

Г.М. СОКОЛ, А.Я. ГАНЗЮК
Хмельницький національний університет
О.П. ШЕЛЕСТИЮК, О.М. МІЩУК

Хмельницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

ОЧИЩЕННЯ НАФТОПРОДУКТІВ ТА ВИЛУЧЕННЯ ЇХ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ З ПОЖЕЖНОГО СМІТТЯ ЗА ДОПОМОГОЮ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИМ МЕТОДОМ

В роботі досліджено можливість використання модифікованих сапонітових глин у якості ефективних сорбційних матеріалів в процесах очищення нафтопродуктів. Проаналізовано їх детальний вуглеводневий склад та оцінено основні показники бензинів до та після очищення. Проведені дослідження підтвердили доцільність використання сапоніту для виявлення слідових кількостей горючих рідин в речових доказах з місць пожежі.

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

G.M. SOKOL, A.Y. GANZYUK

Khmelnytsky National University

O.P. SHELESTIYK, O.M. MISHCHUK

Khmelnytsky Research-Science Forensic Centre of Ministry of Internal Affairs of Ukraine

PURIFICATION AND EXTRACTION OF TRACE AMOUNTS OF PETROLEUM PRODUCTS FROM FIRE DEBRIS BY SORPTION MATERIALS FOR CHROMATOGRAPHIC METHODS STUDY

The possibility of modified saponite clays using as efficient sorption materials in the purification processes of petroleum products. The detailed hydrocarbon analysis of treated gasoline were made. The main characteristics of gasolines treated by modified saponite sorbents was estimated by chromatography methods. The saponite application in the forensic research to detect trace amounts of combustible liquids as material evidence from the place of fire were confirmed.

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

В автомобілебудуванні склалася тенденція створення автомобілів з потужним двигуном, що працює при високому ступені стискання. Для таких двигунів необхідний якісний бензин. До останнього часу підвищення якості (октанового числа) бензинів здійснювалася за допомогою добавки етильованої рідини з вмістом тетраетил свинцю. При спалюванні палива, ця рідина розкладається і пари свинцю виділяються в атмосферу з вихлопними газами, що підвищує їх токсичність. Перспективний шлях отримання палив високої якості і з пониженою токсичністю базується у видаленні низько октанових парафінових вуглеводнів за допомогою природних сорбційних глинистих мінералів – сапонітових глин, а тому наукові дослідження у цьому напрямку є безумовно актуальними та перспективними.

Метою роботи є вивчення доцільності використання сапонітових глин, їх активованих та модифікованих форм в процесах очищення нафтопродуктів та удосконалення методики вилучення слідових кількостей бензинів з пожежного сміття з використанням тонкошарової та газової хроматографії.

Сучасний автомобільний бензин є сумішшю компонентів, які одержані в результаті різних технологічних процесів переробки нафти. Залежно від марки автомобільний бензин готують на основі бензинів прямої перегонки, каталізного крекінгу та реформінгу з участю у якості компонентів бензину термічного крекінгу, толуену, алкіл бензену, а також ароматизованого компоненту, який є сумішшю ароматичних вуглеводнів, що одержані при піролізі нафтопродуктів. В товарні автомобільні бензини додають легкі складові, які утворюються при переробці вуглеводневих газів, а саме: бутан, бутан-бутиленова та пента-аміленова фракції. Для покращення властивостей та збільшення ресурсів в склад автомобільних бензинів додають сполуки, що містять кисень, а саме метиловий, вторинний бутиловий спирти та естери.

Експлуатаційні характеристики бензинів повинні забезпечувати нормальну роботу двигунів в різних режимах. Головними показниками якості автомобільних палив є детонаційна стійкість, фракційний склад, хімічна та фізична стабільність, вміст сірки. Від фракційного складу карбюраторних палив залежать умови запуску, тривалість прогріву, перехід з одного режиму на інший та рівномірність розподілу робочої суміші за циліндрами двигуна (повнота згоряння палива). Фракційний склад бензинів характеризується температурою перегонки 10 %, 50 %, 90 % бензину та температурою кінця кипіння. Температура перегонки 10 % бензину характеризує пускові властивості палива. Температура перегонки 50 % бензину впливає на швидкість прогріву двигуна, якість утворення повітряно-паливної суміші в нагрітому двигуні, швидкість переходу двигуна з одного режиму на інший, рівномірність розподілу палива за циліндрами багаточиліндрового двигуна. Повнота згоряння палива визначається температурою перегонки 90 % бензину та температурою кінця його кипіння. При високому значенні цих температур бензин не встигає повністю випаровуватись та потрапляє у циліндри в рідкому стані. Це призводить до зливання мастила з поверхонь, які труться, тому підвищується зношування деталей. Крім того, паливо повільно та недостатньо повно згоряє, що підвищує нагароутворення у камері згоряння двигуна, знижується його економічність та

