

На правах рукописи

**САХИБОВ НУРУЛЛО БОБОЕВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ  
МАСЕЛ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ**

**00.02.04 – физическая химия**

***АВТОРЕФЕРАТ***

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**



**Душанбе - 2012**

Работа выполнена в лаборатории «Органического синтеза» Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Исобаев Музафар Джумаевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Усманов Рахматчон**  
кандидат технических наук  
**Мирзоев Сухроб Бегматович**

**Ведущая организация:** Таджикский национальный университет, кафедра физической и коллоидной химии

Защита состоится « 23 » мая 2012 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И.Никитина Академии Наук Республики Таджикистан по адресу:

734063 г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина Академии Наук Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 20 » апреля 2012 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Касымова Г.Ф.**

## 1.ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Нефтепродукты, используемые в качестве смазочного материала, имеют сложную химическую структуру и отличаются высокой устойчивостью к внешним воздействиям. Смазочные масла в процессе длительной эксплуатации под воздействием условий работы претерпевают сильные изменения, включая глубокие химические превращения. Отработанные смазочные масла, попадая в окружающую среду, могут наносить колоссальный урон флоре и фауне.

Таким образом, возникает проблема утилизации отработанных смазочных материалов (ОСМ).

Во многих странах потребность в смазочных материалах удовлетворяется за счёт регенерированных масел. Современные способы регенерации (очистка растворителями, вакуумная перегонка, гидроочистка, контактная очистка адсорбентами и др.) обеспечивают практически полное восстановление физико-химических свойств отработанных масел. В подавляющем большинстве современных схем регенерации отработанных нефтяных масел применяется адсорбционная очистка синтетическими или природными сорбентами. В качестве сорбентов, широкое применение нашли бентониты, палыгорскиты и др. глины.

Таджикистан обладает значительными запасами бентонитовых и палыгорскитовых глин. Разведанные запасы только по одному месторождению Гулизинданского горизонта Топкок составляет более 8 млн.м<sup>3</sup>. В связи с этим, в условиях Таджикистана, актуальным является создание простейшей схемы вторичной переработки ОСМ, включающей стадию адсорбционной очистки местными природными сорбентами.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка технологической схемы регенерации отработанных промышленных масел на основе комплексного изучения физико-химических свойств природных сорбентов Республики Таджикистан.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- проведение комплексного исследования физико-химических свойств бентонитовых и палыгорскитовых глин месторождений Таджикистана применительно к продуктам окисления отработанных промышленных масел;
- разработка технологической схемы регенерации отработанных промышленных масел;
- определение физико-химических свойств регенерированных масел и обоснование технико-экономической целесообразности осуществления процессов;
- исследование возможности утилизации отходов, образующихся в технологическом процессе регенерации отработанных промышленных масел.

**Научная новизна:**

- на основе исследования кинетики адсорбции продуктов окисления отработанных промышленных масел установлена адсорбционная активность природных сорбентов;
- установлено, что максимальное содержание продуктов окисления наблюдается в промышленном масле И-20 при наработке 1000 часов;

- показано, что одним из определяющих факторов активности природных сорбентов в их первоначальном виде является содержание MgO;
- установлено, что солянокислотная и сернокислотная активация не приводят к заметному улучшению адсорбционной активности природных сорбентов, выбранных в качестве объектов исследования.

#### **Практическая значимость работы и реализация её результатов.**

Реализация результатов диссертационной работы позволяет ввести в повторный оборот высококачественные индустриальные масла, с одновременным решением экологических проблем.

Разработанный процесс регенерации отработанных индустриальных масел с вовлечением в качестве сорбента - Топкокский палыгорскит предусматривает утилизацию отработанных сорбентов эколого-безопасными методами при производстве строительных материалов.

#### **На защиту выносятся:**

- результаты физико-химических исследований состава и свойств отработанных индустриальных масел;
- результаты оптимизации технологической схемы регенерации отработанных индустриальных масел с применением термо и кислотно- активированных сорбентов из местных сырьевых ресурсов;
- результаты экспериментальных исследований физико-химических и структурно-сорбционных свойств природных сорбентов;
- результаты влияния природных и кислотно-активированных сорбентов на физико-химические свойства регенерата;
- рекомендации по дальнейшей утилизации отработанного сорбента.

**Достоверность результатов исследований** подтверждена необходимым объёмом экспериментальных данных, полученных в лабораторных и натуральных условиях; идентичностью результатов теоретических и экспериментальных исследований с помощью лабораторного оборудования и расчётных данных, полученных на персональном компьютере.

**Апробация работы.** Основные разделы диссертационной работы прошли апробацию на Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета ТНУ (Душанбе, 2009 г.); Республиканской конференции «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей» (Душанбе, 2010г.); на VI-Международном симпозиуме по фундаментальным проблемам науки» (Россия, г. Челябинск, 2011г.); V-й Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и совершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе, 2011г.).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 11 статей, в том числе 2 в изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации, получено 2 свидетельства о регистрации интеллектуальной собственности.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав и общих выводов, изложена на 111 страницах компьютерной верстки,

содержит 18 таблиц и 14 рисунков. Список литературы включает 135 наименований.

Во введении к диссертации обобщены направления исследований в области адсорбционной очистки нефтяных масел. Сформулированы задачи диссертационной работы.

В первой главе по различным литературным источникам дан критический анализ современного состояния и перспективы развития утилизации отработанных смазочных материалов.

Проведён обзор существующих схем регенерации, включающих стадию адсорбционной очистки, и обоснован выбор сорбента для регенерации отработанных смазочных материалов.

Показана эколого-экономическая целесообразность утилизации вторичных продуктов регенерации отработанных нефтяных масел.

Вторая глава посвящена изучению состава и свойств объектов исследований, описанию современных методов анализа нефтяных масел. Представлены методы исследования и активации сорбентов.

В третьей главе исследованы: кинетика окисления индустриального масла, физико-химические свойства и групповой углеводородный состав индустриального масла в процессе эксплуатации.

В данной главе приводятся результаты исследования физико-химических и гидрофильно-сорбционных свойств природных сорбентов месторождений Таджикистана, применяемых в дальнейшем в качестве сорбентов для очистки отработанных индустриальных масел. Представлены результаты изменения физико-химических и структурно-сорбционных свойств сорбентов в зависимости от применения способов их активации. Высказано мнение по поводу кислотной активации исследуемых сорбентов.

В четвертой главе предложена технологическая схема регенерации отработанных индустриальных масел, одной из стадий которой является адсорбционная очистка. Показаны возможные пути утилизации отработанных сорбентов в процессе регенерации отработанных масел. Выполнено технико-экономическое обоснование проведённых исследований.

## **2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **2.1 Исследование процесса изменения физико-химических свойств индустриальных масел в процессе эксплуатации**

Эксплуатация индустриальных масел сопровождается высокотемпературным окислением. Как результат, у индустриального масла повышается вязкость, коксуемость, содержание смол, появляются асфальтены, низкомолекулярные водорастворимые кислоты, увеличивающие коррозионную активность масел, механические примеси и вода (табл. 1).

