ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТА НАВБАХОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ.

Муродов Маликжон Негмуродович

Азиатский международный университет, доцент кафедры «Общетехнические науки»

E-mail: malikjonmurodovnegmurodovich@gmail.com

Аннотация. Проведено комплексное исследование физико-химических и адсорбционных свойств бентонита Навбахорского месторождения с целью оценки его эффективности в регенерации трансформаторных масел. Установлено наличие кислотно-основных центров и развитой удельной поверхности, обеспечивающих высокую адсорбционную активность. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данного природного сорбента в промышленной практике.

Ключевые слова: трансформаторные масла, бентонит, очистка, регенерация, адсорбционные свойства, Навбахор.

Annotatsiya. Navbaxor koni bentonitining fizik-kimyoviy va adsorbsion xususiyatlarini kompleks o‘rganish orqali uni transformator moylarini regeneratsiya qilishda qo‘llash samaradorligi baholandi. Sorbent yuzasida kislotali-asosiy markazlar mavjudligi hamda yuqori solishtirma sirtga egaligi aniqlanib, bu holat uning yuqori adsorbsion faolligini ta’minlashi ko‘rsatildi. Olingan natijalar mazkur tabiiy sorbentni sanoat amaliyotida qo‘llash istiqbolli ekanligini tasdiqlaydi.

Kalit so‘zlar: transformator moylari, bentonit, tozalash, regeneratsiya, adsorbsion xususiyatlar, Navbaxor.

Abstract. A comprehensive study of the physicochemical and adsorption properties of bentonite from the Navbahor deposit was carried out to evaluate its effectiveness in the regeneration of transformer oils. The presence of acid–base active sites and a well-developed specific surface area was established, which ensures high adsorption activity of the sorbent. The obtained results demonstrate the prospects of using this natural sorbent in industrial practice.

Keywords: transformer oils, bentonite, purification, regeneration, adsorption properties, Navbahor.

Введение.

Трансформаторные масла являются важнейшими изоляционными и теплоотводящими средствами электроэнергетического оборудования, однако в процессе длительной эксплуатации они подвергаются окислению и накоплению смолистых, асфальто-смолистых и кислотных продуктов, что снижает их диэлектрические и теплоотводящие свойства и увеличивает

ISSN 3030-3907

эксплуатационные расходы. Адсорбционные методы очистки представляют собой эффективный способ регенерации масел, позволяющий удалять продукты старения без глубокой химической переработки. В современных условиях актуальной задачей является использование местных минеральных ресурсов, таких как бентониты Навбахорского месторождения, обладающие развитой слоистой структурой, значительной удельной поверхностью и разнообразными кислотно-основными центрами, что обеспечивает перспективы их применения для восстановления эксплуатационных свойств трансформаторных масел и повышения эффективности процессов регенерации.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРЫ. Применение дешевых доступных природных минеральных адсорбентов в практике очистки (регенерации) трансформаторных масел имеет большое народно-хозяйственное значение [1,2]. Действие адсорбентов основано на их способности адсорбировать и удерживать на своей поверхности продукты старения масел [3,4].

Многочисленные исследования отечественных и зарубежных авторов показывают, что отбеливающими свойствами обладают глины самого разнообразного химического и минералогического состава, монтмориллонитовые и каолиновые глины. Значительное распространение получили отбеливающие глины типа опок. В практике регенерации нефтяных масел наибольшее применение получила Зикеевская опока. (Калужская обл., РФ)

Большое число месторождений опок, пригодных для регенерации масел в трансформаторах с термосифонными фильтрами, а также для регенерации масла, слитого из энергетического оборудования было найдено в Поволжье [5,6]. Это Балашеевское (станция Балашеевка бывш. Куйбышевской), ныне Самарской железной дороги, Башкирское (на восточном склоне Урала), Саринское (вблизи станции Сара Оренбургской железной дороги), Курьинское и др. месторождения.