потужність. Тому температури перегонки для кожної марки бензину нормуються [1]. Фракційний склад бензинів визначали перегонкою на приладі, при цьому відзначали температуру початку перегонки, температуру випаровування 10, 50, 90% і кінця кипіння, або об'єм випарювання при 70, 100 і 180°C. Показники октанового числа та вмісту ароматичних фракцій бензину марки А-92 неочищеного після відгонки при різних температурах представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Показники октанового числа та вмісту ароматичних фракцій бензину неочищеного після відгонки при різних температурах

Фракція бензину	Октанове число за дослідницьким методом	Октанове число за моторним методом	Вміст ароматичних фракцій, %
Неочищений, фракція бензину при $t^{\circ} < 70$	97,94	84,66	1,759
Неочищений, фракція бензину при $70 < t^{\circ} < 100$	93,07	77,65	5,688
Неочищений, фракція бензину при $100 < t^{\circ} < 180$	57,498	60,27	10,147

Для роботи використано бензин марки А-92 компанії Укрнафта. Обробку бензину проводили додаванням до 1 мл вихідної проби бензину 0,25 г сапоніту: природного, кисло- та лужно- та термоактивованого та фідфракціонованого до 7 та 30 мкм. Пробу перемішували за допомогою ультразвуку протягом 5 хвилин, після чого центрифугували. Дослідження проводили за допомогою газового хроматографа «Кристал – 2000М», для інтерпретації результатів використовували програмне забезпечення «GAZOLIN». На рисунках 1–6 наведено детальний вуглеводневий склад (у %) проб бензинів.

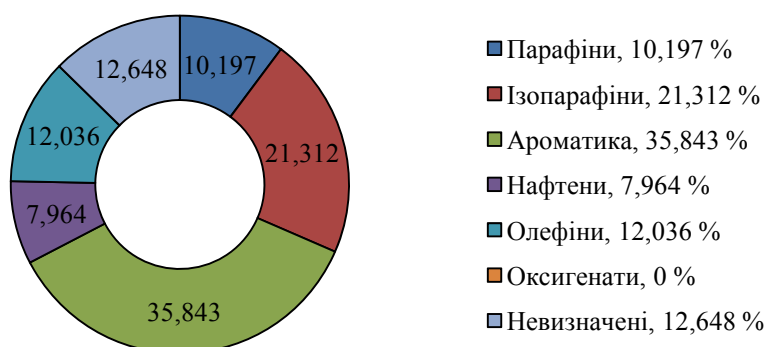


Рис. 1. Ваговий вміст (у %) вуглеводнів у контрольній пробі бензину

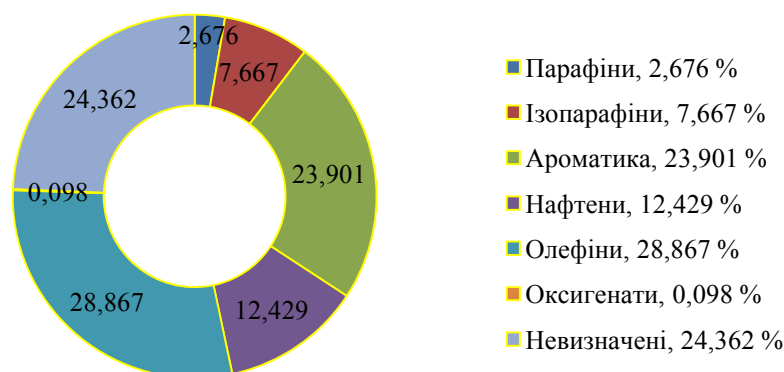


Рис. 2. Ваговий вміст (у %) вуглеводнів у пробі бензину, очищеного кислотноактивованим сапонітом

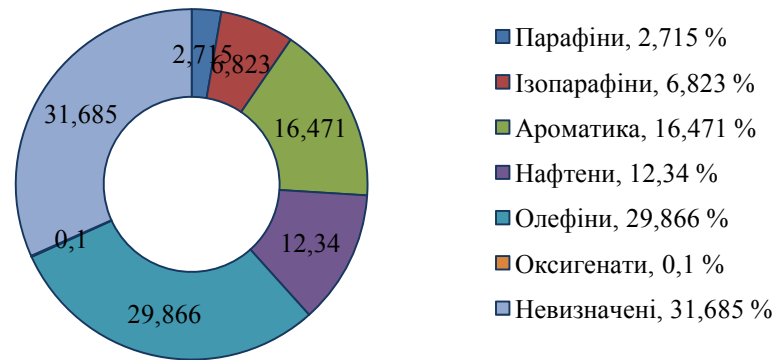


Рис. 3. Ваговий вміст (у %) вуглеводнів у пробі бензину, очищеного лужноактивованим сапонітом