Таблица 1

**Изменение физико-химических свойств и группового углеводородного состава масла И-20А в процессе эксплуатации**

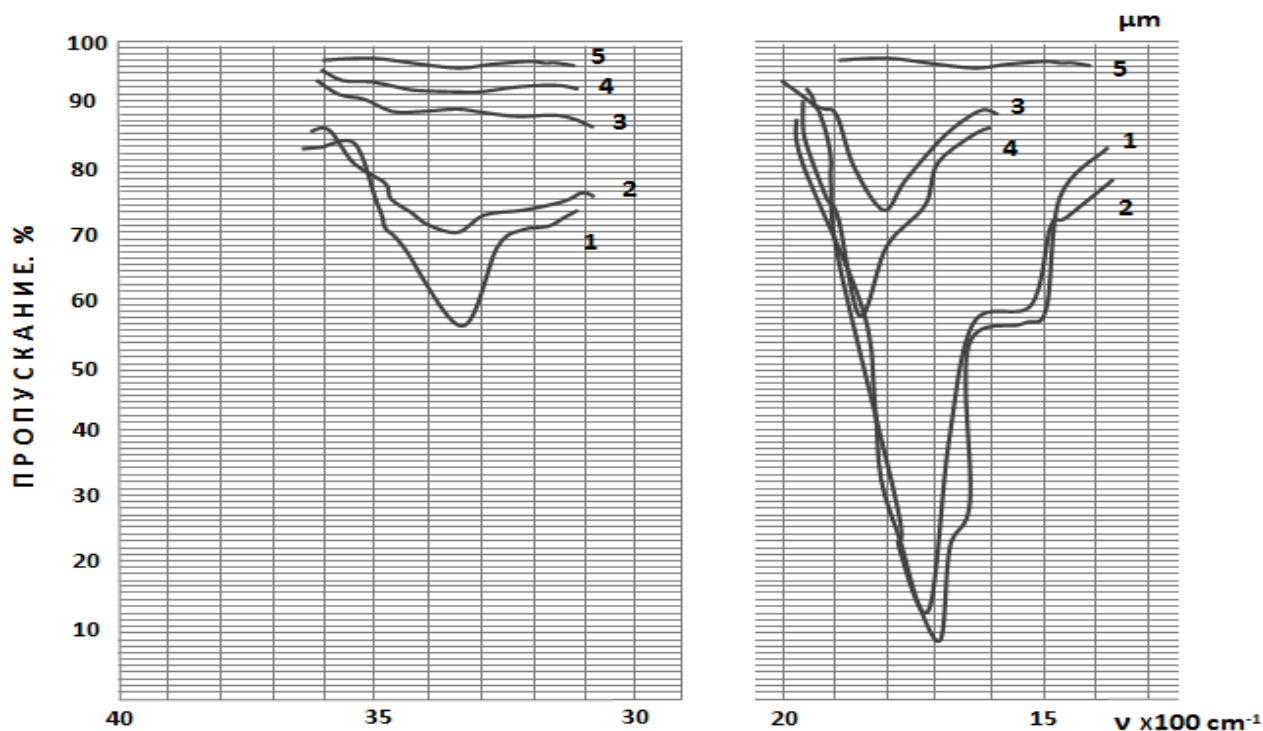
Показатели	Свежее масло И-20А	Отработанное масло И-20А в течение (час)			
		1000	2000	3000	3500
Вязкость при 50 <sup>0</sup> С, мм <sup>2</sup> /с	19,55	19,72	21,10	21,92	22,27
Кислотное число, мг КОН/г	0,04	0,12	0,19	0,26	0,22
Число омыления, мг КОН/г	0,07	0,94	0,47	1,60	1,42
Зольность, % масс.	0,004	0,030	0,060	0,044	0,012
Коксуемость, % масс.	0,10	0,12	0,16	-	-
Содержание асфальтенов, % масс.	отс.	-	0,07	-	-
Водорастворимые кислоты и щелочи	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Групповой углеводородный состав, % масс.:					
-парафино-нафтеновые	60	-	56	-	60
-легкие ароматические	20	-	17	-	20
-средние ароматические	3	-	7	-	4
-промежуточная фракция	16	-	17	-	12
-смолы	1	-	3	-	4

У масел И-20А, помимо кислотного числа и зольности, повышается также число омыления, вследствие увеличения общего количества кислородсодержащих соединений.

По содержанию парафинов, нафтенов и легких ароматических углеводородов групповой углеводородный состав свежих и отработанных масел особо не отличаются. У отработанных масел наблюдается некоторое увеличение содержания средних ароматических углеводородов (структуры с числом колец 2-3) и смол.

В процессе работы масла И-20А наблюдается интенсивное накопление растворимых в нем продуктов окисления. В первые 1000 часов работы, в маслах появляются карбонилсодержащие продукты окисления (рис. 1), которые в дальнейшем увеличиваются (2500 часов работы).

При эксплуатации масел 3000 часов, процесс окисления сдвигается в сторону образования карбоксилсодержащих продуктов окисления (область поглощения 1740 см<sup>-1</sup>).



**Рис. 1. ИК-спектры индустриального масла И-20А**

1-1000 часов работы; 2-2500 часов работы;

3-3000 часов работы; 4-3500 часов работы; 5- свежее масло

Максимальное содержание продуктов окисления наблюдается в масле при наработке 1000 часов: гидроксильная группа соответствует области поглощения  $3350 \text{ см}^{-1}$ . Широкая полоса поглощения в этой области характерна для гидроксильных групп с различной степенью ассоциации. Дальнейшее увеличение времени эксплуатации, вероятно, приводит к полимеризации значительной части кислородсодержащих соединений. Это особенно характерно для образца масла со сроком эксплуатации 3000 часов.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения соответствующей колебаниям гидроксильных групп можно связать с высокотемпературным отщеплением воды и образованием непредельных соединений. Этот процесс отражается также в смещении максимума поглощения карбонильных групп до  $1825 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное сопряжением электронов карбонильной группы с электронами кратной связи.

Данные ИК-спектра свидетельствуют, что процесс деструкции индустриального масла состоит из 2-х стадий. На первой стадии до 1000 час. наблюдается преимущественно окисление, насыщенное образованием кислотных и спиртовых фракций. На следующей стадии эксплуатации масел свыше 1000 час., преобладают процессы внутримолекулярной дегидратации и образование непредельных структур.

Результаты проведенных исследований показывают, что образование продуктов окисления в индустриальном масле И-20А, определяющие его старение, зависит от сроков и режимов эксплуатации. При этом групповой углеводородный состав масла значительных изменений не претерпевает.

Дальнейшее старение масла происходит в основном за счёт процессов накопления продуктов окисления, с образованием нерастворимых соединений.

