

УДК 628

## ЗМЕНШЕННЯ СУЛЬФУРВУГЛЕВОДНІВ У ДИЗЕЛЬНІЙ ФРАКЦІЇ ЗА КОНТАКТУВАННЯ З ВУГЛЕВОМІНЕРАЛЬНИМИ МАТЕРІАЛАМИ ТА ВИКИДІВ В АТМОСФЕРУ

Л. І. Челядин, д-р техн. наук, доц.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

chelyadyn@ukr.net

*Досліджено очищення дизельної фракції (ДФ) методом фільтрування через вуглецевомінеральні матеріали (ВММ), які змінюють уміст сульфуру у вуглеводнях фракції. Описано і показано, що ферити на поверхні ВММ спричиняють окиснення сульфідної сірки у вуглеводнях палива до вільної та зменшують температуру фільтрування ДФ.*

**Ключові слова:** довкілля; вуглеводні; дизельна фракція; паливо; шкідливі компоненти; технології очищення.

*Investigated clean diesel fraction ( DF ) by filtration through vuhletsevomineralni Materials ( АММ ), which change the content of sulfur in hydrocarbons fraction. Described and it is shown that the ferrite on the surface oxidation of sulphide АММ causing sulfur free fuels to hydrocarbons and reduce the temperature of the filter DF.*

**Keywords:** Environment; hydrocarbons; diesel fraction; fuel; harmful components; purification technology.

### Вступ

Довкілля як окремих об'єктів, регіону, так і держави значною мірою залежить від техногенних викидів в атмосферу.

Викидні гази транспортних засобів [1] вміщують шкідливі компоненти, які утворюються у процесі згоряння палива, і основними забрудненнями є оксиди сульфуру, нітрогену і меншою мірою карбону (II) оксиду, а також карбон та бензпірен.

Протягом 2005–2012 рр. викиди в Україні становили майже 4,0 млн т на рік [2], із них близько 39 % становлять викиди шкідливих речовин в атмосферу від автомобільного транспорту в т.ч., 3 % це оксиди сульфуру.

Зменшення негативного впливу забруднень на атмосферу можливе методом підвищення якості палива через зменшення вмісту органічних сульфурсполук, n-алканів, бензолу [3], які негативно впливають на здоров'я населення, флору, фауну.

Таким чином, транспортні засоби спричиняють забруднення довкілля в результаті використання не якісного палива.

### Аналіз досліджень і публікацій

Основним напрямом зменшення шкідливих компонентів у викидах в атмосферу від двигунів транспорту є одержання високооктанових бензинів з мінімальним умістом сульфурсполук, що проводяться з використанням каталізаторів з вмістом металів платинової групи, які є дорогими та швидко дезактивуються у присутності сульфурсполук [4, 5].

Другим, найбільш споживаним, паливом для транспортних засобів є дизпаливо, тому важли-

вим є підвищення його якості щодо зменшення вмісту сульфурсполук [5], які при згорянні палива забруднюють атмосферу. Для очищення палива використовують технології за участі сорбційних і каталітичних матеріалів та гідроочищення, які описано в працях [6, 7], а процеси окиснення сульфурсполук у газових, дизельних фракціях та вугіллі в [8].

Відомо, що сполуки металів з перехідним ступенем окиснення (Cu, Ni, Cr, Fe) є компонентами багатьох каталізаторів і сорбентів. Тому для процесів очищення палива варто використати матеріали, які є дешевими та доступними.

У статті описано технологію одержання вуглецевомінеральних матеріалів (ВММ) із техногенних відходів і їх апробацію [9] для окиснення CO, що свідчить про одержані позитивні результати (80–85 % ступінь очищення).

### Постановка завдання

**Мета** досліджень — апробація ВММ для очищення ДФ від сульфурвмісних вуглеводневих сполук, оскільки це дає змогу зменшити викиди шкідливих компонентів в атмосферу від згоряння палив у двигунах транспортних засобів.