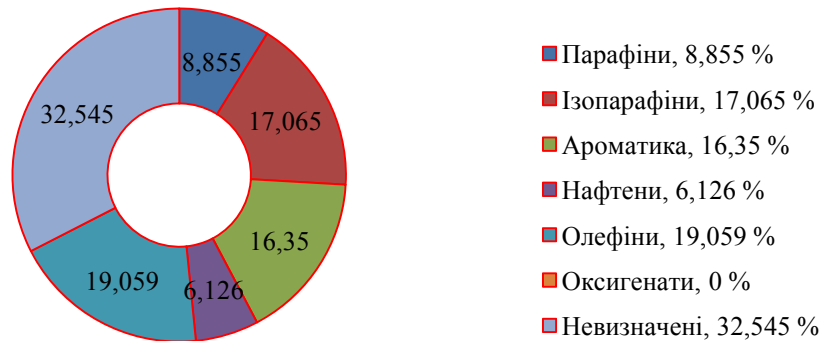


Рис. 4. Ваговий вміст (у %) вуглеводнів у пробі бензину, очищеного подрібненим до 7 мкм сапонітом

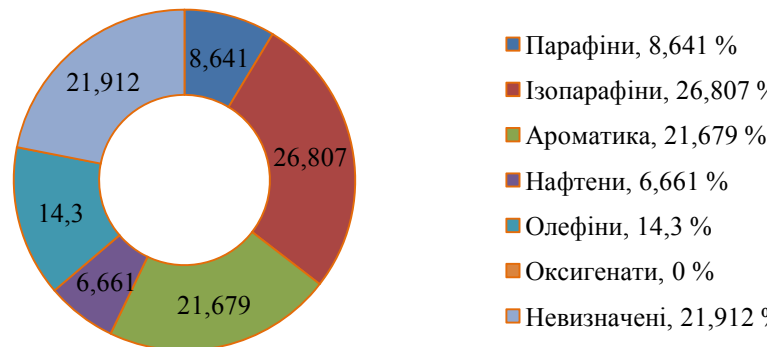


Рис. 5. Ваговий вміст (у %) вуглеводнів у пробі бензину, очищеного термоактивованим сапонітом

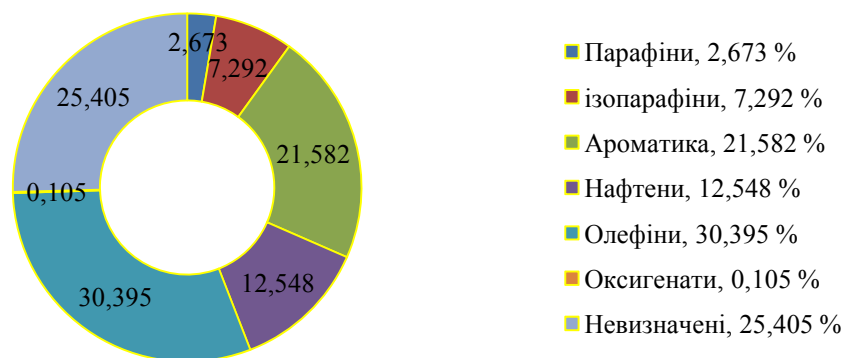


Рис. 6. Ваговий вміст (у %) вуглеводнів у пробі бензину, очищеного подрібненим до 30 мкм сапонітом

Так як сучасний бензин є вуглеводневою сумішшю, головними серед яких є ароматичні, нафтені, парафінові та олефінові вуглеводні, ваговий вміст яких відрізняється залежно від ступеню очистки бензину, що, в свою чергу, впливає на формування показника октанового числа, антидетонаційної стійкості та чутливості палива [3, 4]. Таким чином, при очищенні бензинів кислотним та лужноактивованим сапонітом вміст парафінів та ізопарафінів в порівнянні з контрольною пробкою зменшується в 3 рази, можливо, за рахунок цього відбувається зростання октанового числа на три одиниці. При цьому мольний вміст парафінів та ізопарафінів для бензинів, очищених кислотним та лужноактивованим сапонітом, зменшується в порівнянні з контрольною пробкою в 3 рази, ароматики в 2–2,5 рази. В той час як мольний вміст нафтенів та олефінових зростає в 2–3 рази.

Визначення фракційного складу, октанового числа та вмісту ароматичних фракцій вуглеводнів

проводились відповідно до ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава», ГОСТ 8226-82 «Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа», ГОСТ 29040-91 «Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов». Значення зміни октанового числа у пробах бензину, які були очищені різними формами активації та модифікації сапонітів зі зміною вмісту ароматичних вуглеводнів, відносно контрольної проби бензину представлено на рисунку 7.

