

*М. Ф. Руденко, Р. А. Лиджи-Горяев, М. Ш. Каримов*

## **АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДСОРБЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ТРАНСПОРТНЫХ СУДОВЫХ УСТАНОВКАХ**

При перевозках на речном или морском транспорте различных химически опасных активных веществ, например сжиженного аммиака, метанола, пропана, нефтяных веществ и масел, легковоспламеняющихся жидкостей, проблемы безопасности на воде выдвигаются на первый план, что регламентируется специальными международными документами. Наиболее актуальным в настоящее время остается вопрос об обеспечении безопасности перевозки на судах газа. При возникновении на судах (газовозы, метановозы, химовозы) непредвиденных небольших неисправностей неоценимую роль в обеспечении безопасности могут сыграть адсорбенты углеводородов (активированный уголь, цеолит, силикагель), особенно в нештатных чрезвычайных ситуациях, связанных с ликвидацией утечек перевозимых грузов. Представлен экспериментальный стенд для исследования адсорбционной способности различных адсорбентов, разработанный в Астраханском государственном техническом университете. Стенд позволяет построить изотермы адсорбции, исследовать кинетику адсорбции и десорбции процессов, определить зависимость изменения адсорбционного пространства различных типов адсорбентов от параметров окружающей среды. Получены изотермы адсорбции следующих пар: активированный уголь (марки БАУ и ФАС) и аммиак и метиламин. Обработка экспериментальных данных проведена по экспериментальным уравнениям Дубинина – Радускевича. Получены зависимости изменения адсорбционного пространства активированных углей различного производства при адсорбции паров аммиака и метиламина в логарифмической анаморфозе. Зависимости позволяют рассчитать оптимальную массу активированного угля, необходимую для ликвидации определенного количества соответствующего вредного отравляющего вещества, перевозимого морским транспортом.

**Ключевые слова:** транспортные перевозки, вредные вещества, безопасность, адсорбция, активированный уголь, аммиак, метиламин, ликвидация утечек.

### **Введение**

При перевозках на речном или морском транспорте различных химически опасных активных веществ, например сжиженного аммиака, метанола, пропана, нефтяных веществ и масел, легковоспламеняющихся жидкостей, проблемы безопасности на воде выдвигаются на первый план, что регламентируется специальными международными документами [1–4].

При аварии на судне велика вероятность причинения серьезного ущерба жизни и здоровью людей.

Например, выброс даже сравнительно небольшого объема паров сжиженных нефтяных газов может оказать на членов экипажа сильное удушающее или наркотическое воздействие.

Объемы выбросов вредных веществ в атмосферу постоянно увеличиваются, что ведет к ужесточению требований со стороны контролирующих организаций.

Так, Приложением VI Международной конвенции по предотвращению загрязнения с судов (МАРПОЛ 73/78 – International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, MARPOL 73/78) Международной морской организации (ИМО – International Maritime Organization, ИМО) дополнительно установлены особые районы контроля выбросов серы, такие как Балтийское и Северное моря, пролив Ла-Манш, прибрежные воды США и ряд других, в границах которых намечено в ближайшие годы выбросы серы с судов многократно сократить. Перечень особых районов в ближайшие несколько лет будет существенно расширен.

Конвенция МАРПОЛ устанавливает предельные нормы выброса вредных веществ в результате сжигания топлива в судовых энергоустановках. Происходит постоянное ужесточение требований к морским судам в части выбросов серы, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> и твердых частиц. Хотя нормы ИМО по выбросам серы в особых районах достаточно жесткие, администрации морских портов каждой страны вправе устанавливать в своих портах ещё более жесткие нормы. Так, Европейская комиссия постановила, что с 01.01.2010 г. выброс серы с любого судна при его нахождении в порту Европейского союза не должен превышать 0,1 % (Директива Совета № 99/32/ЕС).

Отметим, что в России право экспортировать сжиженный природный газ получили только несколько крупных компаний: ОАО «Газпром», его дочернее предприятие «Газпром-экспорт», ОАО «Роснефть», ОАО «Ямал СПГ». Однако эти компании сталкиваются с рядом трудностей (несовершенство законодательства, сложности технического характера), что не позволяет им в полной мере осваивать данное направление. Ниже приведена классификация газозовов (рис. 1), задействованных в транспортировке СПГ в России. Однако широкое применение всех типов газозовов и иных судов, осуществляющих перевозку газов и различных химически опасных активных веществ, в настоящее время по различным причинам затруднено.