Л.Б.Смолиной [7] показана возможность использования опок Кудукского, Муллаалинского и Каттакурганского месторождений Узбекистана как регенераторов трансформаторного масла. Изучением адсорбции смол, выделенных из отработанного трансформаторного масла на опоке Каттакурганского месторождения сделана рекомендация о возможности использования этого сорбента, высушенного при 120-150^0 С для регенерации отработанных трансформаторных масел [8].

Отбеливающие глины, в состав которых входят минералы группы монтмориллонита, а это в основном бентониты, с успехом могут быть примененные для регенерации отработанных масел отмечены в Татарии [9] и на Дальнем Востоке [10,11].

ISSN 3030-3907

Из отечественных исследований следует отметить работу [12] выполненную в исследовательской лаборатории НПЗ, где рассмотрены отбеливающие свойства опоковидных глин Кермине в зависимости от температуры контактирования с депарафинированными маслянымии фракциями и расхода глины и дано сравнение с Балашеевской глиной.

По данным М.С. Мерабишвили [13] глины Таганского месторождения (крупнейшее месторождение бентонитов из Манракской группы) представлены, в основном, бентониты достаточно высокого качества с высоким содержанием тонкодисперсной фракции.

Адсорбционные свойства Таганских бентонитов позволяют рекомендовать их для очистки нефтепродуктов от азотистых соединений и фенола, а после известковой активации - для удаления асфальто-смолистых веществ [14].

Гафуровым Р. рекомендовано использование Дарбазинской опоки и Таганского розового бентонита после кислотно-щелочной активации для удлинения срока службы трансформаторного масла [15].

Завершая анализ работ по применению природных минеральных сорбентов следует отметить, что в основном:

1.Исследования касаются регенерации трансформаторных масел с использованием опок,

2.Все работы проведены в 60-70 г.г. прошлого столетия в лабораторных условиях,

3.Месторождения практически отработаны,

4.Всвязи с распадом бывшего СССР рекомендованные адсорбенты остались за пределами нашей страны.

Поэтому актуальным является введение в производственный цикл по очистке трансформаторного масла нового, доступного, дешевого местного сорбента-бентонита Навбахорского месторождения.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ. Месторождение бентонитовых глин Навбахор открыто в 1998 году [16]. Разведочные работы по нему завершены, запасы утверждены ГКЗ РУз и оно подготовлено к промышленному освоению.

Вещественный состав бентонитовых глин изучен авторами [17] комплексными лабораторными методами (химический, термический, электронно-микроскопический и рентгено-структурный анализы), определена общая обменная емкость поглощенных оснований, соотношение обменных катионов и изучены физико-химические свойства. По результатам лабораторных исследований в разрезе продуктивной толщи месторождения выделены щелочные и щелочно-земельные разновидности глин, которые

ISSN 3030-3907

сильно отличаются по физико-химическим свойствам друг от друга. Бентонитовое число (набухаемость) щелочных бентонитов в пробах колебалась от 42 до 86, в среднем 79 мл. Коллоидальность изменялась от 45 до 90,6, в среднем 80,5%. Эти показатели в щелочноземельных бентонитах значительно ниже, чем в щелочных и составляют в среднем 41 мл и 51%, соответственно.

Объектами нашего исследования были щелочные бентониты. Определенный нами химический состав образца дал следующие результаты (приведены ниже).

Химический состав (масс, %)

SiO_2	AI_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	P_2O_5	TiO_2	FeO	Ппп
54,20	11,78	9,29	3,36	2,53	1,77	1,34	0,15	1,37	-	14,21

Как видно из приведенных данных основным оксидом в минерале является оксид кремния (54,20 % масс.), содержание красящих оксидов тоже значительно: Fe_2O_3 - 9,29 и TiO_2 - 1,37; оксида алюминия - 11,78% масс. На основании проведенных исследований можно сказать, что исследуемый образец сложен монтмориллонитом.

Адсорбционные характеристики, полученные из изотерм адсорбции паров воды и бензола методом БЭТ, (заимствовано из [18] показывают, что удельная поверхность по воде (237 $м^2/г$) больше, чем по бензолу (67 $м^2/г$). Это обусловлено различием взаимодействий глин с полярными и неполярными молекулами адсорбата.