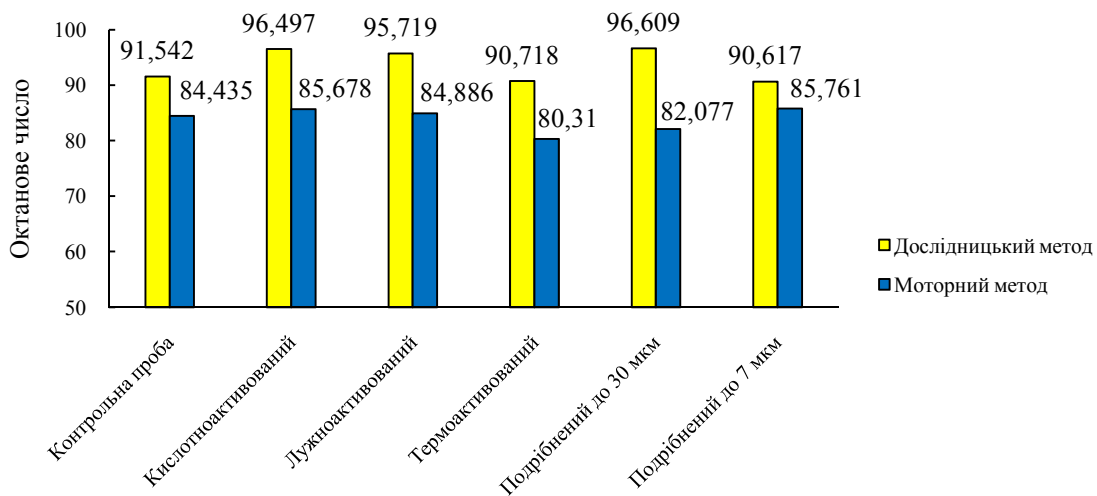


Рис. 7. Показники октанових чисел за дослідницьким та моторним методами бензину, очищеного сапонітами різних форм модифікації

Таким чином, у пробах бензинів, що очищені кислотно активованим, лужноактивованим та подрібненим до 30 мкм сапонітом октанове число збільшується зі зменшенням вмісту ароматичних вуглеводнів, на відміну від зразків, що були очищені термоактивованим та подрібненим до 7 мкм сапонітом, де значення октанового числа майже не змінилося.

Пускові властивості бензинів погіршуються зі зниженням тиску їх насичених парів, причому при тиску 34 кПа концентрація парів бензину в робочій зоні настільки мала, що запуск двигуна стає неможливим. Тому ГОСТ Р 51105-97 на автомобільні бензини передбачає обмеження не тільки верхнього, а й нижнього значення тиску насичених парів. Однак надмірний вміст низько киплячих фракцій у складі бензинів може викликати неполадки в роботі прогрітого двигуна, пов'язані з утворенням парових пробок в системі подачі палива. Чим вище тиск насичених парів бензину, нижче температури початку кипіння і перегонки 10% і більший об'єм фракції, який википає при температурі до 70 °С, тим більше його схильність до утворення парових пробок. Визначення тиску насиченої пари проводили відповідно до ГОСТ 1756-52 «Нефтепродукты. Методы определения давления насыщенных паров». Результати досліджень наведено в таблиці 2.

Таблица 2

Результати визначення тиску насиченої пари у бензинах

Зразок мінерального сорбенту	Тиск насиченої пари, кПа
Контрольна проба бензину	52,006
Активований H ₂ SO ₄ (25%)	79,046
Активований лугом	80,626
Термоактивований	63,246
Природний, фракція 7 мкм	56, 882
Природний, фракція 30 мкм	82,520

Констатовано зростання тиску насиченої пари для всіх зразків бензинів, очищених сапонітами, при чому найбільше зростання цього показника до 20% характерне для нафтопродукту, очищеного кислотно та лужноактивованим сапонітом.

Високий вміст сірки в бензині збільшує викиди оксидів сірки, які згубно діють на здоров'я людини, тваринний і рослинний світ, конструкційні матеріали. Визначення вмісту сірки в нафтопродуктах проводилося відповідно до ГОСТ 19121-91 «Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе». Дослідження проводилося Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України. Для експерименту взято зразки бензину, які були попередньо очищені природними мінеральними сорбентами (сапонітами) різної активації, модифікації та ступеня дисперсності. Результати з визначення вмісту сірки у нафтопродуктах представлено у таблиці 3 та рисунку 8.