Дослідження процесу зменшення сульфурвуглеводнів у ДФ проводилося з використанням проб, які відрізнялися вмістом сульфурсполук та іншими показниками, що наведено в табл. 1.

Гранули ВММ покриті оксидами і феритами Cu, Ni, Cr, Fe, які утворюються в результаті взаємодії гідроксидів металів шламу водоочищення стоків процесу гальваніки під час термообробки сирих гранул за температур 850–1050 °С.

Характеристика ВММ, які використані у дослідженнях, наведено в табл. 2.

Експериментальні дослідження очищення ДФ проводили методом фільтрації їх через зразки (ВММ-5, ВММ-7, ВММ-9) фракцією гранул 3–5 мм. Дизпаливо з ємності фільтрували через колонки завшишки 0,5 м та діаметром 0,03 м, які заповнювали гранулами ВММ, що вміщують на поверхні різні феритні компоненти, з середньою швидкістю 4,3 дм<sup>3</sup>/год у збірники. Контактуювання дизпалива з ВММ відбувалося фільтруванням протягом трьох годин і одержано три проби

дизпалива (1А, 2А, 3А), що відбирали через кожну годину. Визначення граничної температури фільтрованості і вмісту сульфурсполук у пробах дизпалива проводилося перед та після фільтрування за методиками, описаними в праці [10].

#### Результати, опис і аналіз очищення дизельної фракції

У результаті проведених експериментальних досліджень одержали результати, які приведені в табл. 3.

Таблиця 1

#### Характеристика показників проб дизельних фракцій

Показники, назва проб дизпалива	Характеристика проб дизпалива				
	Густина, при 15 °С, г/дм <sup>3</sup>	Температура спалаху в закритому тиглі, °С	Гранична температура фільтрованості, °С	Уміст загальний сірки, %	Цетанове число
ДФ-1	821	52	+3	0,32	45
ДФ- 2	819	58	+2	0,21	47
ДФ- 3	810	54	+1	0,15	46

Таблиця 2

#### Фізико-хімічні показники зразків ВММ

Номер зразка (покриття)	Показники	Насипна густина, г/дм <sup>3</sup>	Міцність на стиск, кгС/см <sup>2</sup>	Поверхня поБЕТ, м <sup>2</sup> /г	Об'єм мікропор, см <sup>3</sup> /г
5(NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )		635	23	14,8	0,071
7(Cu Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )		830	24	15,2	0,081
9 (Cr Fe <sub>3</sub> O <sub>6</sub> )		745	25	14,3	0,073

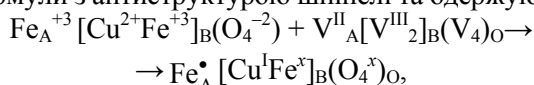
Таблиця 3

#### Результати досліджень процесу очищення дизпалива на ВММ

Показник		Проби дизпалива								
		Гранична температура фільтрованості, °С				Уміст загальної сірки (S), %				Вихід, %
Номер ДФ	Номер зразка ВММ	Початкова	1А через 1 год	2А	3А	Початкова	1А через 1 год	2 А	3 А	V <sub>кін</sub> /V <sub>поч</sub>
1	5	+3	+2	-1	0	0,32	0,057	0,089	0,132	98,5
1	7	+3	+2,5	-4	-2	0,32	0,05	0,079	0,105	98,6
1	9	+3	-1	-4	-2	0,32	0,06	0,080	0,112	98,7
2	5	+2	+1	-2	-1	0,21	0,025	0,063	0,094	99,1
2	7	+2	+1	-2	-1	0,21	0,02	0,057	0,088	98,9
2	9	+2	+1	-2	-1	0,21	0,028	0,079	0,103	99,0
3	5	+1	0,5	-4	-2	0,15	0,04	0,067	0,096	99,5
3	7	+1	+0,5	-3	0	0,15	0,03	0,064	0,092	99,2
3	9	+1	0,8	-0,5	0,5	0,15	0,05	0,071	0,095	99,4

Очищення ДФ від домішок сульфурвуглеводнів, наприклад R-S-R, на ВММ теоретично описано на основі запропонованого у [11] кристалоквазіхімічного механізму проходження хімічних реакцій. Поверхню зразка ВММ-7 представлено переважно феритом купруму. Даний компонент характеризується оберненою структурою, яка вказує, що іони  $\text{Cu}^{2+}$  займають октаедричні (В) позиції, а іони  $\text{Fe}^{+3}$  розміщено в тетраедричних (А) позиціях.