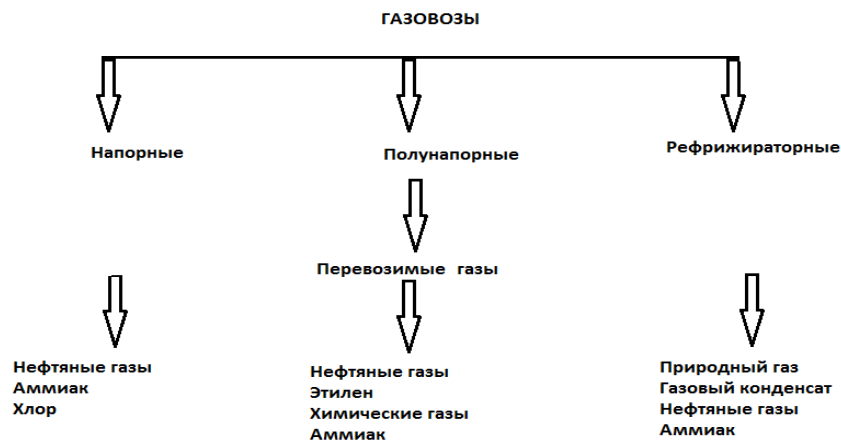


Рис. 1. Классификация газозовов

Учитывая тот факт, что Россия занимает лидирующее место в мире по запасам газа, обеспечение безопасной транспортировки газа, выполнение международных требований, совершенствование законодательства, техническое переоснащение судов и т. п. будут оставаться актуальными.

Отметим, что наиболее актуальным в настоящее время остается вопрос об обеспечении безопасности перевозки на судах газа.

При возникновении непредвиденных небольших неисправностей на судах (газовозы, метановозы, химовозы) неocenимую роль в обеспечении безопасности могут сыграть сорбенты, предназначенные для очистки почв и вод от углеводородных загрязнителей, особенно в нестандартных чрезвычайных ситуациях, связанных с ликвидацией утечек перевозимых грузов.

К твердым адсорбентам углеводородов можно отнести различные типы активированных углей, цеолиты и силикагели [5, 6].

### Экспериментальные исследования

В Астраханском государственном техническом университете разработан экспериментальный стенд для исследования адсорбционной способности различных адсорбентов при их взаимодействии с такими вредными и опасными веществами, как аммиак, метанол, этанол, метиламин, этиламин и др.

Стенд позволяет построить изотерму адсорбции исследуемых рабочих пар адсорбент – адсорбат, исследовать кинетику адсорбции и десорбции процессов, определить зависимость изменения объема адсорбционного пространства различных типов адсорбентов от параметров окружающей среды.

Стенд (рис. 2) состоит из гильзы реактора 1, в которую засыпается сухой адсорбент (например, гранулированный активированный уголь) замеренной массы; насоса 2, вакуумирующей системы; запорных вентилей 3, переключающих узлы стенда; цифровых манометров ДМ5002 4 с блоками питания БП-24; регулирующего вентиля 6; гильзы сжижения или испарения адсорбата 5, охлаждаемой или нагреваемой водой; ресивера 7 для хранения исследуемого адсорбата; термостата 8 для поддержания и контроля температуры водоглицериновой смеси; вольтметра В7-38 9 с комплектом стандартных хромель-копелевых термопар. Термопарами контролируется температура стенок гильзы реактора 1 и гильзы сжижения и испарения 6, а также температура адсорбента и адсорбата внутри них в нескольких сечениях.

Экспериментальный стенд позволяет проводить исследования при температуре от  $-100$  до  $+250$  °С и давлении от  $0,0012$  до  $2$  МПа.

