

2. Liu X, Wang F, Bai S. Kinetics and equilibrium adsorption study of p-nitrophenol onto activated carbon derived from walnut peel. *Water Sci Technol.* 2015;72(12):2229-35. doi: 10.2166/wst.2015.453. PMID: 26676011.
3. Li, S. (2017). Preparation of Activated Carbon from Herbal Residues and Kinetics of Cephalosporin Antibiotic Adsorption in Wastewater. *Bioresources*, 12(2), 2768-2779. DOI: 10.15376/biores.12.2.2768-2779
4. Moloukhia H, Hegazy WS, Abdel-Galila EA, Mahrous SS (2015) Removal of Eu^{3+} , Ce^{3+} , Sr^{2+} and Cs^+ ions from radioactive waste solutions by modified activated carbon prepared from coconut shells, *J Sci Res Sci*,32; part:1.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ (МИКРОСИЛИКАТ С НАНЕСЕННЫМ ОКСИДОМ НИКЕЛЯ) НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ НЕФТЕШЛАМА (АТАСУ-АЛАШАНЬКОУ)

Ашимханов А.С., Макажанов К.Т.
Карагандинский университет имени Е.А. Букетова

Изучено термическое разложение нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии нанокатализатора – микросиликата в инертной среде азота при совместном использовании методов термогравиметрии и кинетического анализа. Для расчета кинетических параметров термического разложения нефтешлама в присутствии нанокатализатора – микросиликата использован интегральный метод Озава-Флинн-Уолла.

В настоящее время для изучения кинетики термического разложения органических материалов, таких как нефтешлам, широко используется термогравиметрический анализ [1-3]. Из-за сложного состава нефтешлама очень важно получить сведения о кинетике разложения нефтешлама в присутствии различных катализаторов, содержащих оксиды металлов VIII группы периодической системы Д.И.Менделеева. Для определения кинетических параметров термического разложения нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии катализаторов, содержащих оксиды металла никеля, был использован безмодельный метод расчета кинетических параметров Озава-Флинн-Уолла [4, 5] который требует построения кинетических кривых при разных скоростях нагрева.

Органическая масса нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) содержит различные ароматические, гетероциклические соединения. Из-за сложного состава нефтешлама трудно подобрать эффективный и селективный катализатор для переработки нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) основываясь на кинетике разложения органической массы нефтешлама можно подобрать катализатор. При изучении кинетики пиролиза органических веществ широко используется термогравиметрический метод анализа (ТГА) [3].

Цель работы – исследование кинетики термической деструкции нефтешлама в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидов металла никеля, кобальта и железа с применением методов термогравиметрического анализа.

Для исследования термокинетического разложения нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) было использовано сырье, полученное в процессе транспортировки нефти по трубопроводу, предприятию «Казстрансойл» Западно-Казахстанских нефтей Республики Казахстан.

Используемый микросиликат выполняет роль носителя и катализатора – продукт Карагандинского кремниевого завода ТОО «Tau-Ken.temir».

Исходный микросиликат предварительно измельчали, затем с помощью ситового анализа отбирали пробы с размером частиц 0.1 мм. Выщелачивание исходного микросиликата проводили с использованием 20%-ного раствора соляной кислоты с целью удаления щелочных и щелочноземельных металлов.

Катализатор получали методом мокрой пропитки выщелоченного микросиликата 1%-ным раствором солей $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Пропитанный растворами нитрата микросиликат (20 г.) выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 ч, при температуре 80-90, а затем высушивали при температуре 105°C также в течение 2 ч. Далее полученные образцы катализаторов прокачивали в муфельной печи при температуре 650°C в течение 2 ч (нанесенный катализатор).

Термогравиметрическое исследование проводили с помощью дериватографа Labsys Evo TG-DTA/DSC 1600 (фирмы Setaram, Франция) в корундовых тиглях в интервале температур от 30 до 600°C в потоке азота (скорость потока защитного и продувочного газов составляла 30 мл/мин-1 соответственно). Кинетические характеристики определяли на основе ТГ – данных при трех разных скоростях нагрева 10, 20 и 30 град мин-1. Во избежание ошибок обработка результатов измерений выполнена с помощью пакета программ «OriginLab».

Для расчета кинетических параметров нефтешлама с нанесенным никелем безмодельным методом использовали результаты термогравиметрического анализа.

При проведении кинетических расчетов используется два основополагающих подхода: анализ без предположения о кинетической модели (безаприорный) и анализ, основанный на кинетической модели [6].

Интегральные методы (Озава–Флинн–Уолла) используют максимум информации из термических кривых и дают зависимость энергии активации от степени превращения. В способе Озава–Флинн–Уолла для анализа берется набор точек с одинаковой степенью превращения x (отношением заданной площади пика к полной), и на графике Аррениуса получается серия из нескольких прямых, характеризующихся каждая своей энергией активации [6].

Используя интегральный метод, с помощью уравнения кривые зависимости степени конверсии скорости термодеструкции смеси катализатора с

нефтешламом от обратной температуры рассчитали энергию активацию (рис. 1, а, б).