## 2.2 Исследование физико-химических и сорбционных свойств природных сорбентов

Так как индустриальные масла общего назначения работают в сравнительно мягких условиях и поэтому содержат меньшее количество продуктов старения, они легче поддаются регенерации (по сравнению, например: с моторными маслами). В этом случае, удобно применять адсорбционную очистку – процесс достаточно простой в аппаратном оформлении, а в качестве адсорбентов применять природные сорбенты.

В работе, в качестве сорбентов, были исследованы Топкокский палыгорскит и бентонитовые глины месторождений Истинтаун и Султанабад.

Исследование структурно-сорбционных свойств изучаемых образцов глин показало их близость к ранее известным и традиционно применяемым в технологических процессах очистки масел природным сорбентам (табл. 2,3).

По насыпной и кажущейся плотности Топкокский палыгорскит занимает промежуточное место между Зикеевской опокой и Черкасским монтмориллонитом, активированным 10%-й серной кислотой. Довольно развитая поверхность по азоту обнаружена в Топкокском палыгорските в природном виде ( $122 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а по радиусу пор данные природные сорбенты близки к Асканиту ( $40\text{-}60 \text{ \AA}$ ), и уступают лишь силикагелю ( $80\text{-}100 \text{ \AA}$ ).

Таблица 2

Химический состав природных сорбентов

Сорбент место-рождения	Компоненты, % масс.										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п
Истинтаун	50,0	0,88	16,81	5,32	0,29	0,06	3,03	2,54	1,62	2,01	17,1
Султанабад	25,3	0,32	9,01	2,37	0,32	0,02	1,82	22,90	0,15	1,35	29,7
Топкок	55,6	0,80	13,87	4,66	0,58	0,02	5,10	2,27	1,12	2,65	7,56
Зикеевская опока	76,0	-	5,70	2,50	<0,1	0,02	0,90	1,60	-	0,55	4,64
Черкасский монтмориллонит	54,1	-	16,35	6,56	<0,1	0,06	1,89	1,68	0,22	0,02	6,59
Асканит	60,3	-	22,21	2,84	<0,1	0,02	1,72	4,84	-	0,45	-

Диапазон термической работоспособности минерала определяли термографическим анализом.

Термовакuumная обработка действует на сорбент двояким образом: повышение температуры вакуумирования приводит к удалению остаточных



прочны связанных молекул воды и к увеличению, таким образом, количества высокоэнергетических адсорбционных центров; с другой стороны: повышение температуры приводит к уплотнению вторичной пористой структуры минерала.

Таблица 3

**Структурно-сорбционные характеристики сорбентов**

Сорбент	Плотность, г/см <sup>3</sup>			Поверхность по азоту, м <sup>2</sup> /г	Радиус пор, Å
	насыпная	кажущаяся	истинная		
Топкок	0,701	1,102	1,745	122	40-60
Истинтаун	1,054	1,786	2,744	62	13-17
Султанабад	1,068	1,752	2,822	65	13-17
Зикеевская опока	0,620	1,365	2,210	90	62
Черкасский монтмориллонит	1,034	1,820	2,700	60	15-17
Асканит	0,880	1,084	1,841	-	40-70
Силикагель АСКГ	0,437	0,699	2,040	300	80-100

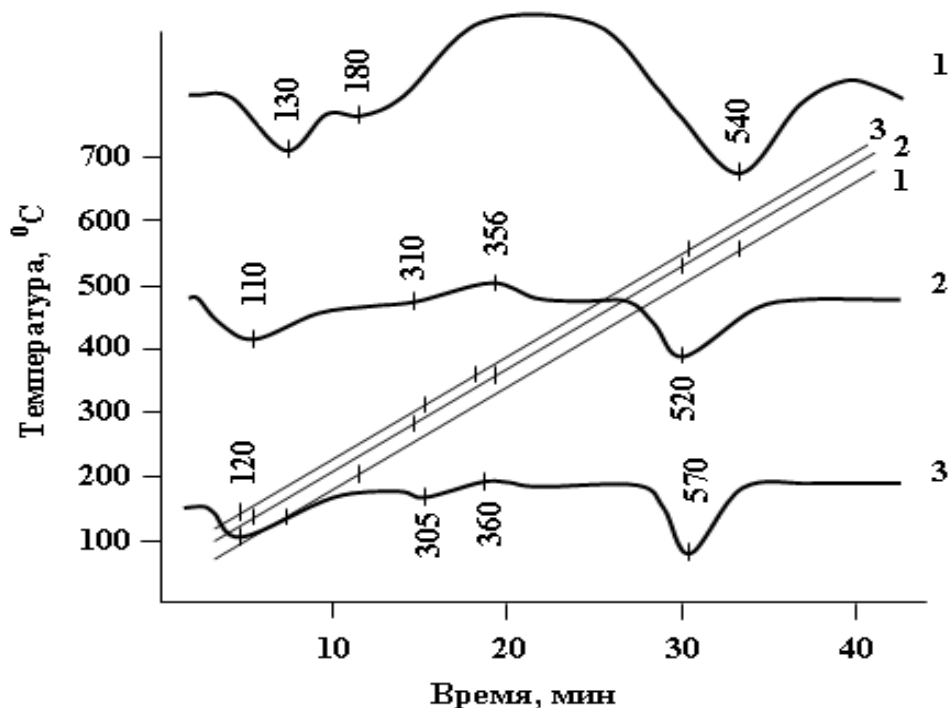
Известно, что внутренняя поверхность минерала недоступна для молекул неполярных углеводородов, поэтому адсорбция углеводородов происходит только во вторичном пористом пространстве. Падение удельной поверхности сорбента по бензолу при повышении температуры вакуумирования показывает, что в этом случае второй фактор является преобладающим.

Исходя из этих соображений, исследуемые глинистые минералы подвергались термовакуумной активации, термограммы которых приведены на рис. 2.

Видно, что общий вид термограмм, присущий бентонитовым глинам, сохраняется и для бентонитовых глин месторождений Истинтаун и Султанабад.

Немного по характеру изменения кривой термограммы отличается Топкокский палыгорскит. Эндозэффект при температурах 110 – 180<sup>0</sup>С соответствует потере адсорбированной воды, эндозэффект в области 520 – 570<sup>0</sup>С связан с потерей ОН – группы решётки минерала, т.е. удалением кристаллогидратной влаги. Последний факт явился определяющим в выборе режима сушки сорбента перед очисткой масла. Данные коррелируют с ранее проведёнными исследованиями и дают основание принять температуру сушки не более 200<sup>0</sup>С.

Полное удаление адсорбированной воды приводит к ухудшению результатов адсорбционной очистки. При этом, рекомендуемая влажность сорбентов колеблется от 1 до 12% масс, независимо от их природы.



**Рис. 2. Термограмма природных сорбентов**

- 1 – Топковский палыгорскит;
- 2 – Бентонит месторождения Истинтаун;
- 3 – Бентонит месторождения Султанабад

Потеря кристаллогидратной влаги в интервале температур 490÷570<sup>0</sup>С сопровождается разрушением структуры минерала, что говорит о невозможности термической регенерации отработанного сорбента. Дальнейшее повышение температуры приводит к спеканию образцов глин.

