

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.1.08

УДК 661.183.2; 543.421/.424

О.А. Дикун, А.С. Ширкунов, А.Д. ЧучалинаПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ
ПРИ ОЦЕНКЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

Гранулированный активный уголь широко применяется в различных отраслях химической технологии. Одним из основных компонентов получаемого активного угля является связующее, состав и свойства которого имеют ключевое значение в оценке качества готового продукта. Определить групповой состав связующего достаточно сложно, так как на сегодняшний день используются трудоемкие и длительные методы анализа, как, например, жидкостная адсорбционная хроматография.

Целью работы является оценка группового углеводородного состава связующих с использованием альтернативных физико-химических методов, в частности спектральных. Данные методы анализа отличаются относительной быстротой, что весьма актуально при отработке экспрессных методов определения химического состава связующих.

В работе были исследованы продукты каменноугольной и лесохимической промышленности, а также продукты нефтепереработки и нефтехимического синтеза, такие как гудрон, битум, асфальт и т.д., которые могут применяться в качестве замены смоляных связующих в производстве гранулированных активных углей. Для удаления тяжелой полициклической ароматики, смол и асфальтенов в исследуемых продуктах применялся также метод адсорбционной очистки на силикагеле.

Благодаря использованию метода спектрометрии в ультрафиолетовой и видимой области был оценен групповой состав и структура содержащихся в образцах ароматических соединений. Наблюдалось практически полное поглощение для большинства исследуемых продуктов на длинах волн от 200 до 350 нм, что говорит о присутствии значительных концентраций моно-, би-, три- и полициклических аренов.

Установлена корреляция между степенью ароматичности исследуемых связующих и их коксуемостью, так как полициклические арены с короткими боковыми цепями, смолы и асфальтены являются основными коксогенными компонентами в составе углеводородных соединений.

Результаты, полученные в данной работе, будут использоваться при разработке метода количественного анализа содержания различных ароматических углеводородов в тяжелых нефтяных остатках методом спектрометрии в ультрафиолетовой и видимой области.

Ключевые слова: жидкостная адсорбционная хроматография, гранулированный активный уголь, связующее, ультрафиолетовая спектрометрия, групповой состав, тяжелые нефтяные остатки.

O.A. Dikun, A.S. Shirkunov, A.D. Chuchalina

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

DETERMINATION OF AROMATIC HYDROCARBONS CONTENT IN BINDERS FOR EXTRUDED ACTIVE CARBON PRODUCTION WITH SPECTROMETRY

Extruded active carbon is widely used in various branches of chemical technology. One of the main components for extruded active carbon production is a binder, the composition and properties of which are key in assessing the quality of the finished product. Determination of the binder group composition is quite difficult, since today complicated and time-consuming methods of analysis are used, such as liquid adsorption chromatography.

The aim of this study is to assess the hydrocarbon group composition of binders using alternative physical and chemical methods, such as spectrometry. These methods are relatively quick, which is very important in development of express methods for determining the chemical composition of binders.

In the scope of this study were products of coal and wood chemical industry, and petroleum refinery and petrochemical synthesis products, such as petroleum vacuum residue, bitumen, asphalt, etc., which can be used as binders in extruded active carbon production. Adsorption purification method with silica was also used for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes.

The spectrometry methods were used to evaluate the group composition and structure of aromatic compounds contained in samples. Almost complete light adsorption was observed for the majority of the studied products at wavelengths of 200-350 nm, which allowed to confirm the presence of significant concentrations of mono-, bi-, tri- and polycyclic aromatic hydrocarbons.

The correlation between the degree of aromatic hydrocarbons content in the studied binder components and their carbon residue was established. This can be explained with the fact that polycyclic aromatic hydrocarbons with short side chains, resins and asphaltenes are the main coking components in most petroleum refinery products.

The results of this work will be used in the development of the quantitative analysis method of various aromatic hydrocarbons content in heavy oil residues by ultraviolet and visible light spectrometry.

Keywords: *liquid adsorption chromatography, extruded active carbon, binder, ultraviolet spectrometry, group composition, heavy oil residues.*

В связи с развитием промышленного производства все более широкое применение приобретает гранулированный активный уголь (ГАУ). Использование активного угля в настоящее время актуально во многих процессах химической технологии: очистка отходящих газов, сточных вод и прочих жидкостей. Способы производства ГАУ постоянно совершенствуются, что способствует повышению качества этого продукта [1].

