

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СССР
ЕРЕВАНСКИЙ ЗООВЕТЕРИНАРНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Г. С. АСРАТЯН

„ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ГЛИН
АРМЕНИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ
НЕФТЕПРОДУКТОВ“

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических
наук

ЕРЕВАН

1950 г.

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СССР
ЕРЕВАНСКИЙ ЗООВЕТЕРИНАРНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Г. С. АСРАТЯН

Ассистент кафедры неорганической и аналитической химии

45
„ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ГЛИН
АРМЕНИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ
НЕФТЕПРОДУКТОВ“

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель—доцент, кандидат химических наук

М. А. САРКИСЯН

ЕРЕВАН 1950 г.



Отбеливающие земли нашли широкое применение в нефтеобрабатывающей, маслостойно-жировой, лако-красочной, сахарной и в ряде других отраслей промышленности.

Внедрение в производство отбеливающих глин объясняется их большой распространенностью и чрезвычайной дешевизной.

Министерство Геологии СССР призывает: «заострить внимание геологов на природных адсорбентах, сырьевые базы которых изучены у нас еще недостаточно, не в соответствии с возрастающим промышленным значением этого вида минерального сырья».

Территория Армении благодаря своеобразному геологическому строению, необычайно богата вулканическими и осадочными породами, в том числе отбеливающими глинами.

Учитывая возросшие требования промышленности в отбеливающих глинах хорошего качества и исходя из наличия различных видов этих глин в Армении, мы в настоящей работе поставили себе целью изучение некоторых глин Армении для выяснения их отбеливающих качеств в отношении нефтепродуктов и возможного промышленного применения.

I

Работа состоит из 9 глав.

В первых четырех главах дается литературный обзор всех вопросов, касающихся отбеливающих земель и их применения в нефтеобработке.

До Октябрьской революции в промышленности России применялись исключительно импортные отбеливающие глины.

Первые попытки поисков и изучения отечественных отбеливающих земель были предприняты в годы первой мировой войны и дали положительные результаты, но в условиях царской России эти результаты не были использованы.

Только после Октябрьской революции, в особенности с началом Сталинских пятилеток, по-настоящему разворачиваются широкие работы по поиску и изучению многочисленных месторождений отечественных отбеливающих земель и по их внедрению в технологию различных производств (грузинские гумбрин, асканглин, аскангель; северо-кавказские нальчикины, крымские и огланлинские бентониты и другие).

Эти результаты создали полную возможность отказаться от импортных белителей и позволили обеспечить заинтересованные отрасли промышленности страны высококачественными отбеливающими глинами отечественного происхождения.

Ресурсы отбеливающих глин Армении не изучены. Мало изучены адсорбционные свойства глин некоторых более или менее известных месторождений приереванского района. В отношении же нефтепродуктов эти глины вовсе не изучены и настоящая работа по этому вопросу является первой попыткой.

До сих пор не удалось установить зависимость между химическими, физическими и другими свойствами глин и их адсорбционной активностью.

Это обстоятельство намного затрудняет вопрос определения отбеливающей активности той или иной исследуемой глины и ее пригодности для производства.

Для определения отбеливающих качеств глины приходится последнюю подвергать лабораторным испытаниям с различными продуктами.

До сих пор также не удалось выработать единую стандартную методику для оценки адсорбционной активности глин.

Сущность определения отбеливающих качеств заключается в том, что исследуемую глину испытывают на поглощение красок, кислот, щелочей; определяют термический эф-

фект с различными жидкостями, и главное, ею очищают разнообразные нефтепродукты перколяционным или контактным методом. Наряду с исследуемыми глинами в тех же условиях испытывается одна из общеизвестных глин—адсорбентов, например гумбрин, в качестве стандарта для сравнения.

Результаты испытаний выражаются в общепринятых единицах, сравниваются с показателями стандартной глины и тем самым определяется отбеливающая активность испытуемого образца.

Для полной оценки испытуемой глины, кроме выяснения ее отбеливающих качеств, изучается ее кислотонейтрализующая способность, маслосемкость, фильтрующая способность, прочность зерен и т. д.

В своей работе мы придерживались описанных выше методов оценки исследованных образцов глин Армении.

II

Экспериментальная часть занимает V—VIII главы работы.

Объектом изучения служили 9 образцов глин из 6 месторождений.

1. Паракарская глина, около с. Паракар Эчмиадзинского р-на.

