

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО - ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИИ**

**КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА»**

**На правах рукописи  
УДК 62.23.27.76**

**ШАРИПОВ ШУХРАТ ШОКИРОВИЧ**

**УЛУЧШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА  
АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНЫХ ПАВ**

**Специальность: 5А 522504 - «Переработка нефти и газа и её  
химическая технология»**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени магистра**

**Научный руководитель:**

**к.т.н. Жумаев З.И.**

**БУХАРА – 2012**

## **Аннотация**

В работе рассмотрены методы увеличения эффективности процесса адсорбции при очистке минеральных масел с использованием местных ПАВ

Дан анализ:

- получение мазутов из местных нефтей и их характеристика, наработка минерального дистиллята,
- физико-химическая характеристика Навбахорского бентонита,
- изучение влияния влаги и температурной активации на адсорбционные свойства бентонита и определение её активной емкости,
- разработка технологии адсорбционной очистки исходного и отработанного минерального масла Навбахорским бентонитом.

## **Аннотация**

Ишда сирт фаол моддалардан фойдаланиб минерал мойларни адсорбцион тозалаш жараени эффективлигини ошириш усуллари курсатилган.

Куйидаги тахлиллар келтирилган.

- махаллий нефтлардан мазут олиш ва уларнинг тавсифи, минерал дистиллятлар хоссаларини яхшилаш,
- Навбохор бентонитининг физик-химий тавсифи,
- бентонитнинг адсорбцион активлигини оширишда намланиш ва хароратни тадқиқ қилиш,
- Навбохор бентонитидан фойдаланиб минерал ва ишлатилган мойларни адсорбцион тозалаш технологиясини яратиш

## **Summary**

In work methods of increase in efficiency of process of adsorption are considered at purification of mineral oils with use of local PEAHENS

The analysis is given:

- receiving fuel oil from local nefty and their characteristic, an operating time of mineral distillate,
- physical and chemical characteristic of Navbakhorsky bentonite,
- studying of influence of moisture and temperature activation on adsorbtsionny properties of bentonite and definition of its active capacity,
- development of technology of adsorbtsionny purification of the initial and fulfilled mineral oil by Navbakhorsky bentonite.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. Литературный обзор</b>	
1.1.Производство нефтяных масел.....	7
1.2.Состав, свойства и особенности применения нефтяных масел.....	12
1.3.Характеристика минеральных масел.....	17
1.4.Адсорбционные свойства природных минеральных сорбентов.....	22
1.5.Природные минеральные сорбенты в очистке нефтяных масел.....	24
<b>ГЛАВА 2. Методы и объекты исследования</b>	
2.1.Методы исследования.....	27
2.2.Объекты исследования.....	31
<b>ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.</b>	
3.1.Исследование состава и свойств новых нефтей.....	32
3.2.Характеристика мазутов новых местных нефтей и их смеси, наработка минерального дистиллята.....	42
3.3. Физико-химические свойства Навбахорского бентонита.....	44
3.4. Адсорбция паров воды бентонитом, влияние температурной активации на адсорбционные свойства Навбахорского бентонита.....	45
3.5. Адсорбционная активность Навбахорского бентонита по нефтяным компонентам.....	47
3.6. Адсорбция в статических условиях.....	48
3.7. Адсорбция в динамических условиях.....	50
3.8. Исследование исходного минерального масла.....	53
3.9. Адсорбционная очистка минерального масла Навбахорским бентонитом.....	57
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	61
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	62

## **ВВЕДЕНИЕ.**

**Актуальность работы.** Одним из главных условий экономической независимости Узбекистана является развитие базовых отраслей народного хозяйства, таких как нефтяная и газовая промышленность, энергетика, золотодобывающая и другие отрасли. Около 60% территории нашей страны является перспективной для добычи нефти и газа, запасы которых оцениваются свыше одного триллиона долларов США. Эти запасы не только обеспечивают собственные потребности, но и позволяют экспортировать энергоносители.

Для очистки и регенерации смазочных энергетических и других специальных масел, продуктов технического применения, а также улучшения их качеств, главным образом в нефтеперерабатывающей промышленности применяются природные минеральные сорбенты. Широкое их использование обусловлено их адсорбционными свойствами и они во много раз дешевле синтетических адсорбентов.

Для промышленного освоения нового месторождения, запасы которого велики необходимо его всестороннее изучение с использованием комплекса физико-химических методов исследования.

Процессы адсорбции с применением природных минеральных сорбентов предназначены для удаления из очищаемого сырья нежелательных компонентов, таких как смолистые вещества, полициклические ароматические углеводороды, сернистые и кислородсодержащие соединения.

Всестороннее изучение новых природных минеральных сорбентов в процессах очистки нефтяных масел таких как минеральное масло с целью получения масел, отвечающих требованиям ГОСТа и удлинения их срока службы является актуальным.

**Цель исследования** Улучшение качеств отработанного минерального масла и разработка технологии адсорбционной очистки минеральных масел с использованием Навбахорского бентонита.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

-исследование углеводородного состава и свойств смеси Узбекистанских нефтей и их смеси с газоконденсатом,

-получение мазутов из местных нефтей и их характеристика, наработка минерального дистиллята,

-физико-химическая характеристика Навбахорского бентонита,

-изучение влияния влаги и температурной активации на адсорбционные свойства бентонита и определение её активной емкости,

-разработка технологии адсорбционной очистки исходного и отработанного минерального масла Навбахорским бентонитом.

**Научная новизна.** Получены мазуты из смеси новых местных нефтей, их смесей с газоконденсатом определены их физико-химические характеристики и групповой химический состав. Из них сделана наработка минерального дистиллята.

Теоретически обоснован материал по изучению структурно-сорбционных, физико-химических и кислотно-основных свойств Навбахорского бентонита, что явилось основой создания эффективной и принципиально новой технологии адсорбционной очистки минерального масла из смеси местных нефтей.

Впервые определена адсорбционная активность Навбахорского бентонита по нефтяным компонентам из жидкой фазы. Сделано физико-химическое обоснование использования бентонита в процессах адсорбционной очистки.

Определены вязкостно-температурные свойства минерального масла, как критерия оценки качеств нефтяных масел, характеризующих их эксплуатационные качества.

Впервые определена адсорбционная активность исходного и активированного Навбахорского бентонита по нефтяным компонентам.

Сделано физико-химическое обоснование использования бентонита для адсорбционной очистки исходного и отработанного минерального масла.

**Практическая значимость.** Отработаны основные параметры процессов адсорбционной очистки минерального масла в лабораторных условиях на укрупненной установке и даны практические рекомендации. На основании проведенных исследований разработаны технологический регламент и технические условия. Проведенные испытания по адсорбционной очистке минерального масла бентонитом в лабораторных условиях дали положительный результат.

Работа состоит из введения, литературного обзора (список использованной литературы, включающий 104 наименования, приводится в конце работы), экспериментальной части. В текст диссертации включены 11 рисунков и 13 таблиц. Обсуждение результатов дано по мере изложения материала в каждом разделе. В качестве заключения даны основные выводы.

## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.**

### **1.1. Производство нефтяных масел.**

Самая актуальная проблема сегодняшнего дня – это разразившийся в 2008 году мировой финансовый кризис, его воздействие и негативные последствия, поиск путей выхода из складывающейся ситуации. В Узбекистане созданы достаточный запас прочности и необходимая ресурсная база для того, чтобы обеспечить устойчивую и бесперебойную работу нашей финансово-экономической, бюджетной, банковско-кредитной системы, а также предприятий и отраслей реальной экономики [1].

Одной из основных задач, поставленных Президентом Узбекистана Исламом Абдуганиевичем Каримовым является повышение эффективности использования новых нефтей, обеспечение дальнейшего углубления ее переработки за счет интенсификации и реконструкции существующих мощностей и внедрения новых, безотходных, экологических чистых технологий. Необходимо увеличить производство высокооктанового бензина, высококачественного дизельного и авиационного топлива, нефтяных масел, жидких парафинов и другого нефтехимического сырья.

Открытие крупного месторождения нефти на площади Мингбулак Наманганской области явилось событием огромной важности и подтверждает прогноз ученых-нефтянников о нефтегазности центральной части Ферганской впадины [2].

В Республике Узбекистан открыто более 190 месторождений углеводородного сырья, из них газовых и газоконденсатных - 94, нефтегазовых, нефтегазоконденсатных и нефтяных - 96 [3].

Из открытых месторождений 47% находятся в разработке, 35% - подготовлены к освоению, на остальных продолжаются разведочные работы.

Сегодняшние прогнозные ресурсы нефти и газа, оцениваемые в денежном эквиваленте более 1 триллиона долларов США, наличие подготовленных и выявленных перспективных ловушек нефти и газа

позволяют успешно вести разведку и добычу во всех нефтегазоносных регионах Узбекистана.