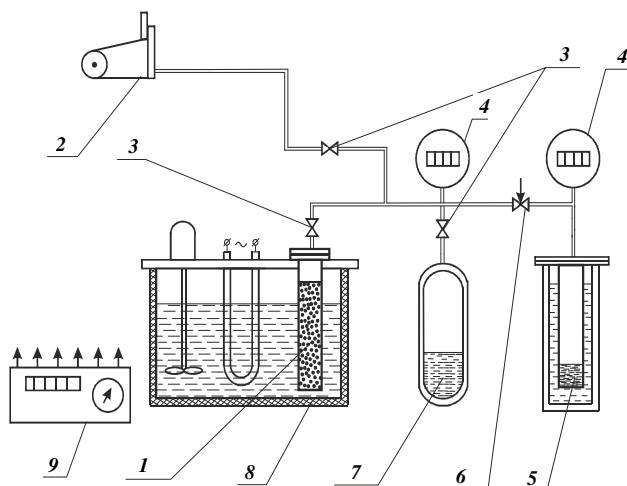


Рис. 2. Экспериментальный стенд для исследования адсорбентов и адсорбатов

Экспериментальный стенд работает следующим образом.

Активированный уголь перед засыпкой просушивают в электропечи. Систему перед началом эксперимента вакуумируют и проверяют давление в ресивере. Взвешивание сухого и насыщенного угля производится на электронных цифровых весах. В ходе нашего эксперимента применялись электронные цифровые весы типа MWP (Laboratory weighing solution<sup>™</sup>) и типа ET (лабораторные электронные) – тензометрические со светодиодным дисплеем. Температура в гильзе реактора поддерживалась в термостате автоматически. Давление в системе устанавливалось охлаждением ресивера или гильзы конденсации или испарения.

На экспериментальном стенде были получены изотермы адсорбции ряда пар, в которых адсорбентом являлся активированный уголь (4 образца) российского и казахстанского производства (марки БАУ и ФАС), а адсорбатами – аммиак и метиламин. Значения замеров насыщения аммиака на четырех образцах активированных углей различных марок приведены на рис. 3. Здесь же приведен экспериментальный график адсорбции аммиака на активированных углях, полученный в [7] (линия 5). Значения насыщения активированных углей аммиаком, полученные нами, удовлетворительно совпадают со значениями, полученными в [7] при аналогичных параметрах, что указывает на правильность выбранной методики эксперимента.

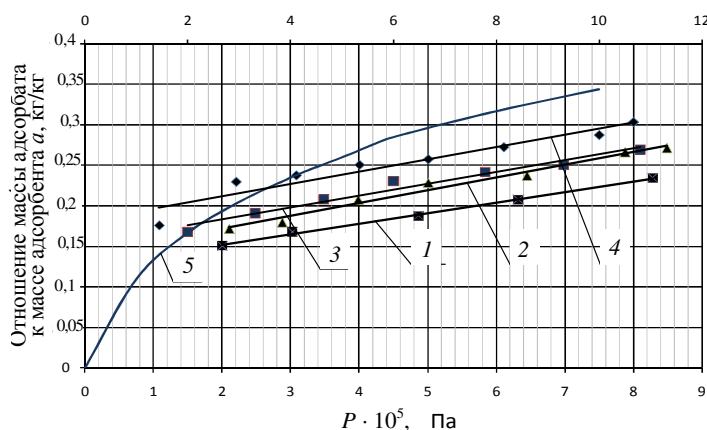


Рис. 3. Графики изотерм адсорбции рабочей пары активированный уголь – аммиак для исследуемых образцов при  $T = 293$  К; 5 – изотерма (по [7])

Для всех активированных углей наблюдается небольшой разброс значений, однако при внимательном наблюдении выявляется закономерность в зависимости от производства и марки угля. Образец № 4 активированного угля обладает лучшими параметрами насыщенности, чем образцы № 1–3, однако все исследуемые образцы имеют хорошие эксплуатационные свойства, что позволяет прогнозировать длительное время их эксплуатации.

### Обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных проводилась по экспериментальным уравнениям Дубинина – Радушкевича [8]:

$$a(P, T) = \rho(T) W_0 \cdot \exp \{-D [T \cdot \ln (P_s/P)]^n\},$$

где  $a(P, T)$  – отношение массы адсорбата (хладагента) к массе адсорбента в активированном угле, кг/кг;  $W_0$  – предельный объем адсорбционного пространства, м<sup>3</sup>/кг;  $\rho(T)$  – плотность адсорбата в жидком состоянии, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура изотермического процесса, К;  $P_s, P$  – давление насыщения и равновесия соответственно, Па;  $D$  – коэффициент, учитывающий энергию адсорбции и зависящий от рабочей пары адсорбент – адсорбат;  $n$  – показатель, характеризующий распределение размерности пор.