Изотермы адсорбции паров воды нового адсорбента измеренные, при 293 К имеют S-образную форму. Сорбционные характеристики, определенные с помощью метода БЭТ имеют следующие характеристики: ёмкость монослоя (a_n) – 4,81моль/кг; удельная поверхность (S) – 319 $м^2/г$; пределы адсорбции (a_s) – 20,2 моль/кг; предельный адсорбционный объем (V_c) – $0,36*10^3$ $м^3/кг$.

Для определения термостойкости адсорбента и выяснения его поведения в процессе термообработки использован термический анализ (ДТА).

Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [19] со скоростью 10 град/мин и навеской -0,10 гр. при чувствительности гальванометров: Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10.

Запись проводили при атмосферных условиях. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 7мм без крышки. В качестве эталона использовали AI_2O_3 (рис. 1.)

ISSN 3030-3907

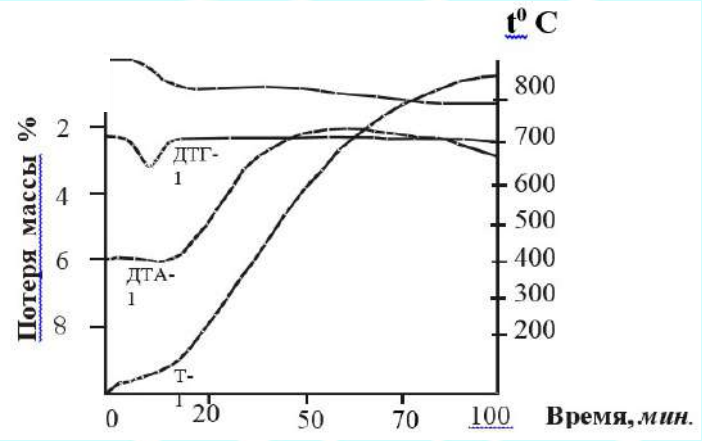


Рис. 1. Кривая нагревания исходного бентонита.

На кривой нагревания бентонита обнаружены: один эндотермический эффект при 133^{0}С и два экзотермических эффекта при 568 и 713^{0}С.

Первый эндоэффект сопровождается убылью массы на 8,0% в интервале температур 90-155^{0}С. Характер экзотермического эффекта при 568^{0}С связан с медленным уменьшением массы в интервале температуры 330-640^{0}С. Потеря массы при этом составляет 2,30%. Природа экзоэффекта при 713^{0}С обусловлена незначительным уменьшением массы. Уменьшение массы в диапазоне температуры 640-800^{0}С по кривой ТГ составляет около одного процента.

Проведены рентгенографические и электронно-микроскопические (РЭМ) исследования [20,21] образцов Навбахорского бентонита.

В исследованном образце бентонита (Рис.2.), как показывают рентгенографические данные наблюдается большое количество максимумов, что отражает сложную кристаллическую слоистую структуру глины. Преобладает SiO_2 с характерными рефлексами 2θ = 21^0, 27^0, 36,6^0 и 39,5^0. (наиболее интенсивные рефлексы). Для AI_2O_3 наиболее характерные рефлексы при 2θ = 29,6^0, в интервале 42-44^0 и 47-50^0.