Поскольку одним из основных компонентов получаемого угля является связующее, его состав и свойства имеют ключевое значение в оценке качества готового продукта. Знание химического и группово-

го состава связующего необходимо, так как он существенно влияет на качество получаемого ГАУ. Анализ группового состава связующего представляет собой важную и достаточно сложную задачу. Для ее решения могут применяться весьма трудоемкие и длительные методы анализа. Одним из таких методов является колоночная жидкостная адсорбционная хроматография (ЖАХ), отличающаяся существенной длительностью (до нескольких суток) [2].

Именно поэтому целью работы является оценка группового углеводородного состава связующих с использованием альтернативных физико-химических методов, в частности спектральных. Для достижения данной цели была использована спектрометрия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области.

Объектами исследования были выбраны продукты, применяемые в качестве связующих в настоящее время, а именно:

- каменноугольная смола (КУС) Кемеровского коксохимического завода;
- лесохимическая смола производства ОАО «Амзинский лесокombинат» (ЛХС-А);
- смола Верхнесинячихинского лесохимического завода (ЛХС-ВС).

Помимо этого изучались высококипящие нефтепродукты с технологических установок ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и АО «Сибур-Химпром», которые могут применяться в производстве ГАУ как альтернативные связующие:

- гудрон – высоковязкий остаток вакуумной перегонки мазута с установки АВТ-4 (далее – Гудрон-1) и менее вязкий остаток вакуумной перегонки мазута с установки АВТ-5 (далее – Гудрон-2);
- затемненный вакуумный погон (Слоп);
- битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90 (БНД);
- асфальт деасфальтизации гудрона пропаном;
- тяжелый газойль коксования (ТГК);
- легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК);
- экстракт селективной очистки остаточных масел (ЭСО);
- кубовый остаток ректификации этилбензола (КОРЭ);
- тяжелая смола пиролиза (ТСП).

Используя метод УФ-спектрометрии, можно анализировать состав, структуру и количество ароматических соединений [3, 4]. В то же время различные арены (моно-, би-, три- и полициклические) часто

имеют накладывающиеся друг на друга спектры [5]. В связи с этим измерения вели для растворов исходных веществ до и после удаления из них полициклической ароматики, смол и асфальтенов с помощью адсорбционной очистки на силикагеле, так как это позволяло разделить сложные смеси углеводородов на более простые для анализа части.

Для адсорбционной очистки образцов были приготовлены растворы исследуемых продуктов с концентрацией 0,05 г/мл. Растворителями в данном случае являлись *n*-гексан (для продуктов нефтепереработки и органического синтеза) и ацетон (для каменноугольных и лесохимических смол, практически нерастворимых в *n*-гексане).

Через адсорбционную колонку, представляющую собой стеклянную трубку диаметром 1 см и длиной 35 см, заполненную сорбентом (силикагель) пропускали раствор исследуемого образца. Далее проводили элюирование тем же растворителем, что и был использован для приготовления раствора данного компонента. Элюент двигался под воздействием силы тяжести, его поток регулировали имеющимся внизу колонки краном. По мере продвижения пробы по колонке происходило разделение углеводородов. Отобранный снизу колонки раствор образца без тяжелой ароматики собирали в колбу, из которой затем в сушильном шкафу удаляли растворитель и доводили колбу до постоянной массы.

Основным этапом исследования являлся спектральный анализ. Анализ спектров проводился при помощи спектрофотометра ультрафиолетовой и видимой области Shimadzu UV-1800 с использованием кювет из кварцевого стекла с толщиной слоя жидкости 2 мм. Для проведения анализа использовались растворы исследуемых продуктов до и после адсорбционной очистки, с концентрациями 2 и 0,2 мг/мл. Растворителями также являлись *n*-гексан или ацетон.

Благодаря УФ-спектрометрии можно определить значения оптической плотности образца на различных длинах волн и при помощи справочных данных выявить распределение ароматических углеводородов на моно-, би-, три- и полициклическую ароматику [6]. Данные, полученные при анализе спектров поглощения исходных растворов исследованных веществ, представлены в таблице. Поскольку оптическая плотность большинства растворов с концентрацией 2 мг/мл на длине волны 300 нм превышала 4,0 (предел измерения для использованного спектрометра), в таблице данная колонка не приведена. Также в таблице приведены результаты определения коксуемости исследуемых продуктов по методу ASTM D 4530-07.