Результати визначення вмісту сірки у нафтопродуктах

Природний мінеральний сорбент	Вміст сірки, %
Природний, фракція до 30 мкм	0,0019
Кислотоактивованій	0,0015
Лужноактивованій	0,0014
Термоактивованій	0,0020
Контрольна проба	0,0020

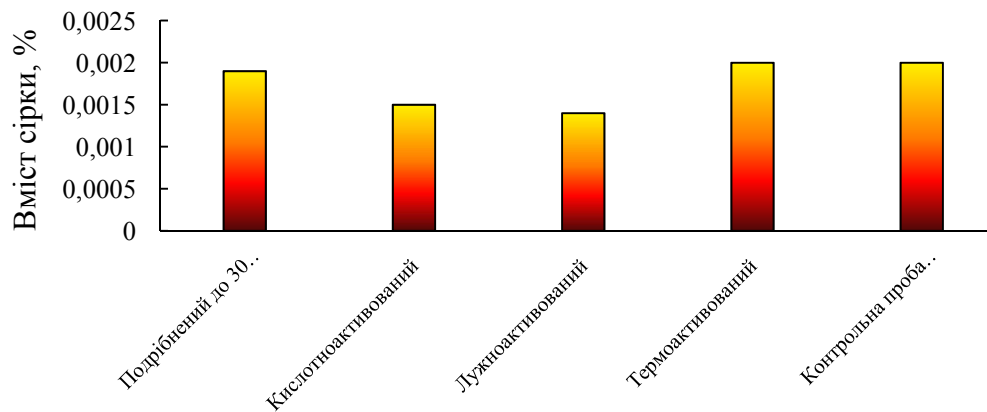


Рис. 8. Вміст сірки у бензині

Таким чином, в очищеному бензині вміст сірки зменшився від 0,0020 % до 0,0014 % в порівнянні з контрольною пробю.

Відповідно до методики виконання якісного визначення вмісту тетра етилсвинцю для дослідження було обрано декілька видів бензинів, які очищені сапонітами – кислотно активованими, лужно активованими, термоактивованими і природними різного ступеня дисперсності. Наважку активованої глини 1 г заливали 5 мл вихідного зразка бензину. Витримували протягом 15 хв, після чого фільтрували та центрифугували. Відповідно до ГОСТ 28828-90 вміст тетраетилсвинцю в бензинах має бути не більше 5,0 мг/дм³. Але постановою кабінету міністрів України від 1 жовтня 1999 року № 1825 м. Київ «Про затвердження Програми поетапного припинення використання етильованого бензину в Україні» підготовлено виконання Загальноєвропейської стратегії поступового припинення використання етильованого бензину та Протоколу про важкі метали до Конвенції 1979 року про трансграничне забруднення повітря на великі відстані, прийнятих у червні 1998 року у м. Орхус (Данія) на Четвертій Конференції міністрів «Навколишнє середовище для Європи». Поетапне припинення використання етильованого бензину є важливим заходом поліпшення стану навколишнього природного середовища і здоров'я населення України та Європи [2]. При дослідженнях за методикою було виявлено, що на папері, на який наносили вихідний зразок не випав чорний осад оксиду свинцю, що свідчить про відсутність добавки тетраетил свинцю в бензині.

Найнижчим октановим числом характеризуються нормальні парафіни, при чому із збільшенням молекулярної маси їх антидетонаційні властивості різко погіршуються. З нормальних вуглеводнів тільки н-бутан має антидетонаційні властивості, що відповідають сучасним бензинам. Видалення нормальних парафінових вуглеводнів із бензинів звичайними методами ускладнюється із-за близькості температур їх кипіння і температур кипіння інших вуглеводнів.

Даний мінерал, можливо, адсорбує всі нормальні парафіни з критичним діаметром молекул 0,49 нм, не поглинаючи при цьому в повній мірі ароматичних, нафтоєвих та ізопарафінових вуглеводнів, які не можуть проникнути в адсорбційні пори через вхідні «вікна» сапоніту [3]. При адсорбції низьких нормальних парафінових вуглеводнів спостерігається заповнення всього об'єму адсорбційних пор. З підвищенням числа атомів вуглецю в молекулі нормального парафіну зменшується число молекул, що адсорбуються в одній порі сапоніту.

Попередні дослідження показали, що сапонітові глини здатні завдяки розвинутій пористій структурі адсорбувати своєю поверхнею вуглеводневі суміші, а тому наступним етапом досліджень було вивчення поведінки нафтопродуктів в умовах пожежі. Для її відтворення поставлено ряд експериментальних досліджень у спеціальних, штучно створених і керованих умовах. Бензин марки А-92 спалювали при 20°C від 50 та 90% вигорання. Таку ж процедуру повторили, але, вже випарюючи вуглеводневу суміш. До отриманого залишку долили по 5 мл гексану та 4 г сапонітової глини. Пробу розділили: одну частину витримували 1 добу, а другу – 2 доби, не закриваючи пробкою, після чого центрифугували та досліджували хроматографічно. Результати досліджень наведено на рисунках 9, 10.