Рис. 2. Электронно-микроскопические данные образцов исходного бентонита

ISSN 3030-3907

При РЭМ – исследованиях видно, что сами частицы исходного бентонита имеют зернистую структуру и при больших увеличениях имеют геометрическую форму, что соответствует кристаллической природе бентонита.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ. Кислотно-основные свойства бентонитов изучены при различных режимах подготовки образца перед анализом: в естественном состоянии без термообработки, высушенных при 150-200 ^{0}C и в стандартных условиях термообработки при 500^{0}C 5 часов. Для оценки кислотно-основных свойств использован визуальный индикаторный метод с использованием для адсорбции серии индикаторов с различными значениями pK_a. Для сравнения был взят Азкамарский бентонит. На поверхности Азкамарского бентонита (АБ) в гидратированной форме (рис. 3) обнаружены слабо-основные центры с $pK_a \geq +7,2$ о чем свидетельствует появление зеленоватой окраски при адсорбции бромтимолблау (основной форме этого индикатора соответствует полоса при 600-620 нм в ЭСДО). Индикаторы бромкрезолпурпур и бромфенолблау при адсорбции окрашиваются в желтый цвет, соответствующий их взаимодействию со слабыми кислотными центрами с $pK_a \leq +3,8$.

При дегидратации без изменения цвета образца (структуры) глинистого минерала (150-200^{0}C) усиливаются кислотные свойства поверхности, так как она способна ионизировать индикатор бензолазодифениламин с $pK_a \leq +1,5$, кислотная форма которого имеет пурпурный цвет (полоса поглощения в ЭСДО при 530-540 нм).

После прокаливания при 500^{0}C, когда происходит изменение кристаллической решетки и валентного состояние ионов железа, (о чем свидетельствует изменение цвета образцов до адсорбции от серого и серо-зеленного до разных оттенков рыжей окраски), наблюдается освобождение сильных кислотных центров $pK_a \leq -5,6$, вследствии удаления адсорбированной воды. Окраска адсорбированных индикаторов соответствует кислотной форме – красной у дицинтальацетона и желтой у бензальацетофенона (в ЭСДО проявляются полосы поглощения при 540 и 425 нм, соответственно). Индикаторы на более сильные центры трифенилкабинол и антрахинон не окрашивают поверхность при адсорбции.

ISSN 3030-3907

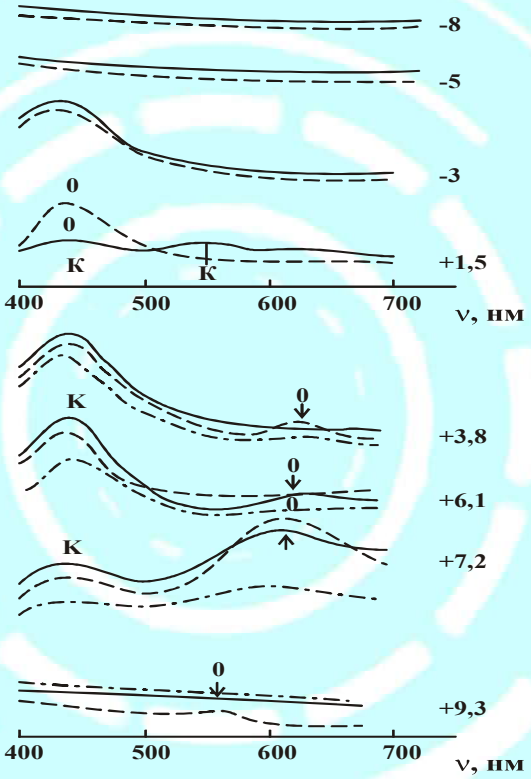


Рис.3. Электронные спектры адсор-бированных индикаторов на Азкамарском бентоните.