2. Мангюсская глина, около с. Мангюс Котайкского района.

3. Шорджридзорские глины (3 образца) Котайкского района.

4. Вохчабертская глина, около с. Вохчаберт Котайкского района.

5. Канакерские глины (2 образца) Котайкского района.

6. Севкарская глина, около с. Севкар Иджеванского р-на.

Для сравнения с изученными образцами в естественном виде в качестве стандарта мы брали гумбрин.

В отношении изученных глин определялись влажность, удельные и объемные веса, гранулометрический состав и производился химический анализ.

По химсоставу наиболее близки к гумбрину паракарская и севкарская глины, которые от гумбринна отличаются несколько меньшим содержанием SiO_2 и большим содержанием железа и магния.

У остальных образцов характерно наличие CO_2 , повышенное содержание CaO и MgO (что указывает на присутствие в них карбонатов) и железа.

Отношение SiO_2 к полуторным окислам для всех изученных образцов—в пределах 1:3—7, что характерно для всех отбеливающих глин, независимо от их химсостава.

Для предварительного определения адсорбционной активности глин, последние испытывались на поглощение из водных растворов метилен-блау, серной кислоты, едкого калия, а также определялся термический эффект смачивания глин водой, керосином и скипидаром.

1. Поглощение метилен-блау производилось сырыми порошкообразными глинами методом смешения. Степень поглощения определялась колориметрированием.

2. Поглощение серной кислоты производилось тем же методом. Степень поглощения определялась титрованием.

С серной кислотой ставилось две серии опытов: а) при наличии карбонатов в составе мергелистых глин—с раствором кислоты 0,25N и б) после предварительного удаления карбонатов из состава этих глин—с растворами серной кислоты 0,01N, 0,05N и 0,25N.

3. Поглощение KOH производилось тем же методом с растворами щелочи 0,02N, 0,1N и 0,4N. Степень поглощения щелочи определялась титрованием.

4. Термический эффект смачивания глин водой, керосином и скипидаром определялся видоизмененной нами методикой, дающей более точные данные.

В сконструированной нами колбочке (с отводом от шарообразной части, заканчивающимся воронкой) емкостью 25 мл, помещается 2 г глины, колбочка погружается в обыкновенный водяной термостат и закрепляется. Через горлышко

колбочки вставляется термометр так, чтобы ртутный резервуар погружался в глину.

В стаканчике отдельно берется равная навеска жидкости и также ставится в термостат. Через 15—20 мин, когда температура глины и жидкости сравняются, жидкость сливается на глину через воронку колбочки и отмечается подъем температуры.

Определения температур смачивания производились как с сырыми глинами, так и с глинами, которые предварительно нагревались при 150, 250 и 350°C в течение 3 часов.

Такая предварительная термическая обработка обычно повышает активность глин, поэтому представлялось важным установить влияние такого активирования на величину температурного скачка.

Предварительные испытания показали:

а) превосходство паракарской глины над гумбрином во всех случаях.

б) Близость мангюсской, шорджридзорских 3 и 1 и вочабертской глин к гумбрину.

в) Остальные глины намного отстают от гумбина.

III

Основные испытания глин производились на нефтепродуктах.

Глинами очищались: 1) 0,5% раствор мазута в керосине, 2) 15% раствор автола в керосине и 3) автол марки «18».

В первых двух сериях опытов глины испытывались как в сыром виде, так и после предварительного нагревания при 150, 250 и 350°C. Очистка же автола «18» производилась при 150°C.

Стандартной глиной для всех опытов служил гумбрин.

1. Очистка 0,5% раствора мазута производилась перколяционным методом. Емкость фильтра—167 г. зерненной глины.

Стандартом служил цвет 500 мл продукта, очищенного сырым гумбрином. Остальными глинами очищались такие

количества нефтепродуктов, которые достигали цвета принятого стандарта. Приняв за 100% количество стандартного фильтрата, количества других фильтратов перечислялись на проценты по стандарту.

2. Очистка 15% раствора автола в керосине производилась методом смешения с порошкообразными глинами. Расход глины—20% от веса автолового раствора. Степень обесцвечивания определялась колориметрированием, путем сравнения цвета очищенного продукта с цветом исходного. Результаты сравнения выражались в виде «факторов обесцвечивания».

Результаты описанных двух серий опытов для лучших наших глин приведены в таблице 1 (для сравнения даются также данные самой малоактивной глины).