Для оценки активности сорбентов проводили опыты по кинетике адсорбции: сравнивали скорость срабатывания адсорбционной ёмкости Топковского палыгорскита, бентонитовых глин месторождений Истинтаун и Султанабад в статических условиях.

Полученные кинетические кривые адсорбции продуктов старения масла представлены на рис. 3.

Они представляют собой изменение степени срабатывания во времени:

$$\gamma = \frac{D}{D_0} \quad (1)$$

**D** - текущее значение оптической плотности, **D<sub>0</sub>** - равновесное значение оптической плотности.

У сорбентов Султанабад и Истинтаун в естественном виде наблюдается наибольшая скорость отработки адсорбционной ёмкости. Из ряда исследуемых природных сорбентов, наилучшие показатели имеет Топковский палыгорскит. Данный сорбент по адсорбционным свойствам идентичен силикагелю и уступает лишь асканиту.

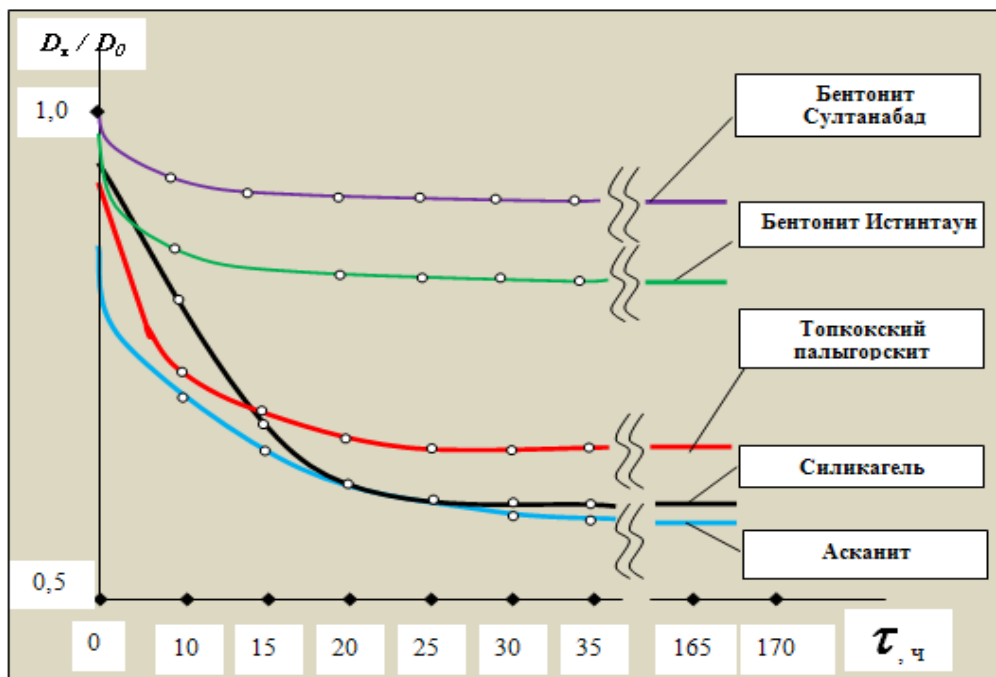


Рис.3. Изотермы адсорбции продуктов окисления отработанных промышленных масел природными сорбентами в статических условиях

По характеру изменения кривых адсорбций видно, что условия равновесия для всех исследуемых сорбентов наступает после 25 часов контактирования с углеводородом. Очевидно, за этот отрезок времени на поверхности пор адсорбентов адсорбируется определённое количество продуктов окисления, блокируя адсорбционные центры, последние препятствуют дальнейшему протеканию адсорбционных процессов.

Исследование сорбентов в динамических условиях проводили методом перколяции. Метод перколяции позволяет наиболее объективно и полно оценить возможности сорбента и выявлять наиболее эффективные из них.

Для построения выходных кривых измеряли оптическую плотность  $D$  и объёмную скорость прохождения масла через слой сорбента  $v$ . Время работы слоя сорбента (ч) рассчитывали по формуле:

$$\tau = m_n / (60 \rho_m v) \quad (2)$$

где  $m_n$  - масса масла, прошедшего через слой сорбента, г;  $\rho_m$  - плотность очищаемого масла, см<sup>3</sup>/г;  $v$  - объёмная скорость, см<sup>3</sup>/мин.

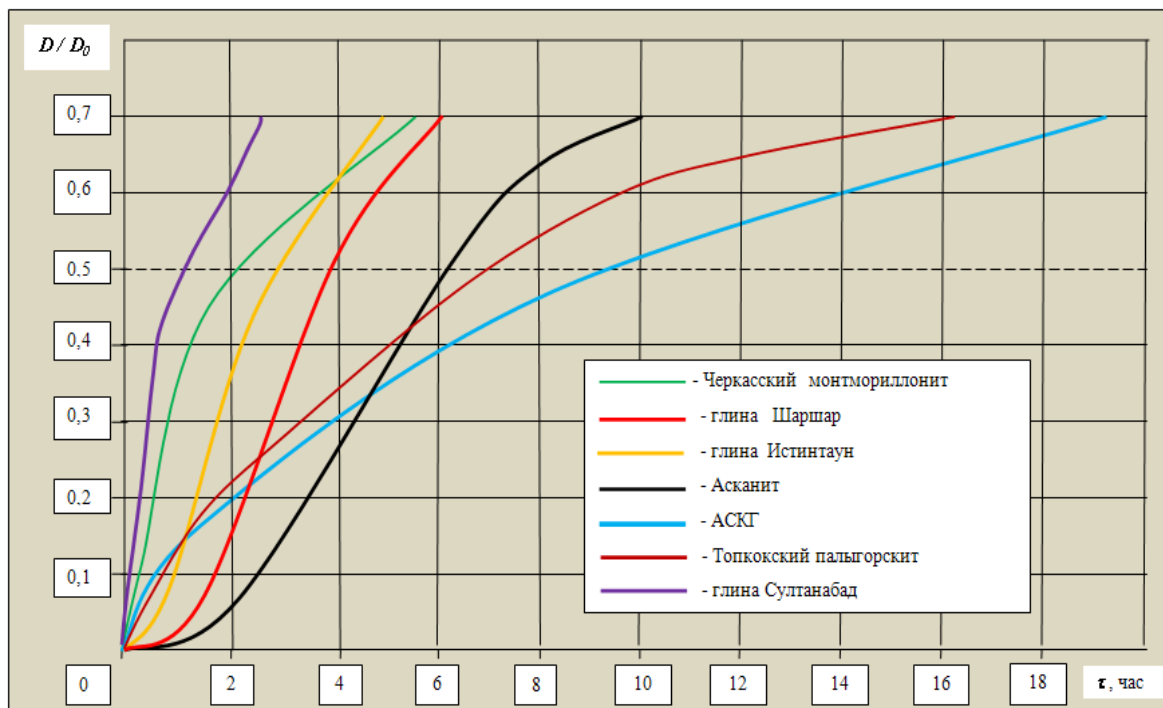
Одним из важных показателей, характеризующих динамическую активность сорбента, является “съём” очищенного масла -  $a$ , который количественно характеризует возможность получения масла заданного качества с 1г сорбента:

$$a = 60 \rho_m v \tau^1 / m_c \quad (3)$$

где  $\tau^1$  - продолжительность работы сорбента, с получением масла требуемого качества, ч;  $m_c$  - масса сорбента, г.