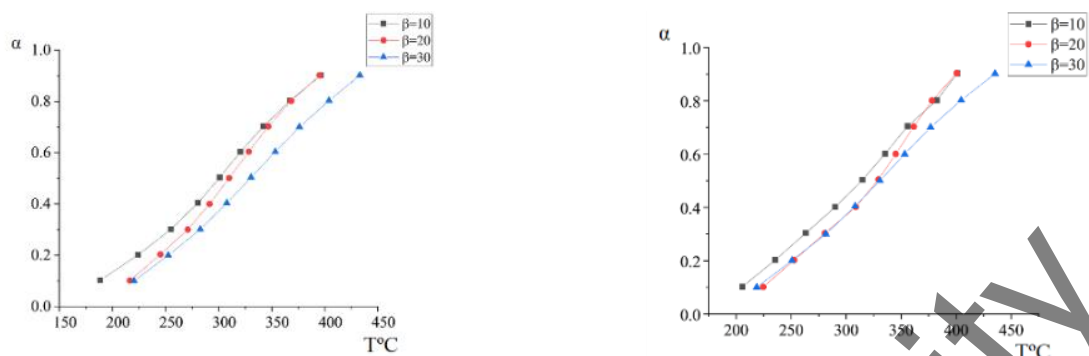


Рис. 1. Кривые зависимости степени конверсии для процесса удаления летучих при различных скоростях нагрева смеси катализатора (а) и (в) с нефтешлам (Атасу-Алашанькоу).

Энергия активации для двух образцов катализатора она возрастает с увеличением конверсии рис.2. Для образца нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) при трех разных скоростях нагрева 5, 10 и 20 град мин E_a находились в диапазоне от 67-99 кДж/моль, образец никель E_a от 80-93 кДж/моль.

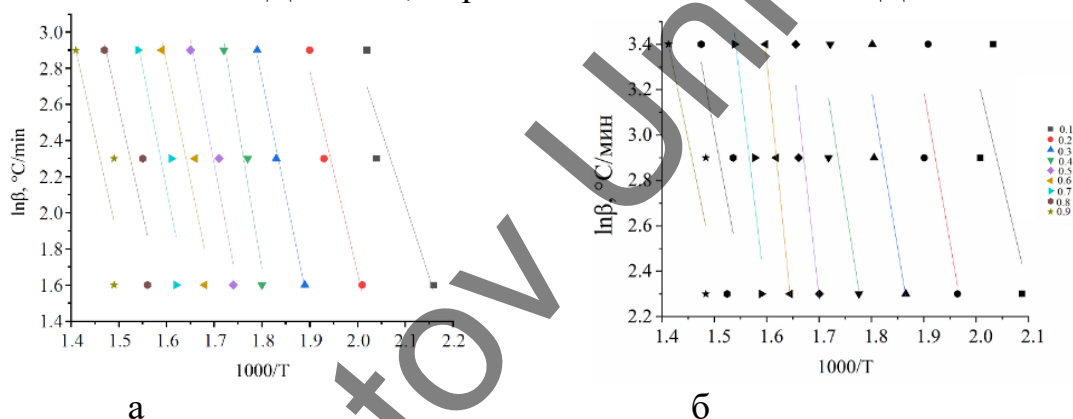


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости нагрева β - 5°C/мин, β - 10°C/мин, β - 20°C/мин образцов нефтешлама (а) - образец смеси (б) – нефтешлам с нанесенным на микросиликат никелем.

Таким образом, полученные кинетические параметры могут использоваться при моделировании процесса термодеструкции нефтешлама (Атасу-Алашанькоу) в присутствии нанесенных катализаторов, которые могут изменять органоминеральную часть нефтешлама (Атасу-Алашанькоу).

Литература

1. Букварева О.Ф., Бухаркина Т.В. // Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 28 с.
2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.

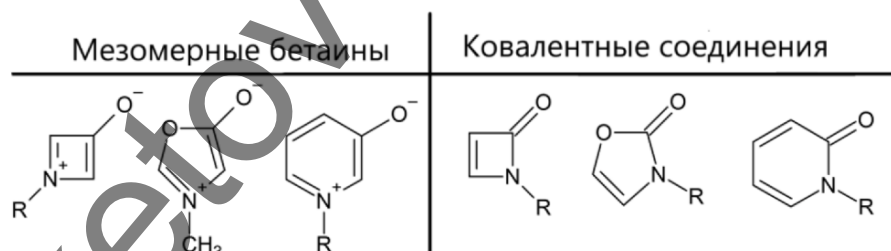
3. Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Пуревсурен Б., Авид Б. // ХТТ. 2021. №1. С. 3. DOI: 10.31857/S0023117721010035 [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, No. 1, p. 1. DOI: 10.3103/S0361521921010031]
4. Flynn J., Wall L. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1966. V. 4. P. 296.
5. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. P. 1881.
6. Д. В. Киселева, Н. О. Садыкова Кинетический анализ термогравиметрических данных ископаемых костных остатков. *Ежегодник-2009, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 157, 2010, с. 336–339*

ЧТО ТАКОЕ МЕЗОИОННОСТЬ И ОТКУДА ОНА БЕРЕТСЯ

Бабаев Е.В.

МГУ им. М. В. Ломоносова

В химии существует громадное количество вполне стабильных сопряженных молекул, структуру которых невозможно выразить без разделения зарядов. (Возьмем для примера молекулы озона, азотной кислоты или изонитрилов.) Такие вещества получили обобщенное название мезомерных бетаинов или мезоионных соединений. Особенно часто мезоионные структуры встречаются в химии гетероциклов (напр., пятичленные сидноны или мюнхноны), представляя собой интересные и перспективные реагенты для последующего синтеза.



Как ни странно, вопрос о природе и критериях мезоионности никогда не ставился. В настоящем докладе мы постараемся сформулировать критерий мезоионности, рассматривая кекулевский и некекулевский характер определенных фрагментов, как бы «вырезанных» из структурной формулы [1].