Таблица 1.

№ п/п	Название глин	Перколяция 0,5% раств. мазута в керосине				Очистка 15% раство- ра автола в керосине			
		оценка в ‰ к стандарту				факторы обесцвечивания			
		Сырые глины	Предварит. нагретые при 150°C	При 250°C	При 350°C	Сырые глины	Предварит. нагретые при 150°C	При 250°C	При 350°C
1	Гумбрин	100	120	140	170	3 00	3 40	3 62	4 17
2	Паракарская	170	300	340	368	4 05	9 50	9 87	10 13
3	Мангюсская	140	200	2 0	230	3 75	5 00	5 17	5 32
4	Шорджридзорск. - 3	140	195	200	210	3 80	4 70	5 00	5 10
5	" - 1	135	160	170	180	3 25	4 17	4 21	4 30
6	Вохчабертская . . .	92	-	130	-	2 70	2 98	3 5	3 52
7	Севкарекая	40	-	65	-	1 50	1 83	2 20	2 50

Из данных таблицы видно:

а) паракарская, мангюсская и шорджридзорские 3 и 1 глины—обнаруживают более высокие отбеливающие свойства, чем гумбрин.

б) Предварительное нагревание изученных глин резко

повышает их отбеливающие свойства, особенно у паракарской глины.

в) Наибольшее повышение отбеливающих свойств наблюдается после нагревания при 150°C.

При очистке 15% раствора автола в керосине одновременно определялась маслоспособность глин. После фильтрования очищенного продукта отработанная глина взвешивалась и по разности с первоначальным весом взятой глины определялась маслоспособность, которая пересчитывалась в проценты от веса взятой глины. Среди лучших глин—адсорбентов наименьшая маслоспособность оказалась у гумбрина—в среднем 55,5%, наибольшая же—у паракарской—в среднем 72,5%.

С целью определения количественной разницы обесцвечивающей силы испытанных глин по сравнению с гумбрином была поставлена серия опытов по очистке того же продукта при таком расходе каждой глины, при котором достигается один и тот же обесцвечивающий эффект.

Эти опыты показали, что по обесцвечивающей способности паракарская глина сильнее гумбрина в 2 раза, мангюсская—в 1,25 раза, шорджридзорская 3—в 1,17 раза и шорджридзорская 1—в 1,11 раза.

3. Очистка автола марки «18» производилась контактным методом при 150°C.

Автол «18» предварительно зачищался серной кислотой по общепринятой методике, после чего производилось его контактирование с глиной в количестве 10% от веса кислого автола.

Степень обесцвечивания масла определялась в колориметре Дюбоска. Стандартом служила цветность автола, очищенного гумбрином.

На той же пробе нами одновременно определялись маслоспособность глин и их фильтрующая способность.

Фильтрующая способность определялась по времени, за которое происходит фильтрование всей смеси; маслоспособность же определялась по разности между весом отработанной и весом взятой глины.

Результаты этих опытов сведены в таблице 2.

Таблица 2.

№ п/п	Название глины	Степень обесцвечивания	Маслоемкость в % к весу глины	Фильтрующая способность в секундах
1	Гумбрин	1.00	51.2	160
2	Паракарская	1.20	72.0	170
3	Мангюсская	1.06	54.5	150
4	Шорджридзорск. 3	1.06	55.2	160
5	„ 1	1.00	53.3	170

Таким образом, испытания на нефтепродуктах показали, что паракарская глина значительно, мангюсская и шорджридзорская 3—заметно и шорджридзорская 1—незначительно превосходят гумбрин по своим отбеливающим качествам.

IV

Несколько серий опытов посвящены вопросу активирования испытуемых глин и выяснению степени повышения отбеливающих свойств после их активирования.

Для активирования были взяты паракарская, мангюсская, шорджридзорские 3—1, вохчабертская и севкарская глины.

Активирование производилось как серной, так и соляной кислотами по общепринятой методике.

Для сравнения с нашими активированными глинами в качестве стандартов брались активированный гумбрин и асканит (активированный асканглин).

Активированные глины испытывались на 15% растворе автола в керосине методом смешения и на автоле «18»—контактным методом:

1. Очистка 15% раствора автола в керосине активированными глинами производилась при расходе 10% от веса автолового раствора и после предварительного нагревания глин при 150°C.