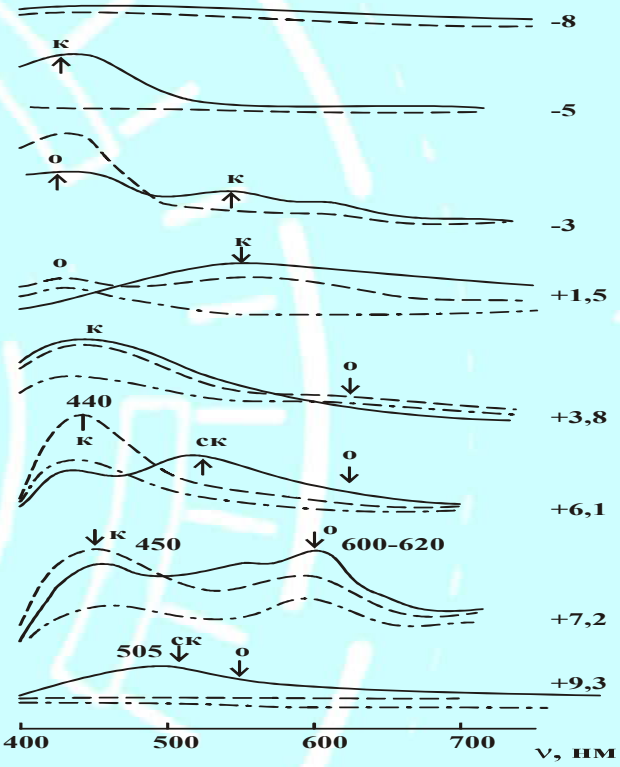


Рис. 4. Электронные спектры адсор-бированных индикаторов на Навбахорском бентоните

(———) - $t_{прок.}$ 500^{0}C; к – кислотные;

(— — —) – $t_{прок.}$ 150-200^{0}C; о - основные;

(—·—·—) – без всякой подготовки; ск – сильнокислотные;

На поверхности естественного Навбахорского бентонита (рис. 4.) обнаружены слабоосновные центры с $pK_a \geq + 7,2$ по зеленоватой окраске бормтимолблау и слабо-кислотные центры с $pK_a \leq + 3,8$ по желтой окраске бромфенолблау.

При сушке 150-200^{0}C наблюдается увеличение силы (и концентрации) основных центров, о чем свидетельствует появление малиновой окраски адсорбированного фенолфталеина с $pK_a \geq + 9,3$ (с полосой поглощения при 560 нм, соответствующей основной форме индикатора). В таблице 1.дана характеристика полос поглощения кислотно-основных индикаторов, пригодных для зондирования поверхности природных минеральных сорбентов.

Таблица-1.

Характеристика полос поглощения кислотно-основных индикаторов, пригодных для зондирования поверхности природных минеральных дисперсий

№	Индикатор	pK_a	Полосы кислот-ной формы	Полосы основной формы

ISSN 3030-3907

1	2,4,6-Триметилбензило-вый спирт	-17,4	470, 375	
2	Дифенилкарбонил	-13,3	445	
3	п-Нитротолуол	-10,3	380	
4	Антрахинол	-8,2	410	
5	Трифенилкарбонил	-6,6	430, 410	
6	Дицинтальацнтон	-3,0	525	
7	Бензолазодифениламин	+1,5	550 (350-370)	410 (300-310)
8	Бромфенолблау	+3,8	430	575, 625
9	Метиловый красный	+4,4	550	405
10	Бромкрезолпурпур	+6,1	440 (325)	575, 625 (375)
11	Нейтральрот	+6,8	540	450
12	Бромтимолблау	+7,2	430-440	620
13	Крезолрот	+8,1	530	580
14	Фенолфталеин	+9,0	-	560
15	Тимолфталеин	+10,1	-	600-610
16	Тринитробензол	+13	-	430-460,500-510
17	2,4-Динитроанилин	+15,0	420-430	520-530
18	0-Нитроанилин	+17,9	410	515
19	п-Нитроанилин	+18,4		500
20	п-хлоранилин	+26,5		460-500

Одновременно происходит усиление окраски соответствующий кислотной форме индикаторов бромтимолблау (430-450 нм), бромкрезолпурпур (440 нм) и бромфенолблау (435-445 нм). Интересно отметить, что при высокотемпературной обработке исчезает малиновая окраска (полоса при 560 нм) соответствующая основным центрам, но сила кислотных центров при этом возрастает незначительно. Наблюдается лишь слабое красноватое окрашивание поверхности при адсорбции бензолазодифениламин ($pK_a \leq +1,5$, 540-550 нм).