Однако, ввиду значительной длительности эксперимента, определение “съёма”, при полной срабатываемости сорбента ( $D/D_0 = 1$ ) нецелесообразно. Исходя из этого, были построены выходные кривые адсорбции применительно к

значению ( $D/D_0 = 0.5$ ), характеризующему срабатываемость сорбента на 0,5 ёмкости.



**Рис.4. Изотермы адсорбции продуктов окисления отработанных промышленных масел природными сорбентами в динамических условиях**

Выходные кривые адсорбции компонентов нефтяного масла имеют вид, характерный для большинства бентонитов в естественном состоянии (рис. 4). Как видно, Топкокский палыгорскит по своей адсорбционной способности превосходит бентониты месторождений Истинтаун и Султанабад, а также ранее известный Асканит, немного уступая силикагелю (АСКГ).

Установлено, что кинетические кривые адсорбции изменяются по экспоненте и подчинены следующей закономерности:

$$dD = -D\beta d\tau, \quad (4)$$

где  $D$  – оптическая плотность масла,  $\beta$  – коэффициент, учитывающий постоянные параметры процесса адсорбции, час<sup>-1</sup>,  $\tau$  – время срабатывания сорбента, час.

Интегрируя обе части уравнения, получаем следующую зависимость:

$$D = D_0 e^{-\beta\tau}, \quad (5)$$

Полученное уравнение позволяет прогнозировать кинетику срабатывания сорбента во времени, что исключает проведение длительных экспериментов.

Наилучший показатель съёма масла отмечен на образцах АСКГ (табл.4).

Среди природных сорбентов лучшие показатели имеет Топкокский палыгорскит. Данная глина по этому показателю превосходит Асканит и немного уступает АСКГ. Из-за высокой пористости и меньшей плотности, расход данного сорбента для получения масла требуемого качества по оптической плотности составляет всего 62%. Напротив, худшие результаты показателей съёма

очищенного масла и расхода сорбента выявлены для бентонитовых глин месторождений Истинтаун и Султанабад.

**Таблица 4**

**Свойства природных сорбентов**

Показатели	АСКГ	Черкасский монтмориллон.	Асканит	Топкок	Истинтаун	Султанабад
<b>Съём очищенного масла, г/г</b>						
<b>а</b>	2,88	0,14	1,53	1,76	0,12	0,08
<b>а<sub>0,5</sub></b>	4,21	0,30	3,70	3,88	0,28	0,18
<b>В см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup></b>						
<b>а</b>	2,34	0,08	1,25	1,48	0,05	0,03
<b>а<sub>0,5</sub></b>	3,52	0,31	3,00	3,33	0,21	0,10
<b>Расход сорбента, %</b>	<b>45</b>	<b>211</b>	<b>84</b>	<b>62</b>	<b>225</b>	<b>232</b>

В системе, когда в качестве адсорбента окисленных компонентов отработанного индустриального масла использован палыгорскит, имеет место взаимодействие полярного сорбента и неполярной среды – индустриального масла. Для большего понимания сути процесса адсорбции были проведены эксперименты с активированным углем в качестве адсорбента. Данный адсорбент получен путем анаэробного удаления летучих примесей из состава углей месторождения Зидды (Таджикистан). Удаление летучих компонентов проведено в интервале температур 100<sup>0</sup> – 600<sup>0</sup> С. В качестве летучих компонентов выявлены – вода, горючие газы, смолистые вещества. Сумма массовой доли летучих веществ составляла до 30% масс. угля. Как показали эксперименты по определению интегральной теплоты смачивания, активированные угли имеют высокую поверхностную активность. При этом теплота смачивания активированных углей составляет 24,7 кал/г, что превышает максимальную Q, выявленную для Топкокского палыгорскита (23,1 кал/г образец №982). Полученные данные свидетельствуют о потенциальной активности углей для процесса сорбции индустриального масла. Это можно наблюдать по быстрому набуханию плотной массы угля и увеличению веса активированного угля.

Таким образом, избирательного поглощения отдельных компонентов отработанного индустриального масла, как в случае с минеральной глиной, не наблюдается. Сравнивая данные, полученные для палыгорскита и активированного угля можно заключить, что только полярные сорбенты способны поглощать на своей поверхности продукты окисления масла.

В связи с этим, использование полученного активированного угля открывает широкие возможности по очистке вод от нефтяных (масляных) загрязнителей и решению ряда экологических проблем.

### 2.3 Влияние кислотной активации на сорбционные свойства природных сорбентов

С целью более детального выяснения вопроса о влиянии различных кислот на активность природных сорбентов, проводилась активация глин в одних и тех же условиях серной и соляной кислот. Одновременно с этим устанавливалось влияние расхода и концентрации кислоты, температуры активации.

Полученные результаты приведены в табл. 5-7. Как и следовало ожидать, солянокислотная и серно-кислотная активация приводит почти к идентичным результатам. Кислотная активация приводит к некоторому изменению химического состава и структурно-сорбционных свойств глин. Активация, изучаемых образцов глин серной и соляной кислотами, ведет к некоторому повышению адсорбционной активности.

Таблица 5

Структурно-сорбционные характеристики сорбентов

Сорбент		Плотность, г/см <sup>3</sup>			Поверхность по азоту, м <sup>2</sup> /г	Радиус пор, Å	
		насыпная	кажущаяся	истинная			
1		2	3	4	5	6	
<i>Топкокский палыгорскит</i>							
неактивированный		0,701	1,102	1,745	122	40-60	
Активированный	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 %	0,685	1,056	1,722	182	20-30
		10 %	0,652	0,988	1,705	228	20-50
		20 %	0,622	0,912	1,684	186	20-80
	HCl	5 %	0,672	1,033	1,712	196	20-30
		10 %	0,641	1,005	1,694	246	20-60
		20 %	0,609	0,945	1,680	187	20-80
<i>Бентонит Истинтаун</i>							
неактивированный		1,054	1,786	2,744	62	13-17	
Активированный	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 %	1,023	1,356	2,248	112	20-30
		10 %	0,904	1,207	1,841	186	20-50
		20 %	0,854	1,188	1,522	141	20-50
	HCl	5 %	0,992	1,265	2,198	125	20-30
		10 %	0,812	1,089	1,694	209	20-50
		20 %	0,824	0,944	1,510	154	20-60
<i>Бентонит Султанабад</i>							
неактивированный		1,068	1,752	2,822	65	13-17	
Активированный	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 %	1,027	1,395	2,262	114	20-30
		10 %	0,911	1,228	1,898	177	20-50
		20 %	0,870	1,197	1,550	152	20-50
	HCl	5 %	0,996	1,271	2,206	125	20-30
		10 %	0,819	1,111	1,728	222	20-50
		20 %	0,831	0,982	1,544	151	20-60