Оптическая плотность исходных растворов исследованных продуктов на различных длинах волн

Компонент связующего	Оптическая плотность на различных длинах волн для растворов с концентрациями 2 и 0,2 мг/мл							Содержание коксового остатка, мас. %	
	300 нм		350 нм		400 нм		500 нм		
	0,2	2,0	0,2	2,0	0,2	2,0	0,2		
КУС	4,000	3,948	0,481	2,848	0,262	0,497	0,044	26,21	
ЛХС-А	4,000	1,822	0,158	0,706	0,069	0,192	0,020	13,59	
ЛХС-ВС	3,976	2,295	0,298	1,109	0,162	0,371	0,056	19,72	
Гудрон-1	0,886	4,000	0,514	2,519	0,254	0,452	0,038	13,46	
Гудрон-2	0,646	2,282	0,264	1,155	0,131	0,409	0,040	12,07	
Асфальт	0,875	3,909	0,346	2,341	0,265	0,913	0,075	18,46	
БНД	1,103	3,923	0,417	2,367	0,262	0,836	0,085	18,64	
Слоп	0,367	2,601	0,269	0,208	0,003	0,025	0,002	2,14	
ТГК	0,197	0,326	0,041	0,033	0,005	0,007	0,000	0,17	
ЛГКК	0,298	0,099	0,007	0,015	0,001	0,002	0,000	0,00	
ЭСО	0,340	0,605	0,061	0,093	0,009	0,003	0,000	2,21	
КОРЭ	0,002	0,004	0,000	0,004	0,000	0,001	0,000	0,00	
ТСП	0,397	0,341	0,033	0,107	0,009	0,003	0,000	7,46	

Сравнение спектров поглощения некоторых из проанализированных продуктов до и после адсорбционной очистки представлено на рис. 1–3.

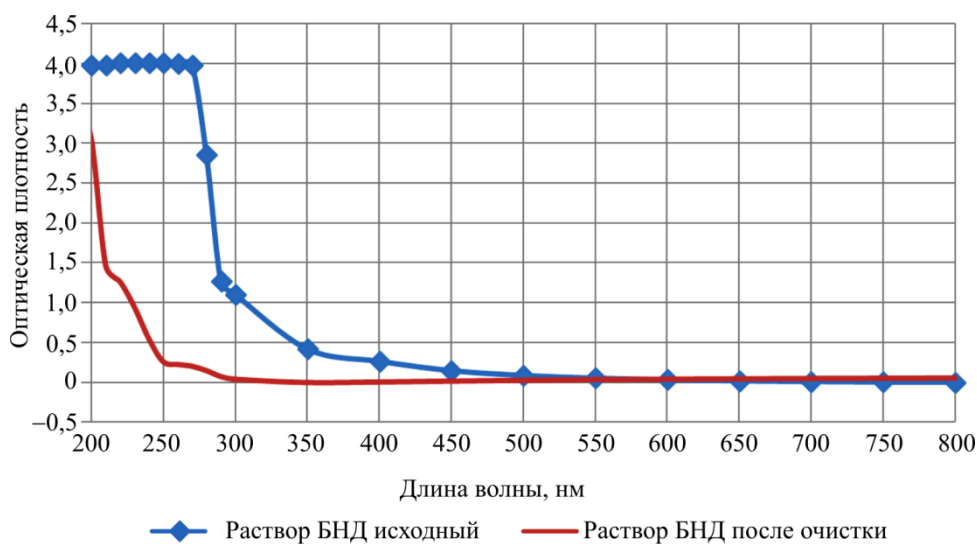


Рис. 1. Сравнение оптической плотности раствора БНД с концентрацией 0,2 мг/мл на различных длинах волн до и после адсорбционной очистки