Компанией “Узбекнефтегаз” НХК принимаются меры по обеспечению в 2004-2020 годах прироста запасов углеводородного сырья по промышленным категориям в размере от 75,0 до 112 млн. т.у.т. за счет дальнейшего увеличения объемов глубокого поисково-разведочного, параметрического бурения и сейсморазведочных работ в нефтегазоперспективных регионах Узбекистана.

На рис. 1.1.1. приведена схема размещения месторождений нефти и газа в Узбекистане.

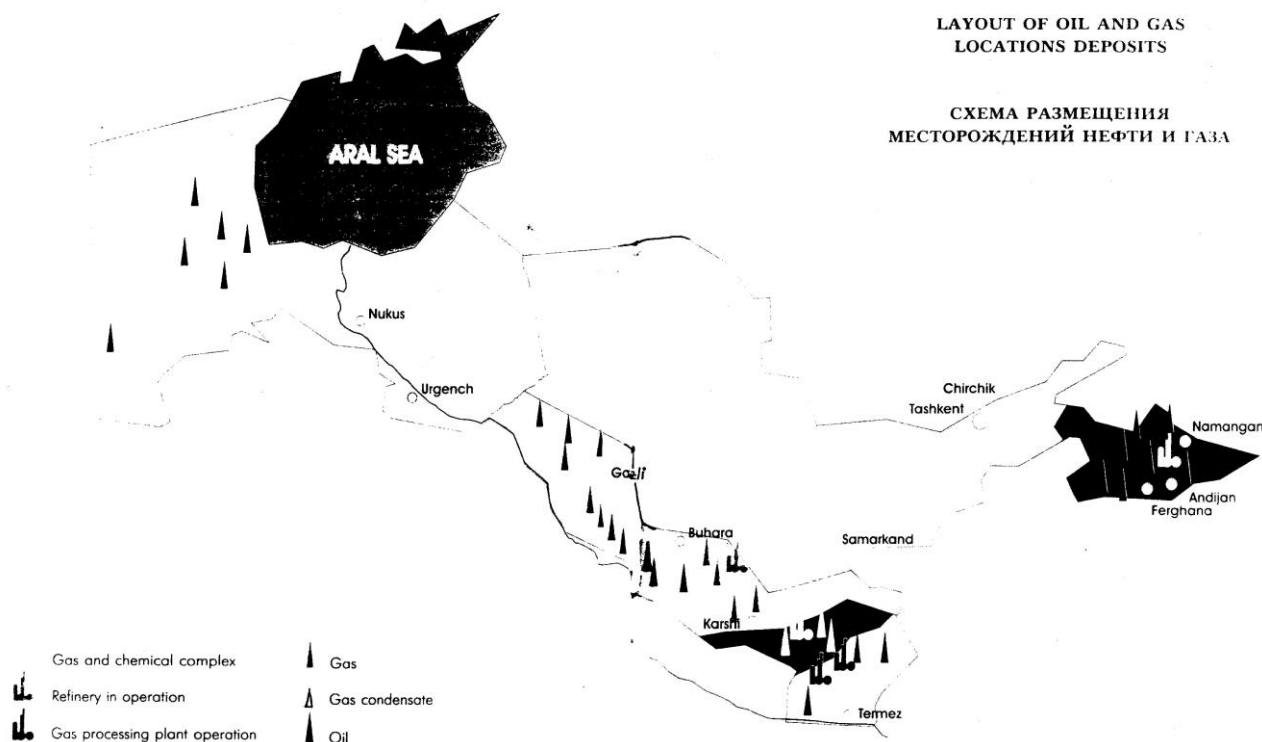


Рис. 1.1.1. Схема месторождений нефти и газа в Узбекистане.

Следует отметить, что нефти нового месторождения заметно отличаются по своему химическому составу и свойствам от старых, ранее промышленно освоенных нефтей: они более тяжелые, вязкие, смолистые и сернистые [4-9].

Современные нефтеперерабатывающие заводы работают по трем вариантам: топливному, топливно-масляному и топливно-нефтехимическому. Например, Ферганский нефтеперерабатывающий завод работает по топливно-масляному варианту. Завод с 1996 года перешел на переработку местных нефтей, в основном Кок-Думалакской, Ферганских нефтей и газоконденсатов месторождений Кок-Думалак, Шуртан и Мубарек. (Здесь газоконденсаты используются в качестве депрессаторов для улучшения текучести высокопарафинистых нефтей [10, 11].

Смесь нефтей и газоконденсата в соотношении 8:2 поступает на установку ЭЛОУ где идут процессы обезвоживания, обессоливания, затем на установке АВТ идет процесс фракционирования нефтегазоконденсатного сырья с получением светлых нефтепродуктов и мазута [12, 13].

Головной процесс производств нефтяных масел - перегонка мазута с выделением масляных дистиллятов и остатка – гудрона [14]. Мазут перегоняют в ректификационных колоннах в вакууме, основная цель перегонки - получить масляные фракции с узкими пределами выкипания, а также обеспечить минимальное налегание фракций и исключить попадание смолисто-асфальтеновых веществ в дистилляты.

Выход масляных дистиллятов и гудрона зависит от их потенциального содержания в перерабатываемой нефти, а также от четкости погоноразделения. Вакуумную перегонку мазута обычно совмещают с атмосферной перегонкой нефти на установках атмосферно-вакуумной перегонки (АВТ) [15, 16].

Прямогонный мазут разделяют на масляные фракции в зависимости от температуры выкипания нагревом его примерно до 450<sup>0</sup>С в разреженной среде водяного пара (рис. 1.1.2.) [17]. Установка состоит из трубчатой печи, ректификационной колонны, системы теплообменников и насосов. Мазут насосом 1 прокачивается через теплообменники 2-4, затем двумя потоками подается в трубчатую печь 5, где нагревается до 450<sup>0</sup>С.

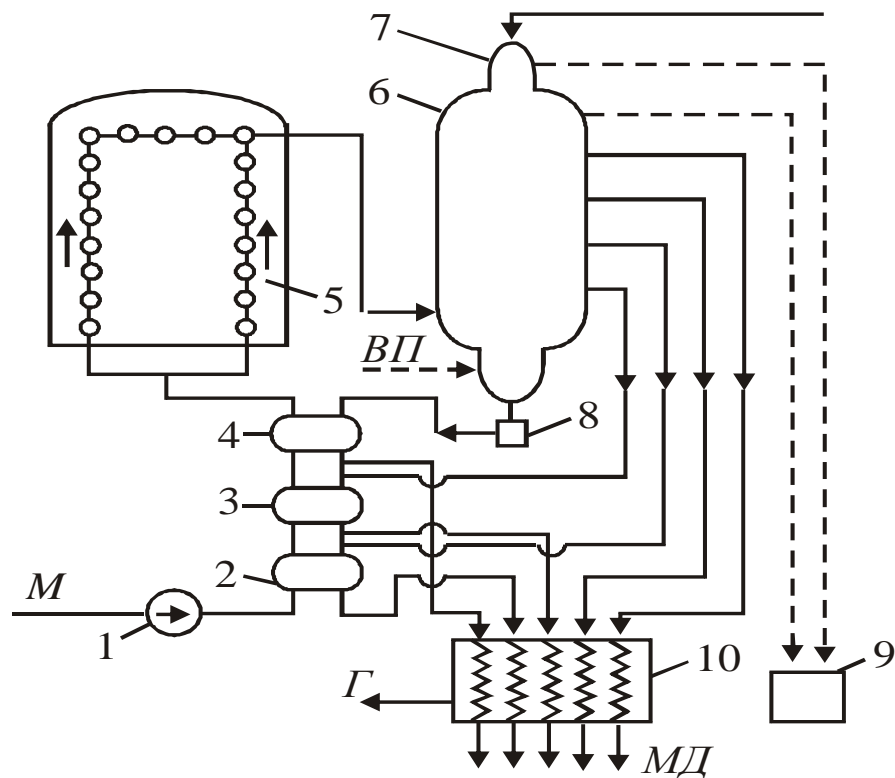


Рис. 1.1.2. Схема установки для получения масляных дистиллятов:  
 М - мазут; МД - масляный дистиллят; Г - гудрон; ВП - водяной пар

Из печи мазут поступает в испарительную часть вакуумной ректификационной колонны 6, где происходит испарение в нем масляных фракций. В нижнюю часть колонны подается перегретый пар, способствующий более полному выпариванию масляных фракций. Смесь масляных паров и водяного пара, поднимаясь вверх по колонне проходит через серию охлаждаемых тарелок, орошаемых частью сконденсированных продуктов и разделяется по температурным интервалам конденсации на отдельные дистилляты.

