УДК 66.081.3, 669:543

А.Г.ДЕДОВ, В.В.НЕКРАСОВА, Н.Н.КОТОВА,
Н.М.ФИЛИППЕНКОВА, М.В.ЦВИРОВА, С.В.НЕБОГА
Российский государственный университет
нефти и газа им.И.М.Губкина, Москва
И.Г.ТАНАНАЕВ, В.С.ТКАЧЕВ
Институт геохимии и аналитической
химии РАН им.В.И.Вернадского, Москва

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

С целью изучения закономерностей поведения и состояния малых количеств металла в углеводородных дисперсиях рассмотрены растворимость и поведение солей железа и свинца в сорбционных процессах из углеводородных растворов.

With the purpose of studying laws of behaviour and a condition of small amounts of metal in hydrocarbonic dispersions solubility and behaviour of salts of iron and lead in сорбционных processes of hydrocarbonic solutions are considered.

В данной работе нами начато систематическое изучение закономерностей, определяющих состояние металлов и формы их нахождения в сложных дисперсных системах нефтяного происхождения. В связи с поставленной задачей были выбраны системы, моделирующие ароматическую и парафиновую (толуол и гексан) составляющие дисперсий нефтяного происхождения. Проводилось изучение растворимости и взаимодействия солей наиболее часто встречающихся металлов (железа и свинца) с неорганическим сорбентом алюмогелем (оксидом алюминия) с целью определения состояния и форм их нахождения в данных системах. В работе использовался алюмогель с размером зерен 0,05-0,16 мм. Удельная поверхность алюмогеля определена по адсорбции азота и составила 152,6 $м^2/г$.

Адсорбционные свойства оксида алюминия непосредственно связаны с состоянием его гидратно-гидроксильного покрытия и природой активных центров на поверхности. Сорбционная способность металлов из сложных углеводородных систем практически не изучалась. Основная сложность при изучении солей металлов и форм их нахождения в углеводородных системах состоит в том, что безводных углеводородных систем в реальных условиях практически не существует. Изучалось влияние присутствия воды на поведение металлов и их сорбционную способность из углеводородных систем.

Рассмотрим растворимость и сорбционное поведение свинца и железа (ацетат свинца (II) и сульфат железа (II)). Данные по изучению растворимости в растворителях с различной полярностью, осушенных и в присутствии специально введенной воды (0,04 % по массе) представлены в табл.1 (толуол осушали сульфатом магния в статических условиях).

Таблица 1

Сравнительные результаты растворимости солей свинца и железа в растворах с различной полярностью

Растворитель	Диэлектрическая постоянная	Концентрация, 10^6 моль/л	
		свинца	железа
Ацетонитрил	38,8	438±98	-
Гексан	1,91	47±12	84±15
Толуол осушенный	2,38	713±158	68±12
Толуол осушенный + H_2O	-	62±15	56±10

Максимальная растворимость ацетата свинца наблюдалась в осушенном (безводном) толуоле и ацетонитриле, причем добавление воды к предварительно осушенному толуолу снижало растворимость соли

свинца. Это, вероятно, может быть связано с гидратацией молекул ацетата свинца в присутствии воды, растворимость которого в неполярных растворителях должна уменьшиться из-за увеличения полярности всего ассоциата в целом. С другой стороны, увеличение растворимости коррелируется с изменением полярности растворителя. Как видно из табл.1, растворимость соли железа в органических малополярных системах несколько хуже по сравнению с растворимостью соли свинца.

Изучалось влияние pH среды предварительной обработки поверхности алюмогеля на содержание легко связанной воды на поверхности сорбента. Для этого образцы алюмогеля обрабатывали в статических условиях водным раствором с известным pH, затем отделяли водную фазу, доводили до постоянной массы при 105 °С и эти же образцы высушивали при 200 °С. По полученной разности считали содержание легко связанной воды на сорбенте (табл.2).

Таблица 2

Зависимость содержания легко удаляемой воды от pH водного раствора при предварительной обработке алюмогеля

pH	Содержание легко удаляемой воды	
	10^4 г/г Al_2O_3	10^4 моль/г Al_2O_3
3,9	9	0,5
4,9	16	0,9
6,1	18	1,0
7,0	22	1,2
8,0	27	1,5

Как видно из приведенных данных, максимальная сорбция легко удаляемой воды наблюдается при высоких значениях pH, т.е. с увеличением содержания OH^-групп на поверхности сорбента.

Изучение сорбции солей свинца и железа из рассмотренных нами углеводородных систем проводили по следующей методике. Точные навески сорбента (предварительно обработанного и высушенного при определенной температуре) контактировали с аликвотой насыщенного углеводородного раствора свинца или железа в статических условиях в течение 90 мин, раствор отделяли декантированием и в органической фазе определяли содержание металла после сорбции.

Таблица 3

Зависимость сорбции свинца из толуольного раствора от pH среды при предварительной обработке сорбента

pH среды	Сорбция свинца на алюмогеле, 10^4 моль/г	
	105 °С	200 °С
3,9	2,50±2,15	0,95±1,81
4,9	2,68±2,19	0,93±1,80
6,1	2,68±2,19	1,04±1,83
7,0	2,68±2,19	0,95±1,81
8,0	2,68±2,19	1,04±1,83

Как видно из данных, приведенных в табл.3, сорбция свинца практически полная, если на поверхности содержится легко связанная вода, и снижается при ее удалении с поверхности алюмогеля. При этом сорбция свинца практически не зависит от кислотности раствора в процессе предварительной обработки сорбента водными растворами с различной кислотностью.

Для изучения сорбции свинца на алюмогеле из растворителей с различной полярностью сорбент предварительно отмывали дистиллированной водой, высушивали при 105 °С и проверяли на содержание в нем свинца методом рентгенофлюоресцентного анализа.

Таблица 4

Сорбция свинца алюмогелем из растворителей с различной полярностью

Растворитель	Концентрация Pb после сорбции в растворителе, отн. ед.	Содержание свинца в твердой фазе, отн. ед.
Ацетонитрил	Нет	1400
Гексан	7,5	400
Толуол + 0,04 % H_2O	Нет	1000
Толуол осушенный	Нет	6700

Из табл.4 видно, что после сорбции свинца алюмогелем из различных растворителей содержание металла во всех органических системах, кроме гексана, стало ниже предельной концентрации определения для данного метода и, практически, металл полностью сорбируется твердой фазой.