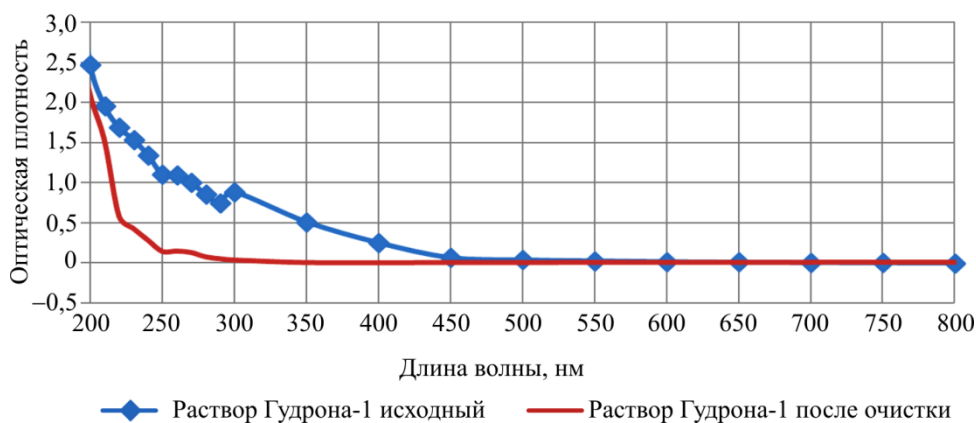


Рис. 2. Сравнение оптической плотности раствора Гудрона-1 с концентрацией 0,2 мг/мл на различных длинах волн до и после адсорбционной очистки

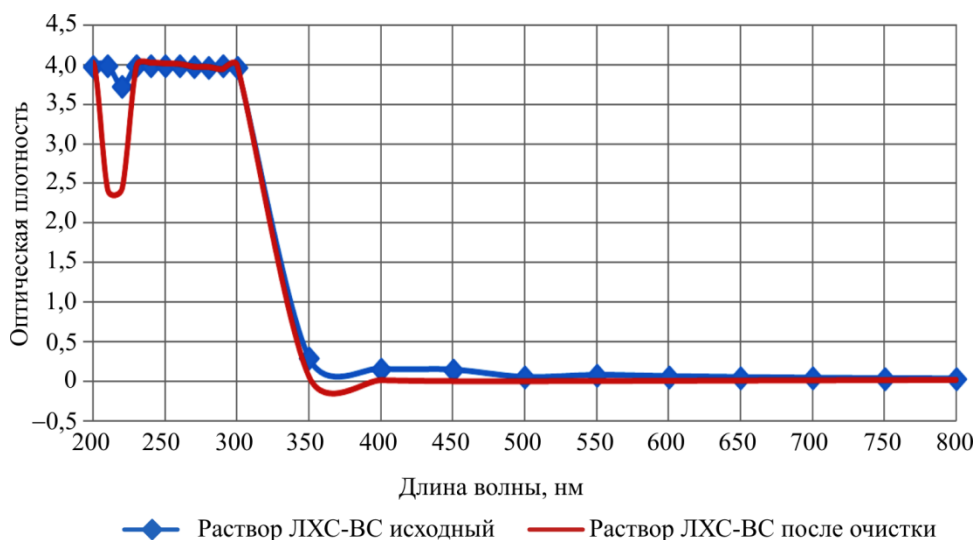


Рис. 3. Сравнение оптической плотности раствора ЛХС-ВС с концентрацией 0,2 мг/мл на различных длинах волн до и после адсорбционной очистки

При рассмотрении полученных результатов и использовании справочных данных можно отметить, что в большинстве исследуемых образцов содержится большое количество различных ароматических структур [7–9], а также смол и асфальтенов. В частности, сравнение спектров продуктов на рис. 1 и 2 демонстрирует снижение в ходе адсорбционной очистки концентрации би-, три- и полициклических аренов, смолисто-асфальтеновых веществ. Количественно же содержание

указанных групп можно оценить по разнице в оптических плотностях на соответствующих длинах волн (250–350 нм для би- и три- и полициклических аренов, 350–500 нм для смол и более 400 нм для асфальтенов). Однако поскольку для большинства тяжелых остатков растворителем являлся *n*-гексан, не растворяющий асфальтены, то в данном исследовании поглощение растворов на длинах волн более 350 нм практически обусловлено только смолами.

Для продуктов лесохимической и каменноугольной промышленности (КУС, ЛХС-А и ЛХС-ВС) данный метод подходит весьма ограниченно и лишь для качественной оценки общего состава вещества [10–14]. На рис. 3 видно, что различие спектров до и после адсорбционной очистки минимально. Непригодность данного метода по отношению к этим образцам можно объяснить малым растворением отдельных углеводов в ацетоне, сильным поглощением самого ацетона в УФ-области, а также высоким содержанием в данных продуктах малорастворимых гетероатомных соединений [15]. Соответственно для оценки состава подобных продуктов данных только спектрального анализа будет недостаточно.