Последние отводятся через теплообменники 2 и 3 и холодильник 10 в приемные резервуары. Часть дистиллята подается на орошение колонны. В остатке получается высококипящий компонент мазута - гудрон, который

насосом 8 отводится через теплообменник 4 и холодильник 10 в отдельную емкость.

Несконденсировавшийся водяной пар и газы проходят в барометрический конденсатор 7 орошаемый водой, где пар конденсируется а газы отсасываются вакуумным паровым эжектором. Сброс воды производится в колодец 9.

Следует отметить, что наряду с использованием вышеприведенной классической схемы получения нефтяных масел из мазута много делается для улучшения этого процесса. Например, предлагается глубоковакуумная перегонка мазута [18-21], которая постепенно внедряется в ряде нефтеперерабатывающих заводов СНГ [22-25].

Наиболее важный этап производства масел - очистка получаемых масляных дистиллятов, в результате чего получается так называемое базовое масло.

Целью очистки масляных фракций является удаление из них нежелательных примесей и соединений ухудшающих свойства масел. Основные методы очистки масляных дистиллятов - серноокислотный, селективный, гидрогенизационный (гидроочистка) и адсорбционный.

Дистилляты очищают концентрированной 92-96 %-ной серной кислотой для удаления главным образом ароматических углеводородов, а также смолистых, азотистых и сернистых соединений понижающих стабильность масел при хранении и эксплуатации.

Метод селективной очистки дистиллятов основан на различной растворимости компонентов масляных фракций в растворителях при определенной температуре и соотношении растворителей и сырья.

В основе метода гидроочистки лежит процесс взаимодействия компонентов масляного дистиллята или рафината с водородом в присутствии катализаторов.

В процессе гидроочистки происходит разрушение содержащихся в рафинате сероорганических соединений с образованием сероводорода и воды.

Адсорбционный способ очистки применяют, как правило, в комбинации с другими способами, он представляет собой завершающую ступень некоторых других методов очистки. Для очистки используют специальные адсорбенты - отбеливающие земли - природные образования способные адсорбировать на своей поверхности вредные примеси масляных дистиллятов и частично нейтрализовать их кислые соединения. Обработку дистиллятов отбеливающими землями проводят фильтрацией их через сорбент (перколяция) или контактной очисткой (контактирование).

При использовании для производства масел парафинистых нефтей, их дистиллятные фракции подвергают депарафинизации, заключающейся в извлечении из них растворенных твердых углеводородов - парафинов.

Для получения масел с высокой вязкостью используют гудроны или полугудроны, в которых обычно содержится большое количество асфальто-смолистых веществ. Их предварительно удаляют растворением в жидком пропане асфальтенов и коагулированием смол. Процесс этот называется деасфальтизацией.

## **I.2. Состав, свойства и особенности применения нефтяных масел.**

Мировое производство нефтяных масел [25-30] и других смазочных материалов (пластичных смазок, смазочно-охлаждающих жидкостей и т.п.) достигает 30 млн.т/год [14]. От их качества во многом зависит надежность работы различного оборудования несоизмеримо более дорогого, чем смазочный материал. Срок службы транспортных средств и других механизмов только за счет применения высококачественных смазочных материалов можно увеличить в 2-3 раза. Наряду с выполнением основной функции - уменьшения трения, износа и предотвращения задира трущихся

поверхностей - существенно повышаются требования к защитным свойствам масел, их способности диспергировать и удерживать во взвешенном состоянии твердые микрочастицы, уплотнять зазоры, охлаждать детали и т.д. Все большее значение приобретают масла с индексом вязкости выше 100 с хорошими пусковыми свойствами и высокой приемистостью к присадкам [31-32].

Углеводородный состав: нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ и небольшого количества органических соединений, содержащих серу, кислород и азот [33-36]. В состав нефти входят все основные классы углеводородов - парафиновые, нафтеновые, ароматические и их смеси (парафино-нафтеновые, нафтено-ароматические и др.). Непредельных или олефиновых углеводородов в сырой нефти содержится очень мало (образуются они в легких нефтепродуктах в процессах термического превращения углеводородов нефти). Содержание углеводородов основных классов в нефтях не одинаково, и в зависимости от происхождения нефти колеблется в широких пределах.

Нефть является сырьем для производства различных видов нефтепродуктов (ассортимент товарных нефтепродуктов насчитывает более 600 наименований) [37-39].

Рассмотрим основные группы углеводородов входящих в состав масляных фракций и остатков, их влияние на качество товарных масел [40-48]. Практически во всех нефтях, а следовательно во фракциях и остатках получаемых при их атмосферно-вакуумной перегонке содержатся: парафиновые углеводороды (нормального и изостроения); нафтеновые углеводороды (с различным числом колец в молекуле и содержащие пяти- и шестичленные кольца с боковыми парафиновыми цепями); ароматические углеводороды (моно- и полициклические, а также нафтено-ароматические с парафиновыми цепями различной длины); смолисто-асфальтеновые

вещества; неуглеводородные компоненты (серу-, кислород-, азотсодержащие соединения).

#### Влияние углеводородного состава на основные свойства масел.

Основными показателями определяющими поведение масел в эксплуатации являются: вязкость [49] и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства), устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность), смазочная способность, защита металлов от коррозионного воздействия внешней среды.

Вязкость и вязкостно-температурные свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры вязкость масел уменьшается. Содержащиеся в масле углеводороды по-разному влияют на вязкость и ее изменение температурой. Парафиновые углеводороды характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает, вязкостно-температурные свойства ухудшаются. Циклические углеводороды (нафтеновые и ароматические) значительно более вязкие, чем парафиновые. При одинаковой структуре вязкость нафтеновых углеводородов выше, чем ароматических. В общем случае, чем больше колец в структуре молекулы, и чем разветвленные боковые цепи - тем выше вязкость. Наибольшую вязкость имеют смолисто-асфальтеновые вещества.

Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой - индекс вязкости (ИВ) или вязкостно-температурная характеристика, показателем которой является коэффициент вязкости (отношение  $v_{50}/v_{100}$ ). Чем более полого температурная кривая вязкости, тем выше значение ИВ и более качественно масло (современные масла должны иметь индекс вязкости не менее 90). Вязкостно-температурная характеристика масла зависит от типа и строения углеводородов, входящих в его состав. Наиболее пологую вязкостно-температурную кривую, и следовательно наибольший ИВ имеют парафиновые углеводороды. ИВ

изопарафиновых углеводородов меньше чем нормальных. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно-температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей.

#### Классификация и характеристика масел различного назначения.

Состояние смазочного масла в узле трения в значительной степени зависит от условий эксплуатации (температуры, нагрузки, скорости перемещения, состава окружающей среды и т.п.) и характера работы механизма или машины (постоянных или переменных внешних воздействий, остановок и т.п.). Наибольшее значение имеют: конструктивные особенности узла трения (тип, размер, характер движения трущихся поверхностей и т.п.); система смазки и материалы, с которым масло контактирует в процессе работы; условия эксплуатации узла трения; сроки смены масла.

Существует три общепринятых классификации нефтяных масел: по составу, по способу производства (или способу очистки) и по назначению.

По своему происхождению смазочные материалы разделяются на растительные, животные и минеральные. Остановимся на характеристике последних, т.к. они являются объектом исследования данной работы.

Минеральные масла при современном масштабе применения смазочных материалов в различных видах промышленности представляют собой основной материал этого рода. Получаются они почти исключительно соответствующей переработкой масляных мазутов и нефтей, а их ассортимент в соответствии с разнообразием их применения, чрезвычайно велик.

По составу нефтяные масла подразделяются на дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки мазута; остаточные, полученные из остатка от вакуумной перегонки мазута, т.е. из гудрона или концентрата; компаундированные, полученные при смешивании дистиллятного и остаточного компонентов; загущенные, полученные введением в базовые масла полимерных присадок. По способу

очистки выделяют следующие группы масел: кислотно-щелочной очистки; кислотно-контактной очистки; селективной очистки; гидроочистки.

По назначению нефтяные масла можно разделить на смазочные и несмазочные. Выделяют следующие группы смазочных масел: моторные, индустриальные и приборные, трансмиссионные, цилиндровые и судовые, минеральные, компрессорные. Несмазочные нефтяные масла в свою очередь делятся: на электроизоляционные, консервационные, гидравлические, технологические, вакуумные и белые.

Электроизоляционные масла, к которым относятся минеральные, конденсаторные и кабельные, представляют собой специфическую группу, так называемых несмазочных, нефтяных масел. Основным их назначением является, изоляция токонесущих частей электрооборудования, гашение электродуговых выключателей; выполняют они также функцию теплоотводящей среды.