Результаты этих опытов сведены в таблице 3.

Таблица 3.

№ п/п	Название глины	активировано	Активировано
		H_2SO_4	HCl
№		факторы обес- цвечивания	факторы обес- цвечивания
1	Асканит	12,50	12,50
2	Гумбрин	8,0	8,3
3	Севкарская	15,00	14,10
4	Паракарская	7,0	8,80
5	Вохчабертская	5,50	8,33
6	Мангюсская	6,0	6,82
7	Шорджридорская—3	5,36	6,82
8	„ -1	4,55	5,75

Из данных таблицы видно: а) лучший обесцвечивающий эффект наблюдается у активированной севкарской глины, на втором месте—асканит, далее со значительным интервалом—гумбрин, паракарская и другие.

б) Сопоставляя соответствующие данные таблиц 1 и 3, видно, что гумбрин после активирования довольно сильно повышает отбеливающие свойства; у паракарской глины повышение отмечается менее, чем в 2 раза, у мангюсской и шорджридорских глин—несколько более, чем в 2 раза, у вохчабертской—почти в 3 раза. Самое значительное повышение отбеливающих свойств в результате активирования отмечается у севкарской глины. Она с последнего места таблицы 1 перешла на первое место таблицы 3.

2. Контактная очистка автола «18» производилась активированными соляной кислотой глинами.

Севкарская глина и асканит взяты в количестве 3%*, а остальные глины по 5% от веса очищаемого автола.

Одновременно с этим определялись маслосъемность и нейтрализующая способность активированных глин.

Эти результаты приводятся в таблице 4.

* При таком расходе асканита достигается такой же обесцвечивающий эффект, как и при расходе 10% естественного гумбрин (см. табл. 2).

Таблица 4.

№ п/п	Название глины	Расход глины к автолу, %	Степень обесцвечивания	Маслосмолность в % к весу глины
1	Асканит	3	0	78,0
2	Севкарская	5	1,5	81,0
3	Гумбрин	5	1,40	54,0
4	Паракарская	5	1,10	75,0
5	Мангюсская	5	3	53,0
6	Шорджридзорск.—3	5	1,25	55,0
7	„ — 1	5	1,00	51,5

Опыты с активированными глинами позволяют сделать следующий общий вывод: лучшей глиной из всех исследованных образцов, способной сильно активироваться как серной, так и соляной кислотой, является севкарская глина. Она в активированном виде, по крайней мере в пределах проведенных испытаний, превосходит лучшую в Союзе активированную глину—асканит.

ВЫВОДЫ

1. Исследована адсорбционная активность образцов глины Армении из 6 месторождений в отношении нефтепродуктов.

2. Некоторые из изученных глин по отбеливающим свойствам не уступают гумбрину:

а) Паракарская глина при всех испытаниях имеет более высокие показатели, чем гумбрин. По отношению к испытанным нефтепродуктам паракарская глина в большинстве случаев активнее гумбрина почти в 2 раза.

б) Мангюсская и шорджридзорские 3 и 1 глины при предварительных испытаниях оказались близкими к гумбрину. В отношении же испытанных нефтепродуктов мангюсская и шорджридзорская 3 глины в основном в 1,3 раза активнее гумбрина, а шорджридзорская 1—по активности почти равна гумбрину.

3. Вохчабертская глина по активности несколько слабее гумбина.

4. Образцы канакерских глин, шорджридзорская 2 и севкарская глины намного слабее гумбина и в естественном виде для применения не пригодны.

5. Активирование паракарской, мангюсской, шорджридзорских 1 и 3, вохчабертской и севкарской глин 20% серной и 10% соляной кислотой повышает их отбеливающую активность.

6. Сравнительно эффективно активируется вохчабертская глина, особенно соляной кислотой.

7. Высокоэффективно активируется севкарская глина как серной, так и соляной кислотой. Активированная севкарская глина на испытанных нефтепродуктах обнаружила более высокую активность, чем активированный гумбин и даже асканит—лучшая в Союзе активированная глина.

8. Все испытанные глины обладают высокой кислотно-нейтрализующей способностью. В естественном виде наибольшее количество кислоты поглощают канакерские, шорджридзорские и мангюсская глины, благодаря наличию в составе этих глин углекислых соединений.

Среди бескарбонатных глин первое место по поглощению кислоты занимает паракарская глина.