Выводы

1. Для всех исследуемых продуктов отмечено полное поглощение излучения на длине волны 200 нм, что свидетельствует о высоком содержании моноциклической ароматики.

2. Практически полное поглощение на длинах волн 300–350 нм для ряда тяжелых нефтепродуктов указывает на значительные концентрации в них би- и трициклических аренов, тогда как для маловязких компонентов (газойли крекинга, смола пиролиза, кубовый остаток ректификации этилбензола и т.п.) содержание тяжелых аренов существенно ниже.

3. Заметная оптическая плотность на длинах волн 400–500 нм говорит о наличии в составе компонента смол и асфальтенов, что характерно только для тяжелых остаточных нефтепродуктов и смол. Дистиллятные же продукты практически не содержат столь высокомолекулярных углеводов.

4. После адсорбционной очистки продуктов очевидна разница значений оптической плотности на длинах волн от 300 до 500 нм. Данный факт указывает на то, что содержание тяжелых аренов, смол и асфальтенов после проведения очистки существенно снизилось, за исключением

продуктов лесохимической и каменноугольной промышленности (КУС, ЛХС-ВС). Соответственно по разнице оптических плотностей на различных длинах волн до и после адсорбционной очистки возможно количественное определение данных ароматических углеводородов.

5. Как правило, наблюдается корреляция между степенью ароматичности исследуемых связующих и их коксуюмостью, это можно объяснить тем, что основными коксогенными компонентами в составе углеводородных продуктов являются полициклические арены с короткими боковыми цепями, смолы и асфальтены.

6. Полученные данные будут использованы для разработки метода количественного анализа содержания различных ароматических углеводородов в тяжелых нефтяных остатках методом спектрометрии в ультрафиолетовой и видимой области.

Список литературы

1. Чучалина А.Д., Ширкунов А.С., Рябов В.Г. Исследование применимости тяжелых нефтяных остатков в качестве связующих для получения гранулированных активных углей // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 5. – С. 340–344.

2. Влияние гранулометрического состава каменноугольной пыли на качество получаемого гранулированного активного угля / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина, А.Р. Кобелева // Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. – № 5. – С. 91–95.

3. Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза: электрон. учеб. метод. комплекс / Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2010. – 163 с.

4. Калинин И.П., Мосичев В.И., Сайдов Г.В. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. – Ч. III. – СПб.: Профессионал, 2004. – 692 с.

5. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.

6. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов: сб. науч. тр. / под ред. Л.А. Потоловского. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 322 с.

7. Рябов В.Д. Химия нефти газа. – М.: Техника, 2004. – 288 с.

8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 592 с.

9. Казицына Л.Ф., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

10. Якимова Л.С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии: учеб.-метод. пособие. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2015. – 19 с.

11. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – С. 45.

12. Количественное определение винилтиогрупп в сополимерах дивинилсульфида методами ИК- и УФ-спектроскопии / Л.В. Морозова, Э.И. Бродская, Д.-С.Д. Торяшинова, С.В. Амосова, Б.А. Трофимов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1981. – Т. 23, № 7. – С. 1668–1670.

13. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

14. Влияние сырьевой базы на качество получаемых гранулированных активных углей на каменноугольной основе / Е.М. Великий, Н.В. Лимонов, Е.И. Зорина, Е.А. Фарберова // Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции: материалы Всерос. конф. – СПб., 2014. – С. 64.

15. Рогачев М.К., Кондрашева Н.К. Реология нефти и нефтепродуктов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 89 с.

References

1. Chuchalina A.D., Shirkunov A.S., Riabov V.G. Issledovanie primenimosti tiazhelykh nefதியanыkh ostatkov v kachestve svyazuiushchikh dlya polucheniia granulirovannykh aktivnykh uglei [Study of the applicability of heavy petroleum residue as a binder to obtain a granular active carbons]. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ia*, 2014, no. 5, pp. 340-344.