В наибольших количествах и ассортиментах производят и применяют минеральные масла (6 марок). Существенное влияние на свойства электроизоляционных масел оказывает их состав. Минимальными значениями диэлектрических потерь и наилучшими показателями других диэлектрических свойств обладают нефтено-парафиновые углеводороды. Они имеют наилучшие вязкостно-температурные показатели, хотя в наибольшей степени склонны к окислению, которое существенно ухудшает диэлектрические свойства масел.

В свете только что рассмотренных фактов, становятся понятными прежние наблюдения различных авторов, что высокоочищенные минеральные масла обладают большей склонностью к аутооксидации и выделению шлама в процессе их работы, чем аналогичные масла меньшей степени очистки [17, 44, 45]. Подобного рода “перечищенные масла” легко получаются, например, при обработке масляного дистиллята дымящей серной кислотой. С другой стороны показано, что добавка к

переочищенному маслу неочищенного или слабо очищенного масла повышает стабильность переочищенного масла. Очевидно, что недоочищенное масло содержит какие-то вещества ингибиторы [46], которые будучи способными, стабилизировать малоустойчивые компоненты масла удаляются при достаточно глубокой его очистке; такими ингибиторами могут быть согласно вышеизложенные, ароматические углеводороды недоочищенного масла, точнее продукты окисления этой ароматики например фенолы, смолы ароматического происхождения и т. п. Действительно, добавлением к хорошо очищенному (переочищенному) вазелиновому маслу 3-10 %, смол из масляного дистиллята богатого тяжелой ароматикой (например, из тяжелой балаханской нефти), удавалось значительно повысить стабильность вазелинового масла, в отношении его, к окисляющему действию кислорода.

Еще более наглядную картину стабилизации масел дает добавка к ним некоторых специальных ингибиторов и присадок [47-51]. В этом направлении в настоящее время исследовано весьма большое количество веществ, некоторые из них проявляют громадную эффективность и находят применение в качестве ингибиторов для защиты как изоляционных, так и смазочных масел.

### **1.3. Характеристика минеральных масел.**

Минеральные масла предназначены для смазывания и охлаждения подшипников различных турбоагрегатов: паровых и газовых турбин, гидротурбин, турбокомпрессорных машин. Эти же масла используют в качестве рабочих жидкостей в системах регулирования турбоагрегатов, а также в циркуляционных и гидравлических системах различных промышленных механизмов.

Общие требования и свойства. Минеральные масла должны обладать хорошей стабильностью против окисления, не выделять при длительной работе

осадков, не образовывать стойкой эмульсии с водой, которая может проникать в смазочную систему при эксплуатации, защищать поверхность стальных деталей от коррозионного воздействия. Перечисленные эксплуатационные свойства достигаются использованием высококачественных нефтей, применением глубокой очистки при переработке и введением композиций присадок, улучшающих антиокислительные, деэмульгирующие, антикоррозионные, а в некоторых случаях противоизносные свойства масел.

Согласно правилам технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации (РД 34.20.501-95 РАО "ЕЭС России") нефтяное минеральное масло в паровых турбинах, питательных электро- и турбонасосах должно удовлетворять следующим нормам: кислотное число не более 0,3 мг КОН/г; отсутствие воды, видимого шлама и механических примесей; отсутствие растворенного шлама; показатели масла после окисления по методу ГОСТ 981-75: кислотное число не более 0,8 мг КОН/г, массовая доля осадка не более 0,15 %. В то же время согласно инструкции по эксплуатации нефтяных минеральных масел (РД 34.43.102-96 РАО "ЕЭС России"), применяемых в паровых турбинах, масла Тп-22С и Тп-22Б с кислотным числом более 0,15 мг КОН/г, содержащие нерастворимый шлам и (или) имеющие кислотное число после окисления более 0,6 мг КОН/г и содержание осадка более 0,15 %, подлежат замене. Стабильность по методу ГОСТ 981-75 определяют при температуре 120 °С, длительности 14 ч, расходе кислорода 200 мл/мин. При кислотном числе эксплуатационных масел 0,1-0,15 мг КОН/г, появлении в них растворенного шлама, кислотном числе после окисления более 0,2 мг КОН/г и появлении в масле после окисления следов осадка инструкцией по эксплуатации предлагается ряд мероприятий по продлению срока службы масел путем введения антиокислительной присадки.

Инструкция по эксплуатации предусматривает также контроль за противоржавейными свойствами масла по состоянию помещенных в маслобак паровых турбин индикаторов коррозии. При появлении коррозии в масло

рекомендуется ввести противоржавейную присадку. Масло Тп-30 при применении в гидротурбинах должно удовлетворять нормам: кислотное число не более 0,6 мг КОН/г; отсутствие воды, шлама и механических примесей; содержание растворенного шлама не более 0,01 %. При снижении кислотного числа эксплуатационного масла Тп-30 до 0,1 мг КОН/г и последующем его увеличении масло подлежит усиленному контролю с целью проведения своевременных мер по продлению его срока службы путем введения антиокислителя и (или) удаления из него шлама. При невозможности восстановления стабильности масла оно подлежит замене по достижении предельных показателей качества.

Ассортимент минеральных масел. Масло **Тп-22С** (ТУ 38.101821-83) вырабатывают из сернистых парафинистых нефтей с применением очистки селективными растворителями. Содержит присадки, улучшающие антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие свойства. Предназначено для высокооборотных паровых турбин, а также центробежных и турбокомпрессоров в тех случаях, когда вязкость масла обеспечивает необходимые противоизносные свойства. Является наиболее распространенным турбинным маслом (см. таблицу).

Масло **Тп-22Б** (ТУ 38.401-58-48-92) вырабатывают из парафинистых нефтей с применением очистки селективными растворителями. Содержит присадки, улучшающие антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие свойства. По сравнению с маслом Тп-22С обладает усиленными антиокислительными свойствами, большим сроком службы, меньшей склонностью к осадкообразованию при работе в оборудовании. Не имеет заменителей среди отечественных сортов минеральных масел при применении в турбокомпрессорах крупных производств аммиака (см. таблицу).

Масла **Тп-30** и **Тп-46** (ГОСТ 9972-74) вырабатывают из парафинистых нефтей с применением очистки селективным растворителем. Содержат

присадки, улучшающие антиокислительные, антикоррозионные и другие свойства масел. Масло Тп-30 применяют для гидротурбин, некоторых турбо- и центробежных компрессоров. Масло Тп-46 применяют для судовых паросиловых установок с тяжело нагруженными редукторами и вспомогательных механизмов (см. таблицу).

Масла **Т22, Т30, Т46, Т57** (ГОСТ 32-74) вырабатывают из высококачественных малосернистых беспарафинистых Бакинских нефтей путем кислотной очистки. Необходимые эксплуатационные свойства масел достигаются выбором сырья и оптимальной глубиной очистки. Различаются вязкостью и областями применения. Эти масла не содержат присадок. На рынок России поступают в весьма ограниченном количестве. Масло Т22 имеет те же области применения, что и масла Тп-22С и ТП-22Б. Масло Т30 используют для гидротурбин, низкооборотных паровых турбин, турбо- и центробежных компрессоров, работающих с высокооборотными нагруженными редукторами.

Масло Т46 применяют в судовых пароминеральных установках (турбозубчатых агрегатах) и других вспомогательных судовых механизмах с гидроприводом.

#### Характеристики минеральных масел

<b>Показатели</b>	<b>Тп-22С</b>	<b>Тп-22Б</b>	<b>Тп-30</b>	<b>Тп-46</b>	<b>Т22</b>	<b>Т30</b>	<b>Т46</b>	<b>Т57</b>
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с, при температуре:								
50 °С	20-23	-	-	-	20-23	28-32	44-48	55-59
40 °С	28,8-35,2	28,8-35,2	41,4-50,6	61,2-74,8	-	-	-	-
Индекс вязкости, не менее	90	95	95	90	70	65	60	70
Кислотное число,	0,07	0,07	0,5	0,5	0,02	0,02	0,02	0,05

мг КОН/г, не более								
Температура, °С:								
вспышки в открытом тигле, не ниже	186	185	190	220	180	180	195	195
застывания, не выше	-15	-15	-10	-10	-15	-10	-10	-
Массовая доля:								
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутстви е	-	Отсутствие					
механических примесей	Отсутствие							
фенола	Отсутствие							
серы, %, не более	0,5	0,4	0,8	1,1	-	-	-	-
Стабильность против окисления, не более:								
осадок, % (мас. доля)	0,005	0,01	0,01	0,008	0,1	0,1	0,1	-
летучие низкомолекулярные кислоты, мг КОН/г	0,02	0,15	-	-	-	-	-	-
кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,15	0,5	0,7	0,35	0,35	0,35	-
Стабильность против окисления в универсальном приборе, не более:								
осадок, % (мас. доля)	-	-	0,03	0,1	-	-	-	-
кислотное число,	-	-	0,4	1,5	-	-	-	-