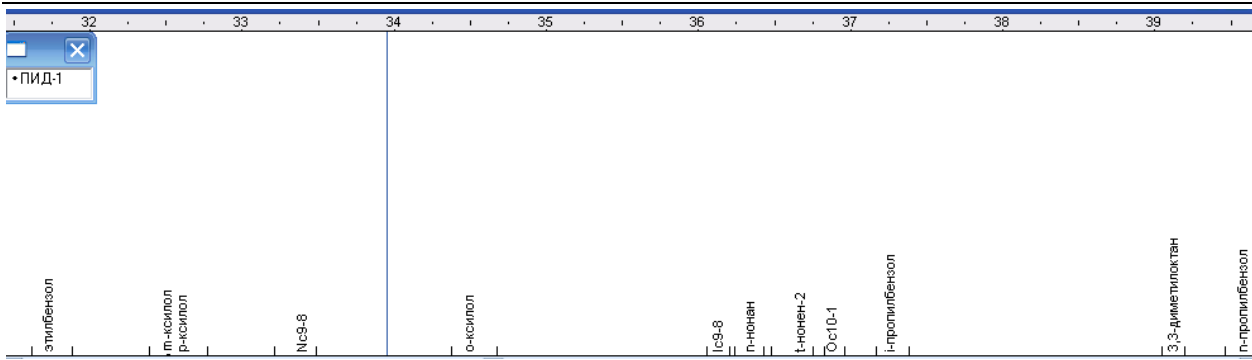


Рис. 9. Фрагмент хроматограми проби бензину (90% випаровування)

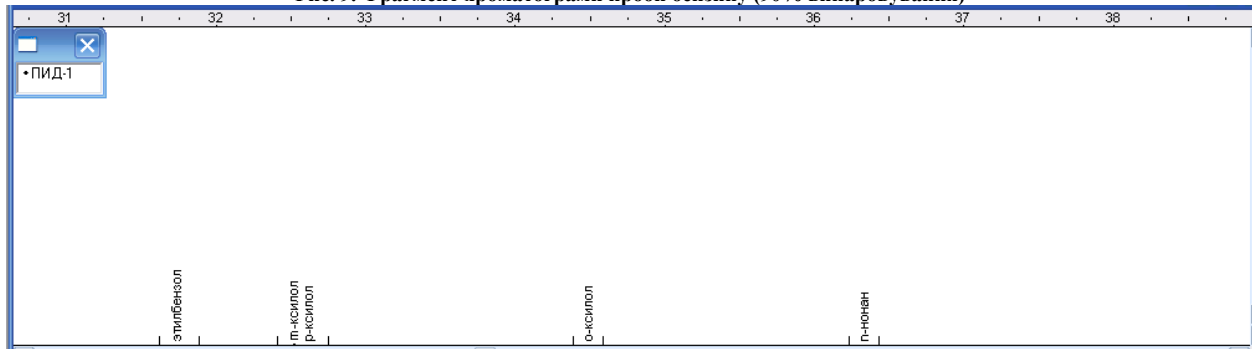


Рис. 10. Фрагмент хроматограми проби бензину (90% випалювання)

Проведено детальний вуглеводневий аналіз випалених та випарених зразків нафтопродуктів, показники якого наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Об'ємний вміст вуглеводнів (%) у досліджуваних зразках вуглеводневих сумішей

Вид зразка	Парафіни	Ізопарафіни	Ароматика	Нафтени	Олефіни	Всього
Суміш гептан-бензин	99,802	0,062	0,046	0,035	0,021	99,965
Суміш гептан-бензин, очищена сапонітом	99,875	0,026	0,047	0,009	0,036	99,993
Суміш гептан-бензин випарений (50% залишку)	98,827	0,044	0,084	0,003	0,011	99,969
Суміш гептан-бензин випарений (50% залишку), очищена сапонітом	99,746	0,151	0,070	0,024	0,009	100,000
Суміш гептан-бензин випалена (50% залишку)	99,811	0,072	0,063	0,037	0,014	99,997
Суміш гептан-бензин випалена (50% залишку), очищена сапонітом	99,841	0,053	0,053	0,003	0,042	99,998
Суміш гептан-бензин випалена (50% залишку), очищена сапонітом, час контакту 2 доби	99,939	0,032	-	0,022	0,007	100,000
Суміш гептан-бензин випарена (50% залишку), очищена сапонітом, час контакту 2 доби	99,915	0,044	0,005	0,030	0,006	100,000