Текущий объем адсорбционного пространства адсорбента, м<sup>3</sup>/кг:

$$W'_0 = a(P, T) / \rho(T).$$

На рис. 4 и 5 представлены зависимости изменения адсорбционного пространства активированных углей различного производства при адсорбции паров аммиака и метиламина в логарифмической анаморфозе. Степень разброса усредненных расчетных значений не превышает 16 %.

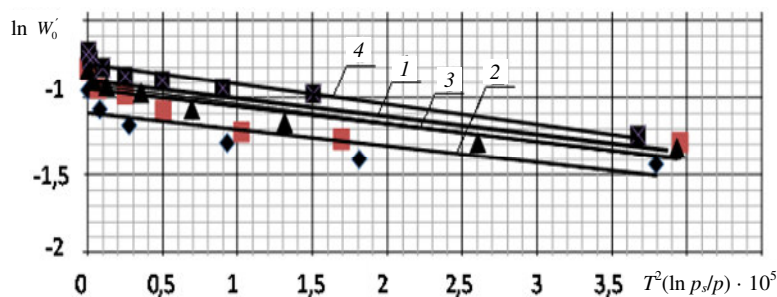


Рис. 4. Зависимости  $\ln W'_0$  от  $T^2(\ln p_s/p)^2$  для рабочей пары активированный уголь – аммиак

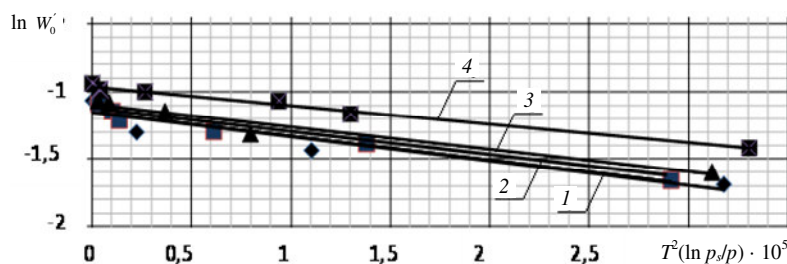


Рис. 5. Зависимости  $\ln W'_0$  от  $T^2(\ln p_s/p)^2$  для рабочей пары активированный уголь – метиламин

В ходе исследований были получены характерные коэффициенты для уравнения Дубинина – Радушкевича для следующих рабочих пар:

- активированный уголь – аммиак:  $W_0^{\text{обр1}} = 385,1 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $W_0^{\text{обр2}} = 446 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $W_0^{\text{обр3}} = 442 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $W_0^{\text{обр4}} = 498 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $D = 12,17 \cdot 10^{-7}$ ;  $n = 2$ ;
- активированный уголь – метиламин:  $W_{0(\text{мет})}^{\text{обр1}} = 332 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $W_{0(\text{мет})}^{\text{обр2}} = 344,6 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $W_{0(\text{мет})}^{\text{обр3}} = 352,4 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $W_{0(\text{мет})}^{\text{обр4}} = 391,6 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>3</sup>;  $D_{(\text{мет})} = 16,58 \cdot 10^{-7}$ ;  $n = 2$ .

### Анализ результатов эксперимента

На поверхности твёрдого тела при прочих равных условиях, как правило, лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость [9]. Адсорбционная способность в ряду аммиак – метиламин должна при этом увеличиваться. Поскольку экспериментальные данные свидетельствуют об обратной зависимости, можно сделать вывод, что определяющую роль играют пространственная структура и пространственная затруднённость молекул, их полярность. Поверхность активированного угля может содержать полярные центры, т. е. основные свойства аммиака и аминов также будут влиять на адсорбцию этих соединений. Уменьшение дипольного момента молекул в ряду аммиак – метиламин (1,47; 1,31 D) свидетельствует об уменьшении их полярности и ослаблении межмолекулярных взаимодействий, а значит, и способности к адсорбции. В отличие от аммиака амины содержат малополярные заместители, что также ухудшает адсорбцию этих соединений. Кроме того, увеличение размеров молекул за счёт увеличения длины углеводородного радикала препятствует их проникновению в узкие поры адсорбента. При этом будет возможна только абсорбция на его поверхности и в макропорах, а капиллярная конденсация в мезопорах и микропорах будет затруднена. Именно поэтому, несмотря на усиление основных свойств в ряду аммиак – метиламин ( $pK_b$  4,75; 3,36), количество адсорбированного соединения уменьшается.