мг КОН/г								
Зольность базового масла, %, не более	-	-	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01	0,03
Число деэмульсации, с, не более	180	180	210	180	300	300	300	300
Коррозия на стальном стержне	Отсутствие				-	-	-	-
Коррозия на медной пластинке, группа	-	-	1	1	Отсутствие			
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,5	2	3,5	5,5	2	2,5	3	4,5
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup> , не более	900	-	895	895	900	900	905	900

Примечание. Условия окисления при определении стабильности по методу ГОСТ 981-75:

Масло	Температура, °С	Длительность	Расход кислорода, мл/мин
Тп-22С	130	24	83
Тп-22Б	150	24	50
Тп-30	150	15	83
Тп-46	120	14	200

#### 1.4. Адсорбционные свойства природных минеральных сорбентов.

Природные минеральные сорбенты (ПМС) - это природные материалы, которые даже без дополнительной химической обработки обладают значительной поглощающей способностью по отношению к парам,

жидкостям и растворимым веществам. [52, 53]. Свойства ПМС, как правило, обуславливаются входящим в их состав глинистыми минералами, органическими веществами, количеством и составом обменных ионов, водорастворимыми солями и, наконец, структурой. Под структурой ПМС понимается распределение компонентов породы по гранулометрическому составу, форма частиц и их пространственное взаиморасположение.

Условия образования ПМС различны и в этом причина их качественного многообразия. Многими отечественными и зарубежными исследователями доказано, что различные ПМС обладают неодинаковыми адсорбционными свойствами. [54,55]. Часто глина одного минералогического типа (например бентонитовые) близкие по химическому составу и некоторым другим показателям в зависимости от месторождения, а в пределах одного месторождения - в зависимости от геологического возраста и мощности слоя, обладают разной адсорбционной активностью [56].

Природные минеральные сорбенты широко распространенные в Узбекистане [56-58], большей частью представляют собой ассоциаты глинистых и других минералов. К ним относятся монтмориллонит (бентонит), палыгорскит, аттапульгит, сепиолит, цеолит, боксит, трепела, диатомиты, опоки и тому подобные разновидности осадочных, вулканогенных и других пород. Преобладающим в составе ПМС является монтмориллонит.

Работ в области применения минеральных сорбентов много. Это целые школы, например в Узбекистане она создана Э. А. Ариповым. Их работы посвящены направленному изменению адсорбционных свойств почвы, адсорбции ими ионов, газов и паров из окружающей среды, разработке научной основы перевода свободнодисперсных систем в связнодисперсные (например создание искусственной почвы, закрепление подвижных песков и т.д.), изготовлению адсорбентов с заданными свойствами, а также адсорбционному отбеливанию технических и растительных масел,

осветлению вин, соков и других напитков, дезактивации слабоактивных вод, выяснению механизма поглощения и миграции удобрений в почве [59-63].

Особого внимания заслуживают цеолиты, имеющие своеобразную структуру и обладающие специфическими свойствами. Для них в частности характерна микропористость, способствующая искривлению изотерм адсорбции, которая может быть значительна, даже при низких давлениях (концентрациях) адсорбата. Кроме цеолитов такими же свойствами обладают глинистые минералы - палыгорскит, сепиолит и другие.

В монографии [64] приводится обзор работ по изучению адсорбционных и других свойств цеолитсодержащих пород (ломонтита, натролита, клиноптилолита и др.) палыгорскитовых глин Узбекистана, а также по направленному изменению комплекса их свойств методами активации и модифицирования.

В монографии П. П. Дмитриева [65] приводятся результаты экспериментальных исследований по разработке нового метода активации, как бентонитов, так и опок, путем их известкования. Известковая обработка давно применяемая в сельском хозяйстве для улучшения структуры и агрохимических свойств почвы была использована автором в начале для повышения обменной способности и каталитической активности бентонита в двух стадийном процессе: известкование и обработка раствором сернокислого алюминия.

### **1.5. Природные минеральные сорбенты в очистке нефтяных масел.**

Применение дешевых доступных природных минеральных адсорбентов в практике очистки (регенерации) минеральных масел имеет большое народно-хозяйственное значение [66,67]. Действие адсорбентов основано на их способности адсорбировать и удерживать на своей поверхности продукты старения масел [68,69].

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 [70,71]. 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 [72] показана возможность использования опок Кудукского, Муллаалинского и Каттакурганского месторождений Узбекистана как регенераторов минерального масла. Изучением адсорбции смол, выделенных из отработанного минерального масла на опоке Каттакурганского месторождения сделана рекомендация о возможности использования этого сорбента, высушенного при 120-150<sup>0</sup> С для регенерации отработанных трансформаторных масел [73].

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 [74] и на Дальнем Востоке [75,76].

Из отечественных исследований следует отметить работу [77] выполненную в исследовательской лаборатории НПЗ, где рассмотрены отбеливающие свойства опоквидных глин Кермине в зависимости от температуры контактирования с депарафинированными масляными фракциями и расхода глины и дано сравнение с Балашеевской глиной.

По данным М.С. Мерабишвили [78] 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 [79].

Гафуровым Р. рекомендовано использование Дарбазинской опоки и Таганского розового бентонита после кислотно-щелочной активации для удлинения срока службы минерального масла [80].

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

1. Исследования касаются регенерации минеральных масел с использованием опок,

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

3. Месторождения практически отработаны,

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

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

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы исследования

Были использованы классические и современные методы исследования позволяющие определять физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, групповой и индивидуальный состав нефтей и их фракций, нахождение химического состава сорбентов, их динамическую емкость по различным сорбатам в жидкой фазе и т.д.

Все исследования объектов производили согласно ГОСТам [81-83] и соответствующим руководствам [84-86].

1. Определение содержания воды по методу Дина и Старка. ГОСТ-2477-65

2. Определение содержания солей в нефти.

3. Определение показателя преломления сорбатов и смесей веществ рефрактометром ИРФ-23.

4. Определение удельной массы образцов сорбатов.

5. Определение кислотного числа образцов нефти. ГОСТ 5985-59

6. Молекулярная масса веществ определялась криоскопическим методом.

7. Элементарный состав сорбатов устанавливали на элементном катализаторе EA 1108 фирмы Карло-Эрба (Италия), который определяет концентрацию углерода, водорода, азота, серы и кислорода в пределах от 100 ppm до 100 % с минимальной концентрацией 10 ppm. Прибор анализирует твердые вещества, жидкости и газы.

Используемый метод основан на полном и мгновенном окислении образца “сгоранием в вспышке”. При этом все органические и неорганические вещества превращаются в газы, которые проходят через восстановительную колонку, где они разделяются и затем определяются детектором, дающим на выходе сигнала пропорциональные концентрации индивидуальных компонентов смеси.

8. ИК-спектры исследуемых объектов сняты на приборе - инфракрасный спектрометр ИК-20, который работает по принципу двух лучей переменного света с оптическим экранированием, в жидкостных кюветах в области 900-3400 $\text{см}^{-1}$ .

9. Рентгенографические исследования проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с монохроматизированным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением при напряжении 25кВ и силе тока 14мА. Съёмку проводили на отражении в интервале  $2\theta=10-50^{\circ}$ . Электронно-микроскопические исследования в растровом режиме [87] проводили на приборе РЭМ-200. Предварительно на образцы напыляли серебро в вакуумном посту ВУП-4К с одновременным вращением. <sup>x)</sup>

10. Методом вискозиметрии определяли кинематическую вязкость исследуемых объектов. ГОСТ 33-82

11. Атмосферная и вакуумная разгонка нефти велась на стандартном аппарате Энглера и АРН-2 соответственно. В лабораторных условиях процессы перегонки нефти проходили стабильно. ГОСТ 11011-85

12. Селективность и динамическую емкость сорбентов определяли криоскопическим методом [88]: 2%-ный эталонный раствор органического вещества в циклогексане пропускали в стеклянной колонке через 10г - адсорбента (фр. 0,25-0,5мм предварительно дегидратированного) до его полного насыщения, т.е. когда температура концентрации фильтрата ( $t_3$ ) станет равной температуре кристаллизации исходного эталонного раствора ( $t_2$ ). Так как температура кристаллизации исходного циклогексана ( $t_1$ ) и эталонного раствора ( $t_2$ ) определяется заранее, то весь анализ сводится к определению температуры кристаллизации фильтрата ( $t_3$ ).

Фильтрат отбирается по объему порциями 12,85мл (что соответствует 10г). В каждой порции определяют температуру кристаллизации ( $t_3$ ), а затем вычисляют количество адсорбированного вещества (мол. %) по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} \cdot 100$$

Мольные проценты адсорбированного вещества можно пересчитать в массовых процентах по формуле:

$$P = \frac{M/100 \cdot M}{(1-A/100) \cdot 84,16 + A/100 \cdot M} \cdot 100$$

где, М - молекулярная масса вещества;

84,16 - молекулярная масса циклогексана.