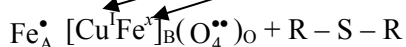
Кристалохімічний склад  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  записуємо як  $\text{Fe}_A^{+3} [\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{+3}]_B(\text{O}_4^{-2})$ . Проте із кристалохімічної формули неможливо зробити висновок про активні центри на поверхні фериту, а кристалоквазіхімічна дає змогу це відобразити. Для цього проводять суміщення кристалохімічної формули з антиструктурою шпінелі та одержують:



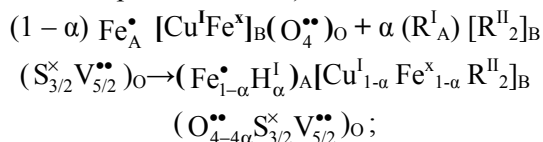
де V — вакансія;  $\bullet$  — позитивний заряд;  $^1$  — негативний заряд, а x — ефективний нуль.

На основі цієї формули впливає, що донорним активним центром є  $\text{Cu}^{\text{I}}_B$  і акцепторним —  $\text{Fe}_A^\bullet$ . Отже, можливий перебіг реакції очищення дизпалива від сульфідних сполук ( $\text{R}_2\text{S}$ ):

а) адсорбція  $\text{R}_2\text{S}$  на активних центрах поверхні фериту:

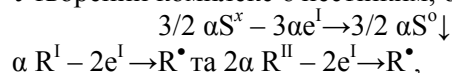


б) Хімічна взаємодія (стехіометрія за катіоном та стехіометрія за аніоном):



де  $\alpha$  — кількість моль хемосорбованого  $\text{R}_2\text{S}$ .

Утворений комплекс є нестійким, оскільки



які утворюють  $\text{R}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet} = \text{R} - \text{R}$  — вуглеводень без сірки.

Наведені вище результати свідчать, що після фільтрування дизпалива через ВММ зменшується вміст загальної сірки і температура його фільтрованості. Найкращий результат отримано при використанні ВММ-7: вміст сірки зменшився з 0,21 до 0,020 % у першу годину контактування, а гранична температура фільтрованості з плюс 1 до мінус 1°C. Ефективним для зниження граничної температури фільтрованості є ВММ-5, оскільки зниження температури відбулося від мінус 1 до мінус 4°C, але зменшення вмісту сірки є значно меншим — від 0,895 до 0,791 %, що становить 11,6 %. Поверхня зразків ВММ-7, які продемонстрували високу очищувальну здатність, представлено переважно феритом купруму. З часом утворена сірка закриває активні центри на ВММ, а це спричиняє зниження кількості перетворених органічних сульфурсполук в дизпаливі і їх вміст збільшується.

Протягом трьох годин фільтрації дизпалива через ВММ активність їх зменшується на 52 %, а після повної втрати активності в процесі очищення такі матеріали можна використати як наповнювач для асфальтодорожніх сумішей. Екологічний вплив очищення вуглеводневих фракцій за участю ВММ оцінювали за складом продуктів згоряння (табл. 4), що визначали, згідно методики [12], яка дає змогу вирахувати викиди забруднюючих речовин в атмосферу.