### Заключение

Таким образом, в ходе исследования сорбционной способности активированных углей (4 образца) российского и казахстанского производства (марки БАУ и ФАС) на экспериментальном стенде были получены следующие результаты:

- все исследованные образцы активированного угля имеют хорошие эксплуатационные свойства, что дает основания прогнозировать длительное время их эксплуатации;
- характерные коэффициенты, полученные для структурных уравнений Дубинина – Радускевича, позволяют рассчитать оптимальную массу активированного угля, необходимую для ликвидации определенного количества соответствующего вредного отравляющего вещества, перевозимого морским транспортом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Международная конвенция по охране человеческой жизни на море 1974 года (СОЛАС 74)* // URL: <http://docs.cntd.ru/document/901765675/>.
2. *Международный кодекс морской перевозки опасных грузов (МК МПОГ)* // URL: <http://sea-library.ru/imdg-code/50--international-maritime-dangerous-goods-code.html>.
3. *Международная конвенция по предотвращению загрязнения с судов 1973/78 г. (МАРПОЛ 73/78)* // URL: <http://docs.cntd.ru/document/901764502>.
4. *Соглашение стран СНГ от 23.12.1993 «О межгосударственных перевозках опасных и разрядных грузов»* // URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_6104/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_6104/).
5. *Касьянов Г. И.* Производство активированного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация / Г. И. Касьянов, И. Нематуллаев, И. А. Палагина, С. В. Золотокопова // Изв. вузов. Пищевая технология. 1996. № 5–6. С. 87.
6. *Руденко М. Ф.* Определение физических характеристик активного угля для адсорбционных холодильных машин // М. Ф. Руденко, И. А. Палагина, Ж. А. Анихуви, С. А. Золотокопова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2000. № 8. С. 39–40.
7. *Vasiliev L. L.* Solar/gas sorption heat pumps and refrigerators-nature friendly heat transport systems / L. L. Vasiliev, D. A. Mishkinis, A. A. Antukh, L. L. Vasiliev Jr. // International Journal of Energy Research. 2002. Vol. 26, iss. 9. P. 825–835.
8. *Астахов В. А.* К вопросу расчета адсорбционного равновесия на адсорбентах различной химической природы и структуры / В. А. Астахов, М. М. Дубинин, Л. П. Машарова // Теоретические основы химической технологии. 1972. Т. VI, № 3. С. 373–379.
9. *Рабинович В. А.* Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. Л.: Химия, 1978. 392 с.

Статья поступила в редакцию 10.07.2015

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Руденко Михаил Фёдорович** – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; г-р техн. наук, профессор; зав. кафедрой «Безопасность жизнедеятельности и гидромеханика»; mf.rudenko@mail.ru.

**Лиджи-Горяев Роман Анатольевич** – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; канд. техн. наук, доцент; доцент кафедры «Эксплуатация водного транспорта»; lidgi-goryaev@rambler.ru.

**Каримов Марат Шайдоллаулы** – Россия, 414056, Астрахань; Астраханский государственный технический университет; соискатель кафедры «Безопасность жизнедеятельности и гидромеханика»; rudenko@astu.org.



*M. F. Rudenko, R. A. Ligy-Goryaev, M. Sh. Karimov*

**ANALYSIS OF SORPTION CAPACITY  
OF HYDROCARBON ADSORBENTS  
IN ECOLOGICAL PRODUCTION  
AT TRANSPORT MARINE INSTALLATIONS**