Количество адсорбированного вещества в весовых процентах для каждой порции фильтрата пересчитывали на граммы, суммировали и относили к 100г адсорбента (точность метода  $\pm 1\%$ ).

Аппаратура для криоскопических анализов приведена на рис. 2.1.1.

13. Групповой углеводородный состав определяли адсорбционно-криоскопическим методом (рис. 2.1.1) [89]. Сущность метода заключается в депрессии температуры кристаллизации циклогексанового раствора до и после хроматографирования через строго селективный сорбент. При этом определяется содержание двух групп углеводородов в одном образце: ароматических - при удалении крупнопористым силикагелем КСК и парафиновых углеводородов нормального строения - цеолитом СаА. Для адсорбционно-криоскопического анализа, выполняемого в две стадии - 0,5 мл нефтепродукта растворяется в 25 мл циклогексана ( $t_1 - 6,40^{\circ}\text{C}$ ), определяется температура кристаллизации раствора ( $t_2$ ), который пропускается в стеклянной колонке через силикагель КСК. Затем определяется температура кристаллизации ( $t_1, t_2, t_3$ ), подсчитывается количество ароматических углеводородов по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} \cdot 100\%$$

Затем фильтрат пропускали при тех же условиях через цеолит СаА и определяли температуру кристаллизации второго фильтрата ( $t_4$ ) для определения количества нормальных парафинов. По формуле:

$$A = \frac{t_4 - t_3}{t_1 - t_2} \cdot 100\%$$

подсчитывается количество нормальных парафинов. По разности от 100% определяется сумма изо-парафиновых и нафтеновых углеводородов (групповой состав при этом выражается в %). Во всех случаях хроматографирования через стеклянную колонку для определения группового состава в жидкой фазе, до загрузки в колонку адсорбента, в нижнюю суженую часть помещается за слоем ваты слой (около 2мм) крупнопористого оксида алюминия, предварительно окрашенного любым красителем, растворенным в этаноле, но не растворимом в циклогексане (фиолетовый К). За индикатором следует прокладка из ваты, потом адсорбент.

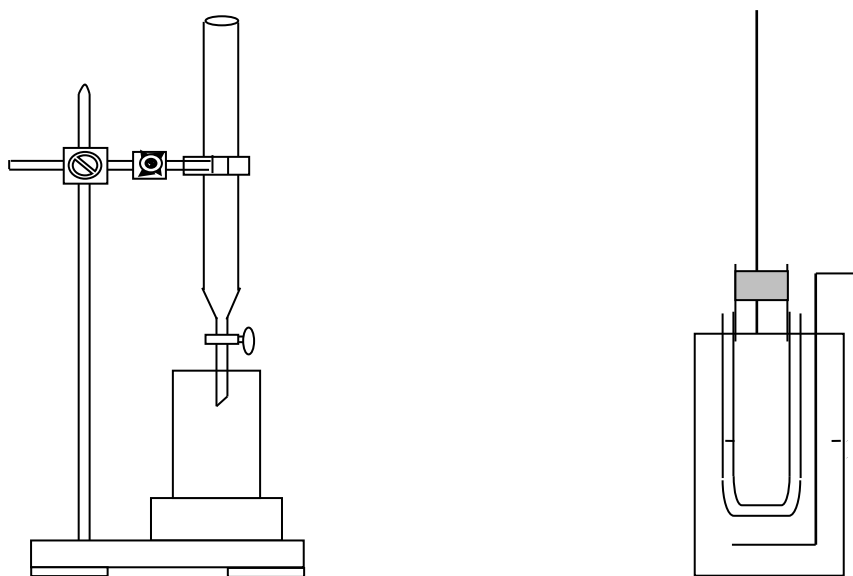


Рис. 2.1.1. Аппаратура для криоскопических анализов.

После того, как весь раствор войдет в адсорбент заливается сверху колонки этанол в количестве 15-20мл, затем серный эфир. Фильтрат собирают до подхода этанола к окрашенному индикатору в нижней части

колонки. Скорость фильтрации 1 капля в 1 сек., что соответствует 4,0 объемам раствора на 1 объем адсорбента в час или скорости потока 1 мл/мин см<sup>-1</sup>.

15. Определение температуры вспышки. ГОСТ 4333-48

16. Определение температуры застывания ГОСТ 20287-74

## 2.2. Объекты исследования

1. Так как в настоящее время на Ферганском нефтеперерабатывающем заводе перерабатывается Кок-Думалакская нефть (Узбекистан) с Кумкольской (Казахстан), то и объектами детального исследования были эти нефти (образцы нефти взяты с ФНПЗ), а также и другие местные нефти и мазуты, полученные из этих нефтей после отгонки светлых фракций. Исследовалось исходное дистиллятное минеральное масло и отработанный образец.

2. В качестве растворителей использованы: бензол, петролейный эфир фр. 40-60<sup>0</sup>С, циклогексан, ацетон, серный эфир, этанол и другие растворители из элюотропных рядов.

3. Циклогексан для криоскопических определений (адсорбционно-криоскопического метода определения группового состава нефтей и нефтепродуктов и криоскопического метода определения динамической емкости сорбентов) был очищен углем БАУ до 99,99 % степени чистоты.

4. В работе использованы адсорбенты: уголь марки БАУ, цеолит СаА и силикагель КСК, активированный по специальной методике, а также новый сорбент на основе местного сырья – бентонит Навбахорского месторождения. Адсорбенты использовались до фр. 0,25-0,5мм, в случае укрупненных опытов – фр. 0,25-1,00мм; высушивались в сушильном шкафу при 160<sup>0</sup>С в течении 6 часов.

## ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### 3.1. Исследование состава и свойств новых нефтей.

Кокдумалакская нефть. Кокдумалакское месторождение находится в Каршинских степях, вблизи границ Бухарской области и Туркменистана, т.е. на Амударьинской впадине. Проведено детальное исследование Кокдумалакской нефти и определен её групповой химический состав.

Физико-химическая характеристика нефти приведена в таблице 3.1.1. Из полученных данных следует, что Кокдумалакская нефть по величине плотности относится ко второму типу и называется средней. Нефть маловязкая, низкозастывающая, высокосернистая и парафиновая. По фракционному составу Кокдумалакская нефть довольно тяжелая :

до 100<sup>0</sup>С выкипает 4,8%

до 200<sup>0</sup>С выкипает 21%

до 300<sup>0</sup>С выкипает 35,4%

С целью определения потенциального содержания 10-и градусных фракций и их физико-химической характеристики нефть неоднократно разгоняли на АРН-2 по ГОСТ 11011-85. Данные по физико-химической характеристике приведены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1.

Физико-химическая характеристика Кокдумалакской нефти

№ п/п	Наименование показателей	Результаты
1.	Плотность при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	866
2.	Вязкость кинематическая при 20 <sup>0</sup> С, сСт при 50 <sup>0</sup> С, сСт	14,2 5,5
3.	Кислотность, мг КОН на 100мл	2,4
4.	Коксуемость, %	3,4
5.	Зольность, %	0,006

Продолжение

6.	Содержание серы, %	2,44
7.	Содержание хлористых солей, мг/л	487
8.	Содержание воды, %	0,41
9.	Температура застывания с термообработкой, °С без термообработки, °С	-17 -20
10.	Групповой состав: % карбены и карбоиды асфальтены смолы парафин температура плавления парафина, °С	0,11 0,67 5,5 4,7 57,6
11.	Фракционный состав: температура начала перегонки, °С до 100°С перегоняется, % до 120°С перегоняется, % до 150°С перегоняется, % до 180°С перегоняется, % до 200°С перегоняется, % до 220°С перегоняется, % до 240°С перегоняется, % до 260°С перегоняется, % до 280°С перегоняется, % до 300°С перегоняется, %	65 4,0 5,5 7,0 14,0 17,0 22,0 26,0 30,0 34,0 38,0

В выделенных до 400°С 10-и градусных фракциях определены плотность, коэффициент преломления, температура застывания, содержание серы, молекулярная масса, кинематическая вязкость при различных температурах (табл.3.1.2.).

Таблица 3.1.2.

Потенциальное содержание и физические свойства 10-и градусных фракции Кокдумалакской нефти.

