшого дослідження хроматографічним методом / Г. М. Сокол, А. Я. Ганзюк, О. П. Шелестюк, О. М. Міщук // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2017. – № 1. – С. 87–94.
11. Експлуатаційні матеріали : методичні вказівки до лабораторних занять для студентів напряму 6.070106 «Автомобільний транспорт» денної форми навчання / уклад. Т. В. Фурс, О. Є. Сколоздра. – Луцьк : Луцький НТУ, 2014. – 80 с.
12. Ганзюк А. Я. Дослідження процесів очищення нафтопродуктів за допомогою активованих смектитових глин / А. Я. Ганзюк, Д. М. Вишневецька, Н. Л. Похило // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2019. – № 1. – С. 82–90.
13. Сокол Г. М. Структурна модифікація сапонітових глин кислотною обробкою / Г. М. Сокол // Наукові нотатки : міжвузівський збірник наукових праць / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2017. – № 56. – С. 149–153.

Referense

1. Filtr hruboi ochystky palyva. URL: <https://auto.today/bok/3174-filtr-gruboy-ochistki-topliva-dlya-chego-on-nuzhen.html#h-id-2> (19.05.2019).
2. Riabtsev H. L. Osnovni pidkhody do formuvannya v Ukraini zapasiv nafty i naftoproduktiv vidpovidno do vymoh Yevropeiskoho enerhetychnoho spivtovarystva / H. L. Riabtsev // Visnyk Natsionalnoi akademii derzhavnoho upravlinnia pry Prezydentovi Ukrainy. – 2015. – № 1. – S. 107–112.
3. Vylesov N. H. Protsestry hranulyrovannya v promyshlennosti / N.H. Vylesov, V. Ya. Skrypko, V. L. Lomazov, Y.M. Tanchenko. – K. : Tekhnika, 1976. – 192 s.
4. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzyuk A. Structural, Mineral and elemental composition features of iron-rich saponite clay from Tashkiv deposit (Ukraine). *Colloids and Interfaces*. 2019. № 3. R. 10.
5. Sokol H. M. Otrymannia hidrofobnykh orhanomineralnykh sorbtsiinykh materialiv na osnovi saponitu / H. M. Sokol, A. Ya. Hanzjuk // Naukovi notatky. – 2017. – Vyp. 58. – S. 288–294.
6. Sokol H. M. Strukturna modyfikatsiia saponitovykh hlyn kyslotnoiu obrobkoiu / H. M. Sokol // Naukovi notatky. – 2017. – Vyp. 56. – S. 149–153.
7. Hanzjuk A. Modyfikatsiia saponitovykh hlyn poverkhnevo-aktyvnymy rehovynamy / A. Hanzjuk, S. Karvan, H. Deichuk, Kh. Hanzjuk // Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya khimichna. – 2015. – Vyp. 56(1). – S. 1.

-
8. Yeh J. M., Huang H. Y., Chen C. L., Su W. F., Yu Y. H. Siloxane-modified epoxy resin-clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. *Surface and Coatings Technology*. 2006. № 200 (8). R. 2753–2763.
9. Stremetskyi O. I. Doslidzhennia korozii nyzkovuhletsevykh stalei u vodnykh rozchynakh v prysutnosti saponitu / O. I. Stremetskyi, H. M. Sokol // *Herald of Khmelnytskyi National University*. – 2016. – № 5. – S. 38–42.
10. Sokol H. M., Ochyshchennia naftoproduktiv ta vyluchennia yikh slidovykh kilkostei z pozhezhnoho smittia za dopomohoiu sorbtsiinykh materialiv dlia podalshoho doslidzhennia khromatohrafichnym metodom / H. M. Sokol, A. Ya. Hanzhiuk, O. P. Shelestiuk, O. M. Mishchuk *Herald of Khmelnytskyi National University*. – 2017. – № 1. – S. 87–94.
11. Eksploatatsiini materialy : metodychni vkazivky do laboratornykh zaniat dlia studentiv napriam 6.070106 «Avtomobilnyi transport» dennoi formy navchannia / uklad. T. V. Furs, O. Ye. Skolozdra. – Lutsk : Lutskyi NTU, 2014. – 80 s.
12. Ganzjuk A. Ya. Doslidzhennia protsesiv ochyshchennia naftoproduktiv za dopomohoiu aktyvovanykh smektytovykh hlyn / A. Ya. Ganzjuk, D. M. Vyshnevska, N. L. Pokhylo // *Herald of Khmelnytskyi National University*. – 2019. – № 1. – S. 82–90.
13. Sokol H. M. Strukturna modyfikatsiia saponitovykh hlyn kyslotnoi obrobkoii / Sokol H. M. // *Naukovi notatky : mizhvuzivskyi zbirnyk naukovykh prats / Lutskyi natsionalnyi tekhnichnyi universytet*. – Lutsk, 2017. – № 56. – S. 149–153.