**Abstract.** When shipped by the river or sea transport of various hazardous chemical active substances, such as liquefied ammonia, methanol, propane, oil and oil substances, flammable liquids, water safety issues come to the fore, which are regulated by special international instruments. The most pressing issue today is the question of security of gas transportation on ships. In the event of unforeseen, small faults on ships (liquefied gas carriers, methane carriers, chemical tankers hydrocarbon sorbents (activated carbon, zeolite, silica gel,) play an invaluable role in ensuring safety, especially in emergency cases relating to the liquidation of leakage of the transported goods. An experimental stand for studying the adsorption capacity of different adsorbents is presented; it was designed in the Astrakhan State Technical University. The stand helps design the adsorption isotherms, study kinetics of adsorption and desorption of the processes, determine the dependence of the change in the adsorption area of various types of adsorbents on the environmental parameters. The isotherms of the following pairs are obtained; they are activated carbon (BAC and FAS brands) and ammonia, and methylamine. The processing of experimental data is made by the experimental Dubinin – Radushkevich's equations. The dependences of the change in the adsorption area of activated carbon of different production while adsorbing ammonia and methylamine in logarithmic anamorphosis are determined. The dependences allow to calculate the optimum mass of activated carbon, necessary to eliminate a certain number of the relevant harmful toxic substances transported by sea.

**Key words:** transportation, harmful substances, safety, adsorption, activated carbon, ammonia, methylamine, elimination of leakage.

REFERENCES

1. *Mezhdunarodnaia konvetsiia po okhrane chelovecheskoi zhizni na more 1974 g. (SOLAS 74)* [International Convention on Human Life Safety in the Sea 1974. (SOLAS 74)]. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/901765675/>.
2. *Mezhdunarodnyi kodeks morskoi perevozki opasnykh gruzov (MK MPOG)* [International code of marine transportation of hazardous cargo]. Available at: <http://sea-library.ru/imdg-code/50--international-maritime-dangerous-goods-code.html>.
3. *Mezhdunarodnaia konvetsiia po predotvrashcheniiu zagriazneniia s sudov 1973/78 g. (MARPOL 73/78)* [International Convention on Sea Pollution Prevention 1973/78]. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/901764502>.
4. *Soglashenie stran SNG ot 23.12.1993 «O mezhgosudarstvennykh perevozkakh opasnykh i razriadnykh gruzov»* [Agreement of the countries of CIS dated 23.12.1993 "On interstate transportation of hazardous and labeled cargo"]. Available at: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_6104/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_6104/).
5. Kas'ianov G. I., Nematullaev I., Palagina I. A., Zolotokopova S. V. Proizvodstvo aktivirovannogo uglia iz skorlupy kostochek plodovykh kul'tur i ego regeneratsiia [Production of activated carbon from the shell of fruit pits and its regeneration]. *Izvestiia vuzov. Pishchevaia tekhnologiia*, 1996, no. 5–6, p. 87.

6. Rudenko M. F., Palagina I. A., Anikhuvi Zh. A., Zolotokopova S. A. Opredelenie fizicheskikh kharakteristik aktivnogo uglia dlia adsorbtsionnykh kholodil'nykh mashin [Determination of the physical characteristics of activated carbon for adsorbing refrigerating units]. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, 2000, no. 8, pp. 39–40.
7. Vasiliev L. L., Mishkinis D. A., Antukh A. A., Vasiliev L. L. Jr. Solar/gas sorption heat pumps and refrigerators-nature friendly heat transport systems. *International Journal of Energy Research*, 2002, vol. 26, iss. 9, pp. 825–835.
8. Astakhov V. A., Dubinin M. M., Masharova L. P. K voprosu rascheta adsorbtsionnogo ravnovesiia na adsorbentakh razlichnoi khimicheskoi prirody i struktury [To the question of calculation of adsorbing balance on adsorbents of different chemical origin and structure]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*, 1972, vol. VI, no. 3, pp. 373–379.
9. Rabinovich V. A., Khavin Z. Ia. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief chemical reference]. Leningrad, Khimiia Publ., 1978. 392 p.

The article submitted to the editors 10.07.2015

### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Rudenko Mikhail Fedorovich** – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department "Life Safety and Hydromechanics"; mf.rudenko@mail.ru.

**Ligy-Goryaev Roman Anatolyevich** – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department "Exploitation of Water Transport"; lidgi-goryaev@rambler.ru.

**Karimov Marat Shaydollauly** – Russia, 414056, Astrakhan; Astrakhan State Technical University; Candidate of the Department "Life Safety and Hydromechanics"; rudenko@astu.org.