Тая як в умовах пожежі відбуваються глибокі фізико-хімічні перетворення бензинів внаслідок їх вигорання та випаровування, а тому залишки на конструкціях знаходяться лише у слідових кількостях. Для експертів-криміналістів важливо виявити крапельні кількості нафтопродуктів [5, 6]. На наступному етапі модельного експерименту природний сапоніт змочили водою, сформували таблетку та висушили при кімнатній температурі. Зразок ґрунтової землі облили 5 мл бензину, спалили до повного вигорання. Сапонітову таблетку помістили в скляний бюкс, обгорнувши випаленою землею та витримували протягом 24 годин. Після чого розчинили суміш в гексані та досліджували за допомогою тонкшарової та газової

хроматографій. Для визначення наявності нафтопродуктів застосовувався метод ТШХ за таких умов:

Нерухома фаза	"Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ"
Рухома фаза	октан-бензен (5:1)
Підйом фронту елюенту	100 мм
Детектування плям	УФВ (366 і 254 нм), 2% розчин формаліну в концентрованій сульфатній кислоті
Свідок	змінений (спалений) бензин

На рисунку 11 наведено фотографії хроматографічних пластинок, оброблених 2% розчином формаліну у концентрованій сульфатній кислоті.

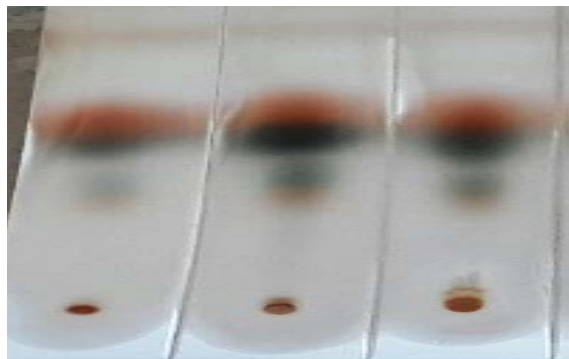


Рис. 11. Фотографії хроматографічних пластинок: 1 – чистий бензин; 2, 3 – екстракти з пожежного сміття

Отримані хроматограми оглядалися в УФВ, при цьому виявлено, що бензини концентруються в УФ світлі плямами продовгуватої форми з $R_f=0-0,45$ [7]. Результати досліджень наведені на рисунку 12.

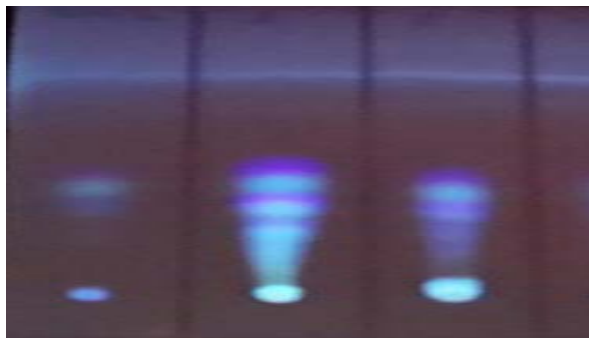


Рис. 12. Фотографії хроматографічних пластинок в УФВ: 1 – чистий бензин; 2, 3 – екстракти з пожежного сміття