9. Термическая обработка глин резко повышает их адсорбционную активность. Для паракарской, мангюсской и шорджридзорских глин оптимальной температурой их обработки нужно считать 150°C.

10. Проведен ряд методов ориентировочных испытаний адсорбционной активности глин. Наиболее сравнимых результатов достигнуто при испытаниях температур смачивания глин.

11. Метод определения температур смачивания в целом может быть рекомендован как ускоренный способ предварительного определения адсорбционной активности глин.

12. Разработана новая методика для определения температур при смачивании глин-адсорбентов.

13. Впервые определены температуры смачивания глин, обработанных при 150, 250 и 350°C.

14. Из других методов ориентировочной оценки глин сравнительно надежные результаты получаются при испытании глин на поглощение щелочи.

15. Механизм взаимодействия между глиной и щелочью, при поглощении последней, считаем возможным объяснить реакцией обмена катионов диффузного слоя глинистой частицы на катион щелочи.

16. Между отбеливающими свойствами глин и их химическим составом, механическим составом и физическими свойствами не наблюдается закономерной зависимости.

17. Ни одна из рассмотренных теорий адсорбций глин в полной мере не объясняет протекающих при этом процессов.

18. Удовлетворительное объяснение всех процессов адсорбции возможно при допущении, что между глиной-адсорбентом и разного вида адсорбтивом протекают процессы как физического, так и химического и физико-химического характера, с преобладанием того или иного воздействия в каждом отдельном случае.

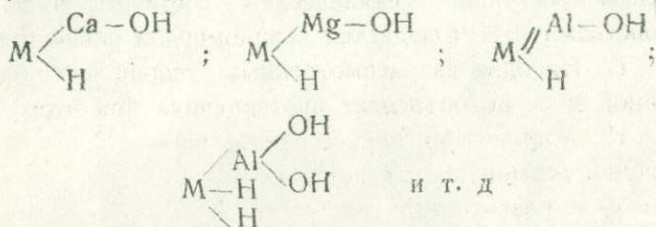
19. Специфичность каждого адсорбционного процесса находится в прямой зависимости от химических, физических и физико-химических свойств как адсорбента, так и адсорбтива и обусловленных этими свойствами сил, которые возникают при взаимодействии адсорбента с адсорбтивом. Всякие ссылки на «избирательность» адсорбционных процессов должны быть отвергнуты, как идеалистическое толкование сущности этих процессов.

«Нет в мире непознаваемых вещей, а есть только вещи, еще не познанные, которые будут раскрыты и познаны силами науки и практики» (Сталин).

Познать и объяснить сложные процессы адсорбции можно тем успешнее, чем глубже будет изучена совокупность всех свойств адсорбента, будут учтены все свойства адсорбтива и будет выяснен сложный характер взаимодействия между глиной-адсорбентом и адсорбтивом.

20. Способность глин к бурной химической реакции со скипидаром, возникшая в результате удаления воды нагреванием, можно объяснить допущением, что часть гигроскопической воды в составе глины химически связана с глинистой частицей. Удаление же химически связанной воды нагреванием освобождает валентные связи глинистой частицы, к которым присоединяются химически активные компоненты скипидара с выделением большого количества тепла.

21. Высказано предположение о характере химической связи воды в диффузном слое глинистой частицы по схеме:



M — мицелла глины.

22. Дана упрощенная и ускоренная методика одновременного определения отбеливающей активности, маслосемкости и фильтрующей способности глин на одной и той же пробе, при контактной очистке масел.

23. В качестве отбеливающего материала нефтеобрабатывающей промышленности можно предложить следующие глины:

1) паракарскую, как обладающую в естественном виде высокой активностью, очень прочной крупкой и сильной кислотонейтрализующей способностью.

2) Мангюсскую и шорджридзорские 3 и 1 глины, в естественном виде по активности не уступающие гумбрину, имеющие прочную крупку и более высокие кислотонейтрализующие свойства, чем гумбрин.

3) Севкарскую, как глину, хорошо активирующуюся серной или соляной кислотой и в активированном виде не уступающую асканиту.

24. Результаты настоящей работы позволяют выдвинуть новую мощную базу отбеливающих глин для заинтересованных отраслей промышленности республик Закавказья.

ВФ 06796. Заказ 782. Тираж 120.

1-ая типография Армпалиграфиздата, Ереван,
ул. Алавердяна 65, 1950 г.



54