Пределы кипения, °С	Выход 10-и градусных фракции	Суммарный выход в %	Плотность при 20°С кг/м <sup>3</sup>	П <sub>д</sub> <sup>20</sup>	Содержание серы, %	Температура застывания, °С	Вязкость кинематическая, сСт			Молекулярная масса
							при 20°С	при 20°С	при 20°С	
Н.к-62	0,32	0,32	0,658	1,3750						
62-70	0,51	0,83	667	1,3768						
70-80	1,17	2,0	681	1,3828						
80-85	0,57	2,57	688	1,3887	0,008					95
85-90	0,70	3,27	702	1,3960	0,009					
90-100	1,52	4,79	713	1,4012						102
100-110	1,64	6,43	727	1,4069	0,015					
110-120	1,35	7,78	732	1,4110	0,016					112
120-130	1,68	9,46	740	1,4160						
130-140	1,60	11,06	753	1,4233	0,027					125
140-150	1,86	12,92	758	1,4246	0,129					
150-160	1,52	14,44	762	1,4295	0,21		1,00			137
160-170	1,96	16,40	770	1,4345						
170-180	1,19	17,59	778	1,4378	0,39		1,09			152
180-190	1,69	19,28	782	1,4415		-60	1,17			
190-200	1,67	20,95	789	1,4421	0,47					163
200-210	1,50	22,45	796	1,4443		-48	1,50	1,00		
210-220	1,34	23,79	799	1,4459	0,50		1,80			175
220-240	1,34	25,13	803	1,4505	0,76	-40	2,15	1,43		
240-250	1,32	26,45	807	1,4510	0,84	-33		2,25		190
250-260	1,66	28,11	810	1,4522			3,20		0,75	

Продолжение

260-270	1,80	29,91	813	1,4569	0,89	-25		2,53	1,23	
270-280	1,57	31,48	818	1,4629			4,32		1,29	214
280-290	1,80	33,28	824	1,4670	1,30	-17		2,72	1,35	
290-300	2,10	35,38	830	1,4733			5,98		1,48	
300-310	1,95	37,33	836	1,4765	1,62	-8		5,13	1,53	240
310-320	1,82	39,15	841	1,4810			8,48		1,66	
320-330	1,63	40,78	846	1,4850	1,90	0		5,73	1,75	
330-340	1,75	42,53	850	1,4892			15,56		2,21	288
340-350	1,89	44,42	853	1,4943	2,13	+5		6,27	2,29	
350-360	2,49	46,91	857	1,4975			29,37		2,42	
360-370	2,26	49,17	862	1,4987	255	+11		7,53	2,68	300
370-380	1,88	51,05	867	1,5015					2,86	
380-390	1,92	52,97	879	1,5025	290	+16		9,47	3,15	313
390-400	1,77	54,74	890	1,5060					3,26	

На рис 3.1.1. приведен график разгонки нефти и изменение показателя преломления и плотности фракции.

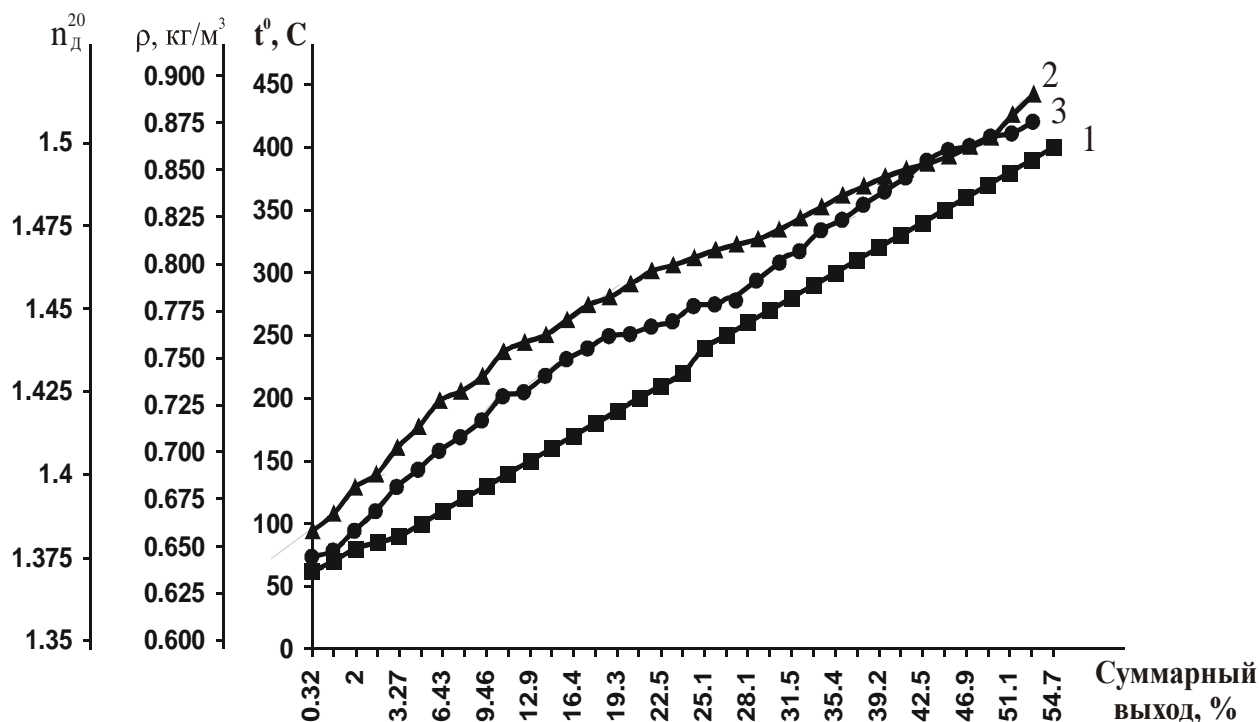


Рис. 3.1.1. дан график разгонки Кокдумалакской нефти

1- температура разгонки; 2- плотность; 3- показатель преломления;

Как видно из приведенных данных плотность фракции изменилась от 658 до 890 кг/м<sup>3</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> от 1,3750 до 1,5060; содержание серы от 0,008 до 2,9%; температура застывания от минус 60<sup>0</sup>С до плюс 16<sup>0</sup>С; молекулярная масса изменялась от 95 до 313 относительных единиц; выход бензина до 180<sup>0</sup>С составляет до 20%, а светлых фракции 38%.

Большое число максимумов и их высокое значение на кривой изменения показателей преломления свидетельствуют о значительном содержании ароматических и парафиновых углеводородов. Причем, в соответствии с температурами кипения фракций первый пик соответствует, по видимому, в основном циклогексану и бензолу, далее идет пологий участок, который соответствует изомерам парафиновых, ароматических и нафтеновых углеводородов. Это возможно ксилолы, этилбензол, н-октан, н-нонан и т.д.

Дальнейший подъем на кривой с 11 до 24г на оси абсциссы (предел выкипания бензиновой фракции – 180<sup>0</sup>С) отвечает, видимо более высокомолекулярным – ароматическим нафтеновым и парафиновым углеводородам, в частности, н-декану и н-ундекану.

Компаундированием 10-и градусных фракции определено потенциальное содержание светлых фракций: бензина, авиационного керосина и дизельного топлива. Выход бензина н.к.- 180<sup>0</sup>С 10,4 – 10,8%, авиационного керосина 120-230<sup>0</sup>С – 10,0%, дизельного топлива 170-340<sup>0</sup>С 24,9-26,3%, суммарное содержание топлив в Кокдумалакской нефти 45,7- 46%.

В остатке выше 350<sup>0</sup>С определено потенциальное содержание масляных дистиллятов и гудрона:

фракция 350-420	-	12,8%
фракция 420-490	-	11,0%
гудрон	-	24,0%

Потенциальное содержание дистиллята по трансформаторному варианту наработки:

Дистиллят турбинный

Отбор 3,5% масс

$v_{50}$  – 8,9

$n_{д}^{50}$  – 1,4900

КТР – 63,8%

$t_{застыв.}^0$  +18<sup>0</sup>С

М. Масса -229

S – 1,8 % масс.

Гудрон. Содержание:

Асфальтенов – 1,6%

Смол -10%

Деасфальтированного остатка – 90%

Гач – 3,9%  $t_{пл.}^0$  – 64,8<sup>0</sup>С

Содержание базовых масел в гудроне

ИВ 95 – 10,1

ИВ 90 – 12,4

ИВ 85 – 13,3

Суммарное содержание базовых масел на нефть, % масс:

ИВ 95 – 27,3

ИВ 90 – 31,15

ИВ 85 – 32,8

В результате проделанной работы установлено: по содержанию серы Кокдумалакская нефть относится к 3 классу, по содержанию фракции до 350<sup>0</sup>С ко второму типу, по потенциальному содержанию базовых масел к 1 группе, по ИВ базовых масел к 2 подгруппе, по содержанию парафина в нефти к 2 виду.

Таким образом, индексация Кокдумалакской нефти такова: 3, 2.1, 2.2.