Таблица 6

**Химический состав сорбентов Топкок в зависимости от концентрации активизирующей кислоты**

Образцы сорбентов	Компоненты, % масс.										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п
<b>Исходный*</b>	55,68	0,80	13,87	4,66	0,58	0,02	5,10	2,27	1,12	2,65	7,56
<b>Активированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>											
<b>10%</b>	65,86	0,72	8,42	2,56	0,14	-	1,32	0,66	0,57	0,95	5,20
<b>Активированный HCl</b>											
<b>10%</b>	66,72	0,70	8,35	2,42	0,10	-	1,26	0,56	0,52	0,92	5,42

\*Здесь и далее в таблицах под термин «исходный» подразумевается средняя проба образцов глин до активации

Таблица 7

**Химический состав сорбентов Истинтаун в зависимости от концентрации активизирующей кислоты**

Образцы сорбентов	Компоненты, % масс.										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п
<b>Исходный</b>	47,3	0,60	16,21	4,46	0,68	0,06	3,74	5,22	1,25	1,65	10,2
<b>Активированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>											
<b>10%</b>	60,5	0,58	9,42	2,35	0,30	-	1,05	1,26	0,34	0,45	8,72
<b>Активированный HCl</b>											
<b>10%</b>	61,66	0,55	9,14	2,24	0,25	-	0,98	1,08	0,32	0,41	8,56

Лучшие результаты получены при активации глин соляной кислотой. Проведенные исследования показали, что при всех заданных значениях концентраций кислоты, продолжительность активации (от 2-х до 6-ти часов) на свойства изученных глин существенно не влияет.

Наименьший расход сорбента при перколяционной очистке отработавшего масла получили на активированном (10% HCl) в течение 4-х часов сорбенте – образцов глин месторождений Истинтаун и Султанабад, что в среднем составляло 135%. Улучшается и «съём» масла по сравнению с неактивированными глинами (табл.8). Кислотная активация на структурно-сорбционные свойства Топкокского палыгорскита существенно не влияет. Лучшие результаты получены для образцов активированных кислотами 10%-ной концентрации. Показатель съёма очищенного масла после кислотной активации палыгорскита улучшается всего лишь на 8-10 %. Однако, невзирая на факт заметного улучшения структурно-сорбционных свойств бентонитовых глин месторождений Истинтаун

и Султанабад, Топкокский палыгорскит проявляет лучшие сорбционные свойства в исходном виде, что определяет дальнейшее его использование в качестве сорбента для регенерации отработанных промышленных масел.

С увеличением концентрации кислоты наблюдается максимальный рост адсорбционной активности в отношении компонентов масла. Использование кислоты в концентрации 20% ведет к некоторому уменьшению удельной поверхности во всех образцах (табл. 8).

**Таблица 8**

**Влияние кислотной активации на структурно – сорбционные свойства сорбентов различных месторождений**

Показатели	Истинтаун		Султанабад		Топкок	
	до активации	после активации	до активации	после активации	до активации	после активации
Съем очищенного масла, г/г						
а	0,12	0,16	0,08	0,12	1,76	1,93
а 0,5	0,28	0,39	0,18	0,32	3,88	4,07
В см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> :						
а	0,05	0,09	0,03	0,05	1,48	1,65
а 0,5	0,21	0,29	0,10	0,21	3,33	3,52
Расход сорбента, %	225	158	232	170	62	56

Это, очевидно, происходит вследствие чрезмерного разрушения структуры минерала. Также, во всех образцах после кислотной активации отмечено стабильное снижение концентрации MgO и заметное повышение соотношения SiO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющее важное значение для сорбционных характеристик адсорбентов.

Анализ результатов измерения теплоты смачивания образцов показал, что кислотная активация исследуемых бентонитов и Топкокского палыгорскита во всех случаях приводит к уменьшению этого показателя, а следовательно, к снижению количества связанной воды (табл. 9).

**Таблица 9**

**Теплоты смачивания сорбентов**

Наименование сорбентов	Q сорбентов в исходном виде*, кал/г	Q кислотно-активированных сорбентов, кал/г	Условия активирования
Топкокский палыгорскит	21,1	18,2 17,8	10%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%-ная HCl
Бентонитовые глины:			все
-Истинтаун	15,2	12,7	10%-ная HCl
-Султанабад	16,9	14,1	

\*Средняя проба природных сорбентов



Под действием кислоты происходит, по-видимому, не только изменение молекулярной природы поверхности образцов, но и увеличение размеров частиц глин. Отмеченное можно связать с уменьшением удельной поверхности, как следствие снижения теплоты смачивания.

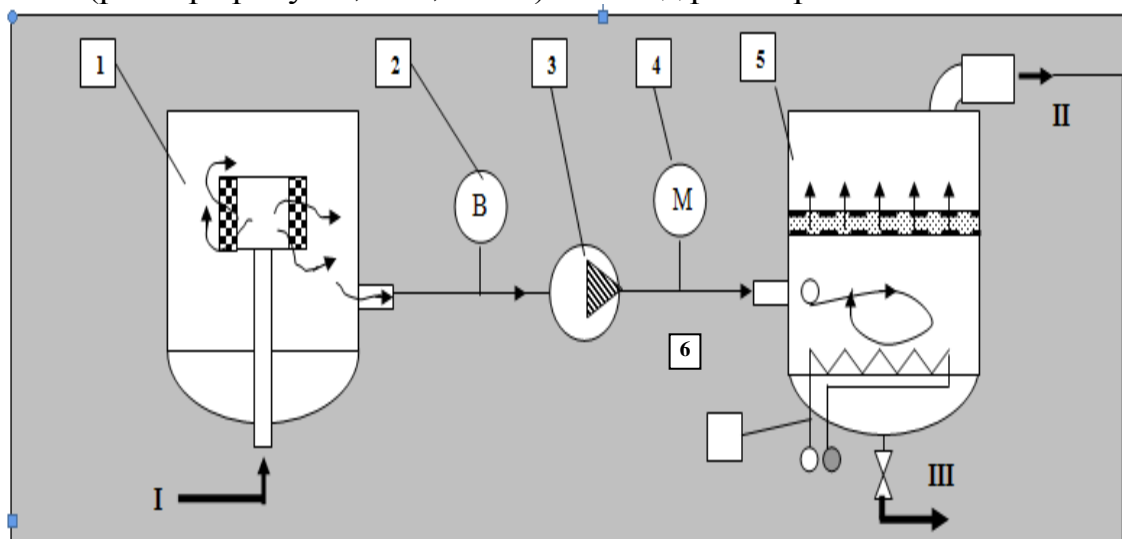
В целом, обработка сорбента кислотой не дает значительного увеличения адсорбционной активности, оправдывающего практическое применение кислотной активации.