Индикаторы на более сильные кислотные центры : дицинтальацетон, бензальацетофенон и антрахинон при адсорбции на данной поверхности не ионизируются, что свидетельствует об отсутствии сильных кислотных центров.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ. Установлено, что щелочные бентониты Навбахорского месторождения характеризуются развитой слоистой структурой, высоким содержанием монтмориллонита и значительной удельной поверхностью, что обеспечивает их высокую адсорбционную активность по отношению к продуктам старения трансформаторных масел. Определены физико-химические и структурные

ISSN 3030-3907

особенности сорбента, включая оксидный состав, коллоидальность, бентонитовое число и термическую устойчивость, позволяющие прогнозировать эффективность его применения в процессах регенерации масел. Показано, что наличие кислотно-основных центров различной силы, формируемых в зависимости от режима термообработки, обеспечивает возможность регулирования адсорбционных свойств бентонита. Полученные результаты позволяют рекомендовать Навбахорский бентонит в качестве доступного и экономически эффективного адсорбента для очистки и регенерации трансформаторных масел.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов. Ташкент, ФАН, 1969, -С.192.
2. Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975, -С.141.
3. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975, -С.141.
4. Брай И.В. Регенерация трансформаторных масел. М.,Химия, 1972, -С.165.
5. Физико-химические исследования природных сорбентов. Саратов, 1968.-С.75-127.
6. Природные сорбенты. М., Наука, 1967.
7. Основные проблемы физической адсорбции. Труды I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М., Наука, 1970.
8. Грязев Н.Н., Раховская С.М., Трахтман Б.Н. Электрические станции, 1954 г, N12, -С.33-38.
9. Юдилевич М.М. Применение природного сорбента-опоки для восстановления и стабилизации энергетических масел в условиях эксплуатации, БТИ ОРТРЭС, 1961.
10. Смолина Л.Б. Опоки и опоковидные породы Узбекистана и Казахстана как сорбенты для регенерации трансформаторного масла. В об. «Адсорбционные свойства природных и синтетических сорбентов» Ташкент, ФАН, 1969, -С.50-59.
11. Колодынская Л.А. Изучение влияния некоторых факторов на адсорбцию смол, выделенных из нефти и отработанного трансформаторного масла. Автореф.канд.хим.наук. Ташкент, 1975 г, -С.23.
12. Залезнюк П., Кирсанов Н., Ковтонюк Е., Потапов П. О регенерации отработанных масел бентонитовыми глинами Татарии. Промышленно-экономический бюллетень Татсовнархоза,1961, N3, -С.15-18.
13. Природные сорбенты Дальнего Востока. Изд-во АН СССР,1967.

ISSN 3030-3907

14. Залевская Н.М., Попова Е.М. Опыт регенерации изоляционных масел местными отбеливающими глинами на предприятиях Дальнего Востока. Изд-во АН СССР,1958.
15. Колесникова В.Г., Сынкова В.Г. Отбеливающие свойства опоковидных глин Кермине. В сб. «Опоковидные глины Кермине», Ташкент, ФАН, 1970, -С.70-71.
16. Мирзаев А.У., Чиникулов Х. Новое месторождение бентонитовых глин Навбахор., Ж. Геология и минеральных ресурсы, 1999, -№5, -С.23-30.
17. Абдукаримов Р.С., Убайдуллаев Б.Х. Адсорбенты для очистки авиакеросина. Матер. конф. «Современное состояние процессов переработки нефти». Уфа, 2004, -С.140.
18. Paulik F., Paulik J. Der Derivatograph I. Mitteiling ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausfuchrund der Differenztial-thermogravimetrischen, Untersuchungen // z. Anal Chemic, 1958, V.160, -№4, p.241-250.
19. Голдштейн Дж, Нюбери Д. И и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М., Мир, 1984, -С.162-169.
20. Нарметова Г.Р., Каландаров Д.А., Муродов М.Н. Рентгенографическое и микроскопическое исследование исходного и модифицированного бентонита. Матер. конф. «Современное состояние процессов перера-ботки нефти., Уфа, 2004, -С.271-272.
21. Mascarelle. Peutalozza. Zazzetta, Chimicu. Haliana, 38.1.38.08.

ISSN 3030-3907