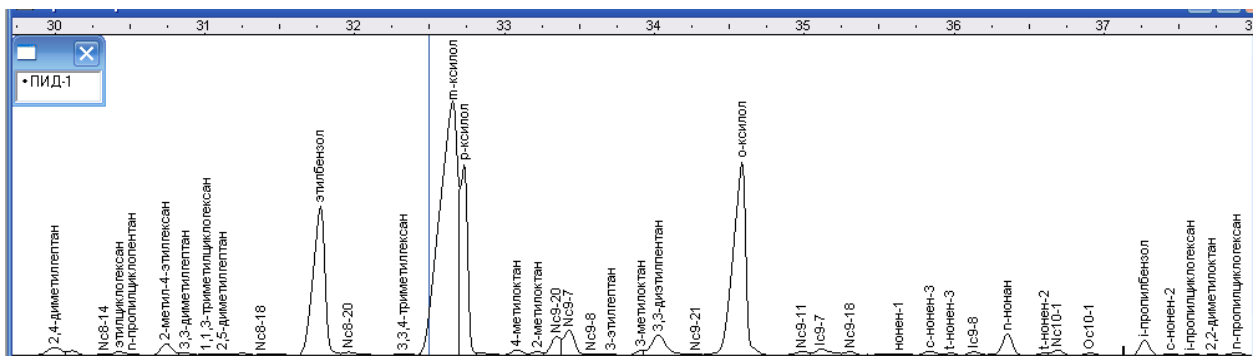


Рис. 13. Фрагмент хроматограми досліджуваного бензину

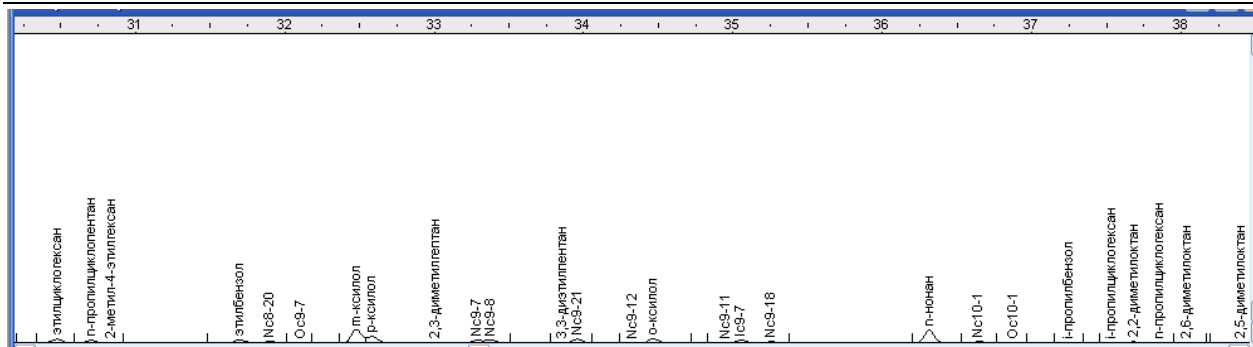


Рис. 14. Фрагмент хроматограми екстрагованого бензину за допомогою сапонітової глини у модельному експерименті

Висновки

Запропонована технологія очищення бензинів з використанням природних сорбційних матеріалів на основі сапоніту є економічно вигідною, екологічно виправданою і дасть можливість отримувати високооктанові нафтопродукти та зменшити кількість фальсифікованої продукції. Використання бензинів, очищених за допомогою сапонітових глин вирішить проблему зниження токсичних викидів автотранспорту, так як утворення відкладень у впускній системі двигуна і особливо в карбюраторі призводить до падіння його потужності і погіршення економічності роботи, зростанню токсичності відпрацьованих газів, особливо на режимах холостого ходу і на малих обертах (умови міської їзди). Шляхом підтримки в чистоті паливної системи знизиться вміст оксидів вуглецю і незгорілих вуглеводнів у відпрацьованих газах. Таким чином, отримані модифіковані алюмосилікати призначені для використання в якості фільтруючої і сорбційної загрузки, здатної замінити активоване вугілля, аніонно-катионні смоли, зворотньоосмотичні мембрани, і можуть бути використані при одержанні моторних палив високої якості і з пониженою токсичністю. Це дозволить скоротити втрати бензину, поліпшити пожежну безпеку та екологічну обстановку. Проведені дослідження підтвердили доцільність використання сапонітових глин для виявлення слідових кількостей горючих рідин в речових доказах з місць пожежі. Що дає можливість, в свою чергу, удосконалити аналітичні методи і схеми комплексного дослідження об'єктів нафтохімічної природи та розробити методики вирішення нових експертних задач для судово-слідчої практики.

Література

1. Чукаєва І.О. Формування українського ринку нафти і нафтопродуктів / І.О. Чукаєва // Економіка України. – 2001. – № 2. – С. 84–86.
2. Про затвердження Програми поетапного припинення використання етильованого бензину в Україні : постанова кабінету міністрів України № 1825 : [прийнято Верховною Радою 1 жовтня 1999 року]. – К. : Леонорм, 2002. – 24 с.
3. Паренного О.П. Экологические проблемы химии нефти / О.П. Паренного, С.Л. Давыдова. – М. : Нефтехимия, 1998. – Т. 38. № 1.
4. Патент US6166278 A, US 08/930,965. Use of naturally asid smectites to remove olefins from aromatics or aromatic mixtures and processes there with / Thomas Engelhardt, Uwe Flessner, Reinhard Hahn, Werner Zschau. – Заявл. 28.02.1996 ; опубл. 26.12.2000.
5. Золотаревская И.А. Применение метода ТСХ для обнаружения и идентификации нефтепродуктов / И.А. Золотаревская, В.А. Киселева // Экспертная практика и новые методы исследования. – М. : ВНИИСЭ МЮ СССР, 1979. – Вып. 11. – 19 с.
6. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов / под. ред. И.А. Золотаревской. – М. : ВНИИСЭ МЮ СССР, 1989. – Вып. 2. – 177 с.
7. Обнаружение и исследование следов легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в вещественных доказательствах, изымаемых с места пожара. Методика. – М. : ВНИИПО МВД СССР, 1985. – 49 с.

Рецензія/Peer review : 15.1.2017 р.

Надрукована/Printed : 4.2.2017 р.

Рецензент : д.с-н.н., доц. Миронова Н.Г.