Таким образом, установлено, что палыгорскитовые глины месторождения Топкок можно применить для очистки и переработки отработанных нефтяных масел после термической активации. Кислотная активация указанных сорбентов не приводит к заметному улучшению его адсорбционных свойств. Бентонитовые глины, как месторождения Истинтаун, так и Султанабад в исходном виде проявляют слабые адсорбционные свойства по отношению к продуктам окисления отработанных промышленных масел.

#### 2.4 Технологическая схема регенерации отработанных промышленных масел

На основе данных, полученных в результате исследования сорбентов в статических и динамических условиях, разработана технологическая схема регенерации отработанного промышленного масла.

В выбранной схеме (рис. 5) отсутствуют сложные в аппаратном оформлении стадии переработки (гидроочистка, вакуумная перегонка, кислотная очистка и т.д.). Данная схема предусматривает предварительный нагрев (до 75-80<sup>0</sup>С) отработанного масла, с целью уменьшения вязкости, и фильтрацию на фильтре грубой очистки (поз.1). Затем масло проходит под давлением, создаваемым насосом (поз.3) в установку тонкой очистки (поз. 5), где установлена съёмная кассета с фильтроэлементом из бельтинга. Фильтроэлемент заправлен сорбентом (размер гранул 0,1 - 0,25 мм). Выход регенерата составляет более 80%.



**Рис.5. Принципиальная схема регенерационной установки**  
 1-фильтр предварительной очистки; 2-вакуумметр; 3-насос;  
 4-манометр; 5-адсорбер; 6-нагревательное устройство  
 I-загрязненное масло; II-регенерированное масло; III-шлам

Достоинством схемы является то, что можно контролировать качество регенерата в процессе работы установки. В случае необходимости, то есть при ухудшении выходных параметров регенерата, регенерацию отработанного масла можно производить многократно, заменив в кассете фильтроэлемента отработанный сорбент на свежий.

Свойства регенерированного по этой схеме, а так же базового масла И-20А представлены в табл. 10.

**Таблица 10**

**Изменение физико-химических свойств и группового углеводородного состава масел И-20А в процессе регенерации**

Показатели	Свежее	Отрабо- тавшее	Регенерированное	
			сорбентом Топкок	Зикеевской опокой
Вязкость при 50 <sup>0</sup> С, мм <sup>2</sup> /с	19,50	22,18	20,6	21,1
Кислотное число, мг КОН/г	0,04	0,20	0,04	0,05
Зольность, % масс.	0,004	0,011	0,003	0,003
Коксуемость, %	0,10	-	0,06	0,10
Водорастворимые кислоты и щелочи	отс.	отс.	отс.	отс.
Групповой углеводородный состав, % масс.:				
- парафино-нафтеновые	60	60	60	60
-легкие ароматические	20	20	25	26
-средние ароматические	3	4	10	9
-промежуточная фракция	16	12	4	3
-смолы	1	4	1	1

Как видно, в процессе эксплуатации групповой углеводородный состав особых изменений не претерпевает. Различие в групповом составе заключается лишь в содержании промежуточной фракции, которая в основном удаляется при адсорбционной очистке.

Таким образом, установлена возможность использования природных сорбентов – палыгорскитовых глин месторождения Топкок в технологической схеме регенерации отработанных промышленных масел. При этом получен регенерат, вполне удовлетворяющий требованиям к свежим маслам типа И-20А.

С целью утилизации отработанного сорбента, в настоящей работе проводились опыты по получению аглопорита методом агломерации. Сущность метода агломерации заключается в том, что через слой зажженной шихты просасывают газы. Данный метод широко применяется для получения щебёночного и гравиеподобного аглопорита.

В связи с тем, что отработанный сорбент после процесса регенерации отработанного промышленного масла уже имеет в своем составе адсорбированную часть масла, очевидно, что в стадии сжигания шихты нет необходимости дополнительно использовать топливо, что предусматривается традиционными технологиями.

По физико-техническим свойствам аглопоритовый щебень, полученный на топкокском палыгорските, идентичен промышленному аглопориту (табл. 11).

**Таблица 11**

**Физико-технические свойства аглопоритов**

Показатели	Аглопорит	
	на Топкокском палыгорските	Эталонный
Прочность при сдавливании в цилиндре, кг/см <sup>3</sup> по ТУ 02-59 по ГОСТ 9758-61	44 12,5	46 13,4
Объемный насыпной вес фракции 5-20 мм, кг/м <sup>3</sup>	530	520
Объем межзерновых пустот, %	56,8	57,2
Водопоглощение за 72 часа, % по объему	26,2	27,9
Потери при прокаливании, %	0,34	0,35
Морозостойкость (потеря в весе после 35 циклов), %	1,5	1,4
Стойкость против железистого распада (фракция 5-20 мм), %	0,17	0,15
Стойкость против силикатного распада (фракция 5-20 мм), %	2,1	2,0

Изучение природы вспучивания глинистых образований представляет практический интерес и для разработки технологии производства легковесного и прочного материала – керамзита.

Известно, что для вспучивания глин необходимо сочетание двух основных условий: первое – это присутствие в глинистой породе минеральных компонентов, способных выделять газы при температуре, равной температуре плавления глины или несколько превышающей её. Второе условие – это возникновение при этой температуре жидкой (расплавленной) фазы, имеющей вязкость, достаточную для того, чтобы удержать образующиеся в процессе обжига газы.

Для изучения вспучивающего свойства отработанных глин и выяснения пригодности их в производстве керамзита были проведены лабораторные испытания пробы палыгорскита месторождения Топкок.

Лабораторные исследования показали, что отработанный сорбент интенсивно вспучивается (табл. 12) в интервале температур от 1160 до 1180<sup>0</sup>С в течение 10 минут. При этом, объемная плотность образца интенсивно уменьшалась от 730 до 280 кг/м<sup>3</sup>, а коэффициент вспучивания постоянно возрастал от 2,2 до 6,4.

Далее, с повышением температуры обжига на 20 <sup>0</sup>С, объемная плотность образца заметно падала до 200 кг/м<sup>3</sup> при температуре 1180 <sup>0</sup>С, при этом коэффициент вспучивания достиг максимальной величины – 7,2.

Таблица 12

**Параметры термоподготовки и обжига сырья отработанного сорбента**

Термоподготовка		Обжиг		Объемная плотность обожженных образцов, кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент вспучивания	Температурный интервал вспучивания, мин
Температура, °С	Длительность, мин	Температура, °С	Длительность, мин			
300	20	1080	10	1000	2,8	40
		1100		1000		
		1120		1000		
		1140		730		
		1160		400		
		1180		280		

Таким образом, в результате лабораторных испытаний удалось установить, что отработанные сорбенты, представляющие Топкокский палыгорскит после использования в технологическом процессе регенерации отработанных промышленных масел, пригодны для производства как аглопорита, так и керамзита.