2. Farberova E.A., Tin'gaeva E.A., Chuchalina A.D., Kobeleva A.R. Vliianie granulometricheskogo sostava kamennougol'noi pyli na kachestvo poluchaemogo granulirovannogo aktivnogo uglia [Influence of the granulometric composition of coal dust on the quality of granulated activated carbon]. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ia*, 2015, no. 5, pp. 91-95.

3. Il'ichev I.S., Lazarev M.A., Shchepalov A.A. Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza produktov neftepererabotki i neftekhimicheskogo sinteza [Fundamentals of physico-chemical analysis of products of oil processing and petrochemical synthesis]. Nizhny Novgorod, Nizhegorodskii gosudarstvennyi universitet im. N.I. Lobachevskogo, 2010, 163 p.

4. Kalinkin I.P., Mosichev V.I., Saidov G.V. Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Analiticheskaiа khimiа. Chast 3 [New reference book for chemist and technologist. Analytical chemistry. Part 3]. Saint Petersburg, NPO "Professional", 2004, 692 p.

5. Rybak B.M. Analiz nefதியi i nefதியeproduktov [Analysis of oil and petroleum products]. Moscow, Gostekhizdat, 1962, 888 p.

6. Potolovskii L.A. Metody issledovaniia nefதியei i nefதியeproduktov [Methods of research of oils and oil products]. Moscow, Gostoptekhizdat, 1955, 322 p.

7. Riabov V.D. Khimiа nefதியi gaza [The Chemistry of oil and gas]. Moscow, Engineering, 2004, 288 p.

8. Sil'verstein R., Bassler G., Morrill T. Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedinenii [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow, Mir, 1977, 592 p.

9. Kazitsyna L.F., Kupletskaya N.B. Primenenie UF-, IK-, IaMR – i MASS – spektrometrii v organicheskoi khimii [Application of UV, IR, NMR and MASS spectrometry in organic chemistry]. 2nd ed. Moscow, Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, 1979, 240 p.

10. Iakimova L.S. Metod UF-spektroskopii i ego primeneniye v organicheskoi i fizicheskoi khimii [Method of UV spectroscopy and its application in organic and physical chemistry]. Kazan, Kazanskii universitet, 2015, 19 p.

11. Evdokimov I.N., Losev A.P. Primeneniye UF-vidimoi absorbtionnoi spektroskopii dlia opisaniya prirodnykh neftei [Application of UV-visible absorption spectroscopy to describe natural oil]. *Neftegazovoe delo*, 2007, no. 1, pp. 45.

12. Morozova L.V., Brodskaya E.I., Toriashinova D.-S.D., Amosova S.V., Trofimov B.A. Kolichestvennoye opredeleniye viniltiogruppy v sopolimerakh divinilsulfida metodami IK- i UF-spektroskopii [Quantitative determination of vinylsulfide copolymers by IR and UV spectroscopy]. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya. Seriya A*, 1981, vol. 23, no. 7, pp. 1668-1670.

13. Kinle X., Bader E. Aktivnyye ugli i ikh promyshlennoye primeneniye [Active carbons and their industrial application]. Leningrad, Khimiya, 1984, 216 p.

14. Velikiy E.M., Limonov N.V., Zorina E.I., Farberova E.A. Vliyanie syr'evoi bazy na kachestvo poluchaemykh granulirovannykh aktivnykh uglei na kamennougol'noi osnove [Influence of raw material base on quality of the received granulated active coals on a coal basis]. *Aktual'nyye problemy sinteza nanoporistykh materialov, khimii poverkhnosti i adsorbtsii*, 16-20 June, Saint Petersburg, 2014, p. 64.

15. Rogachev M.K., Kondrasheva N.K. Reologiya neftei i nefteproduktov [Rheology of crude oil and petroleum products]. Ufa, UGNTU, 2000, 89 p.

Получено 15.01.2018

Об авторах

Дикун Ольга Андреевна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета; (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: dikun.olya@inbox.ru).

Ширкунов Антон Сергеевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий, Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: sas@pstu.ru)

Чучалина Анна Дмитриевна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химических технологий, Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: anniextt@mail.ru).

About the authors

Olga A. Dikun (Perm, Russian Federation) – Undergraduate student, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: dikun.olya@inbox.ru).

Anton S. Shirkunov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: sas@pstu.ru).

Anna D. Chuchalina (Perm, Russian Federation) – Senior lecturer, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: anniextt@mail.ru).