Таблиця 4

Склад продуктів згоряння палива та горючих сумішей

Проби палива	Об'єм, $\text{nm}^3/\text{kg}$	Продукти згоряння, % об.					
		$\text{CO}_2$	CO	C	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{SO}_2$
Бензин (А-92)	11,83	12,43	1,1	0,04	12,20	73,09	—
Дизпаливо (Л-01-40)	10,73	15,9	0,6	0,12	8,03	75,35	—
Проба 1-ДФ початкова (0,32S%)	13,02	13,62	0,75	0,81	11,14	73,66	0,013
Проба 1А-ДФ після очищення (0,05S%)	12,75	14,09	0,56	0,62	11,01	74,27	0,009

Аналіз складу газів, які утворюються в результаті згоряння різних за компонентним та вуглеводневим складом вуглеводневих фракцій, свідчить, що в результаті їх перетворень на поверхні ВММ відбуваються процеси з утворенням меншої кількості шкідливих компонентів (близько 25–30 %) у викидних газах дизельних транспортних засобів, що зменшує забруднення довкілля.

### Висновки

Дослідження процесу очищення ДФ від сульфурорганічних сполук методом їх перетворення на поверхні ВММ свідчать, що цей матеріал дає змогу очищати від зазначених сполук на 70–78 % у перший період контактування (1–2 год) з початковим вмістом 0,15–0,32 % загальної сірки, а оскільки ВММ є дешевим, то цей метод очищення може бути використаним при очищенні не-

значних кількостей ДФ чи малому вмісті сульфурвуглеводневих сполук у паливі.

Отже, використання ВММ для очищення дизпалива методом фільтрації частково зменшує вміст сульфурорганічних сполук і граничну температуру фільтрованості, а значить такий процес є ефективним, оскільки при згорянні очищеного дизпалива у ДВЗ транспортних засобів кількість шкідливих сполук (сульфур-сполук, карбону(II)оксиду та інших) буде значно меншою і забруднення атмосфери зменшиться.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Філіпов А. З.* Промислова екологія (транспорт) / А. З. Філіпов. – К.: Вища школа, 1995. – 80с.
2. *Статистичний збірник «Довкілля Івано-Франківщини у 2010 році».* — Ів-Франківськ, 2011. — 152 с.
3. *Нгун Ван Ты.* Перспективные технологии производства моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами / Нгун Ван Ты, Буй Чонгхан, Аф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — №5. — С. 31–34
4. *Братичак М. М.* Технологія нафти і газу / М. М. Братичак, О. Б. Гринишин. — Львів : Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2002. — 180 с.
5. *Коваленко А. Н.* Исследование адсорбции и катализа n-алканов на комбинированном слое цеолитсодержащих контактов / А. Н. Коваленко, Ю. П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. — № 9. — 2005. — С. 14–17.
6. *Федоринов И. А.* Опыт получения сверхмалосернистых дизельных топлив по стандарту EN 590-2005 в ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» / И. А. Федоринов, В. И. Анисимов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. — № 1. — 2006. — С. 10–14.
7. *Пиш'ев С. В.* Основы технологии окислительного очищения жидких та твердых топлив / С. В. Пиш'ев: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня д-ра техн. наук. — Львів. — 2013. — С. 40.
8. *Вплив температури на вихід та якість продуктів знесірчення прямогонної газової фракції* / В. І. Гайванович, П. М. Панів, С. В. Пиш'єв, В. І. Антонишин // Нафтова і газова промисловість. — 2001. — № 5. — С. 47–49.
9. *Челядин Л. І.* Феритні матеріали з гідроксидів металів та їх каталітична активність в окисненні СО / Л. І. Челядин, В. Л. Челядин, М. С. Мальований // Экологические технологии и ресурсосбережение. — 2000. — № 6. — С. 15–18.
10. *Рыбак Б. М.* Анализ нефти и нефтепродуктов / Б. М. Рыбак. — М. — 1962. — 887 с.
11. *Лисняк С. С.* Кристаллохимический механизм высокотемпературных превращений на шпинелидных соединениях: автореферат. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук / С. С. Лисняк. — Львів : НГУ, 1993. — 32 с.
12. *Рибачок Б. М.* Основні технології та промислова екологія / Б. М. Рибачок. — К. — 1997. — 159 с.

Стаття надійшла до редакції 11.08.2014.