Расчёт технико-экономических показателей предложенного технологического процесса показал, что применение Топкокского палыгорскита в нефтяной и пищевой промышленности, взамен традиционно применяемым (Асканит), существенно снижает себестоимость продукции. Расчётный экономический эффект составляет более 1,6 млн. у.е. в год.

### ВЫВОДЫ

1. Выявлены основные параметры изменения физико-химических свойств промышленных масел в процессе эксплуатации в станочном оборудовании и разработаны пути их регенерации непосредственно на месте потребления.
2. По данным ИК-спектроскопии определены основные функциональные группы, образующиеся при термической деструкции промышленного масла. Установлено, что в процессе эксплуатации, в основном, наблюдается интенсивное образование продуктов окисления – смол.
3. Для адсорбционной очистки отработанных масел исследован и предложен Топкокский палыгорскит, по эффективности не уступающий синтетическим сорбентам. Установлена связь структуры сорбента с его адсорбционными характеристиками в отношении смол отработанных масел. Показано, что определяющую роль в повышении адсорбционной емкости сорбента играет содержание MgO в структуре минерала.
4. Установлено, что для применения сорбентов месторождений Топкок, в разработанной технологической схеме регенерации отработанных масел,

достаточно подвергнуть сорбенты термической активации при температуре 150-180<sup>0</sup>С. Кислотная активация к заметному улучшению адсорбционных свойств не приводит.

5. Разработана безотходная схема регенерации отработанных промышленных масел перколяционной очисткой с расходом сорбента до 10% масс. Полученный регенерат удовлетворяет требованиям ГОСТ 20799-75 на свежие промышленные масла общего назначения.
6. Показана возможность использования отработанных сорбентов схемы регенерации отработанных промышленных масел в производстве строительных материалов - аглопорита и керамзита.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях.**

1. Сахибов Н.Б. Пути повышения эффективности использования отработанных смазочных материалов. / М.Ю.Юнусов, С.Мавлонов, Н.Б.Сахибов // Материалы междунауч.-практ. конф. посвященной 50-летию химического факультета ТНУ «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе: Изд-во ТНУ, 2009.- С. 86-87.
2. Сахибов Н.Б. Влияние продуктов окисления дисперсионной среды на свойства пластичных смазок./М.Ю.Юнусов, М.Д.Исобеаев, Т.Т.Пиров, С.Мавлонов, Н.Б. Сахибов//Доклады АН РТ. - 2010. - Т. 53. №6.- С. 479-482.
3. Сахибов Н.Б. Альтернативная сырьевая база для гидратированных кальциевых смазок./М.Ю.Юнусов, Н.Б.Сахибов, А.Л.Бердиев, С.Миррахматов //Материалы республиканской конф. «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии». – Душанбе: Изд-во ТГПУ им. С.Айни, 2010.- С. 103-108.
4. Сахибов Н.Б. Новые данные об адсорбционных свойствах монтмориллонитовых (бентонитовых) и палыгорскитовых глин Таджикистана/ М.Ю.Юнусов, А.Р.Кариев, Т.Т.Пиров, Н.Б.Сахибов, А.А.Джабборов //Доклады АН РТ. - 2011. - Т. 54. №2.- С. 145-148.
5. Сахибов Н.Б. О возможности использования бентонитовых глин Таджикистана в качестве сорбента для очистки отработанных промышленных масел/ М.Ю. Юнусов, Н.Б.Сахибов, А.Р.Кариев, М.Д.Исобеаев //Материалы 6-го Междунар. симпоз. по фундаментальным и прикладным проблемам науки. – Челябинск: Изд-во МСНТ, 2011. - Т. 3. - С. 174-181.
6. Сахибов Н.Б. Использование бентонитовых глин месторождения Топкок в технологическом процессе очистки отработанных промышленных масел/ Н.Б. Сахибов, Т.Т.Пиров, А.Р.Кариев, М.Ю.Юнусов // Материалы республиканской научно-техн. конф. «Инвестиционные пути улучшения преподавания технологических дисциплин».- Душанбе: Изд-во «Дониш», 2011.- С. 156-158.
7. Сахибов Н.Б. Разработка схемы технологического процесса регенерации отработанных моторных масел/ Н.Б.Сахибов, М.Ю.Юнусов, Т.Т.Пиров //Материалы республиканской научно-техн. конф. «Инвестиционные пути

улучшения преподавания технологических дисциплин». – Душанбе: Изд-во «Дониш», 2011.- С. 182-184.

8. Сахибов Н.Б. Рациональное использование отработанных нефтяных масел/Н.Б.Сахибов, М.Д. Исобаев, М.Ю.Юнусов //Материалы республиканской конф. «Экологические проблемы и рациональное использование природных богатств». – Душанбе: Изд-во ТНУ. - 2011.- С. 254-256.

9. Сахибов Н.Б. Новое экологическое направление применения палыгорскитов месторождения Топкок /Н.Б.Сахибов, Т.Т.Пиров, М.Ю.Юнусов, А.Р.Кариев // Материалы республиканской конф. «Экологические проблемы и рациональное использование природных богатств». – Душанбе: Изд-во ТНУ. - 2011.- С. 270-273.

10. Сахибов Н.Б. К вопросу об очистке вод от нефтяных загрязнителей / М.Д.Исобаев, Н.Б.Сахибов, Э.Х.Пулатов, М.Турдиалиев, М.Ю.Юнусов // Материалы республиканской конф. «Экологические проблемы и рациональное использование природных богатств». – Душанбе: Изд-во ТНУ. - 2011.- С. 106-107.

11. Сахибов Н.Б. Рациональное использование отработанных моторных масел / М.Ю.Юнусов, Н.Б.Сахибов, С.Мавлонов, У.Сатторов //Материалы V-ой междунар. научно-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». – Душанбе: Изд-во ТТУ. - 2011.- С. 256-258.

12. Сахибов Н.Б. Способ регенерации отработанных масел./М.Ю.Юнусов, Н.Б.Сахибов, С.Мавлонов, А.Л.Бердиев.//Свидетельство о регистрации интеллектуальной собственности. №ТJ 0211/ Заявка №209 от 26.01.2010.

13.Сахибов Н.Б. Гидратированная кальциевая пластичная смазка. /А.А.Джамалов, М.Ю.Юнусов, Т.Т.Пиров, С.Мавлонов, А.Л.Бердиев, Н.Б.Сахибов.// Свидетельство о регистрации интеллектуальной собственности. №ТJ 0209/ Заявка №209 от 26.01.2010.

Разрешено к печати 18.04.2012 г.  
Сдано в печать 18.04.2012 г. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16  
Печать офсетная. Заказ №106. Тираж 120 экз.

---

Отпечатано в типографии РИА Статус  
Г. Душанбе, пр. Рудаки, 112