Итак, проведено детальное исследование Кокдумалакской нефти. Установлено, что эта нефть высокосернистая (содержание общей серы 2,4%), парафиновая (содержание парафина 4,7%), смолистая (содержание силикагелевых смол 5,2%). Индекс нефти 3.2.1.2.2.

Содержание топливных фракций в Кокдумалакской нефти невысокое: до 200<sup>0</sup>С выкипает 21%, до 250<sup>0</sup>С 26,5%, до 300<sup>0</sup>С 35,4%.

Потенциальное содержание топлива:

бензин – 10,4-10,8%

авиационный керосин – 10%

дизельное топливо – 25-26%

Потенциальное содержание базовых масел с ИВ 95 составляет 27,3% на нефть.

С целью получения мазута и наработки нефтяного масла по трансформаторному варианту были исследованы смеси Узбекистанских нефтей.

На основании анализа полученных данных по составу новых нефтей, можно сказать, что они отличаются по составу и свойствам от старых, ранее промышленно освоенных нефтей – более парафинистые высоковязкие, тяжелые, смолистые и для их более рационального использования требуются новые технологии [90]. Так, например самой вязкой высокопарафинистой нефтью из исследованных является Мингбулакская нефть – содержание парафинов доходит до 16% масс.

Наличие большого количества парафина затрудняет переработку такой нефти. На поверхности земли после ее добычи она застывает и для её продвижения по трубопроводам необходимо проведение дополнительной работы по улучшению реологических свойств, т.е. текучести. Из литературных данных известно, что перегонка таких нефтей по трубопроводам осуществляется либо за счет электроэнергии или за счет введения депрессаторов, введение которых вносит какие-то коррективы в состав нефти [91]. Кроме того, избыток парафинов при извлечении может быть использован в различных отраслях народного хозяйства, например, как растворители, для получения свечей или как сырье для нефтехимического синтеза.

В данной работе в качестве депрессатора использован газоконденсат Шуртанского месторождения [92], состав которого идентичен химическому составу светлых фракций высоковязкой нефти и при введении в нефть улучшает её качества – увеличивает выход светлых фракций. Кроме того, запасы его велики и он находится на территории Узбекистана.

Вязкость – важный физико-химический показатель при выборе способа транспортировки нефти, поэтому была проделана работа [93] по определению кинематической вязкости ( $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с) различных соотношений газоконденсата и нефти при разных температурах (на вискозиметре ВПЖТ).

В результате многочисленных экспериментальных данных автором [93] сделан следующий вывод: в атмосферных условиях Узбекистана в летнее время при температуре 44<sup>0</sup>С оптимальное соотношение газоконденсата и

нефти составляет 5:5, а в зимнее время при температуре 10<sup>0</sup>С составляет 7:3. В заводских условиях используют соотношение 8:2, т.к. отдельно компоненты не перерабатываются, а перерабатывают их смесь. Поэтому соотношение нефть – газоконденсат берут 8:2. Такая пропорция соблюдена и в данной работе.

В таблице 3.1.3. приведены физико-химические свойства Шуртанского газоконденсата.

Таблица 3.1.3.

Физико-химические характеристики Шуртанского газоконденсата

Фракция, °С	Выход фр. масс. %	Групповой состав углеводородов, % масс.			Уд. вес, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
		мета- новые	нафте- новые	аромати- ческие		
65-90	9,3	58,4	21,8	19,8	0,637	1,3615
90-120	26,8	41,5	32,7	25,8	0,693	1,4312
120-150	33,1	39,20	20,7	40,3	0,732	1,4327
150-175	16,6	62,0	5,5	32,3	0,753	1,4454
175-200	12,8	52,0	20,1	27,4	0,758	1,4622
200-225	8,7	49,5	21,0	28,5	0,774	1,4525

Ниже в таблице 3.1.4. приводятся значения кинематической вязкости газоконденсата и нефти при летних и зимних температурах заимствованные из [93].

Таблица 3.1.4.

Значения кинематической вязкости смеси газоконденсата и нефтей

Соотношение г.к.:Н(%)	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9
Значение кинематической вязкости мм <sup>2</sup> /с при = 10 <sup>0</sup> С	0,044	0,05	0,057	-	-	-	-	-	-
Значение кинематической вязкости мм <sup>2</sup> /с при = 10 <sup>0</sup> С	0,016	0,02	0,211	0,029	0,083	0,09	0,12	0,15	0,16

Разгонка смеси на узкие фракции осуществлялась в лабораторных условиях по Энглеру. Было получено 11 фракций. График разгонки светлых фракций смеси нефтей с разжижителем дан на рис. 3.1.2.

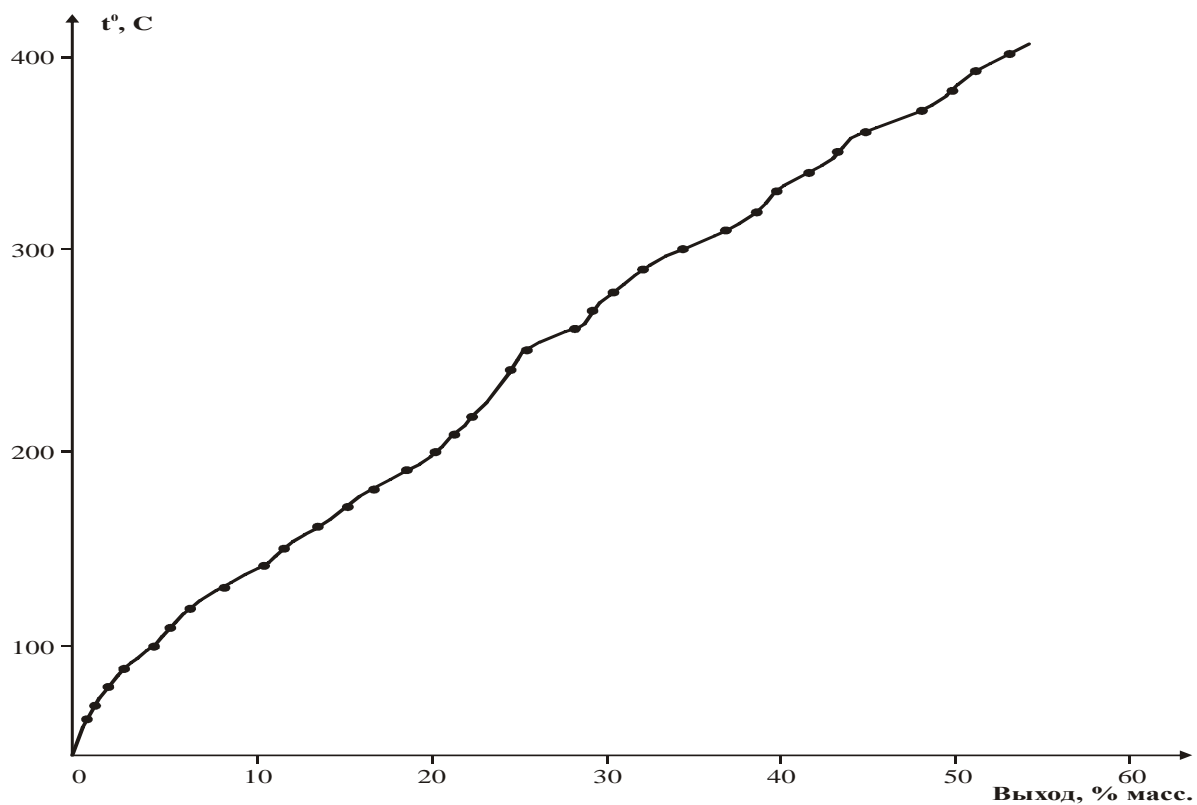


Рис. 3.1.2. График разгонки светлых фракций нефтей.

Как видно из представленных данных выход бензиновой фракции (н.к. 180<sup>0</sup>C) составил 15% масс., светлых фракций (до 300<sup>0</sup>C) - 35% масс. Содержание парафина снизилось до 7,79% масс.

В таблице 3.1.5 приведена физико-химическая характеристика и групповой состав смеси исследованных Узбекистанских нефтей в соотношении 1:1 и для приближения условий эксперимента к заводским условиям, с добавкой разжижителя – Шуртанского газоконденсата в соотношении 8:2.

Таблица 3.1.5

## Физико-химические показатели смеси нефтей и их групповой состав

№	Наименование показателей	Значения
1.	Плотность при 20 <sup>0</sup> С кг/м <sup>3</sup>	856
2.	Вязкость кинематическая при 20 <sup>0</sup> С, сСт при 50 <sup>0</sup> С, сСт	21,78 6,69
3.	Кислотное число, мг КОН	3,8
4.	Коксуемость, %масс	3,7
5.	Зольность, %масс.	0,02
6.	Содержание хлористых солей, мг/л	218
7.	Содержание воды, %масс.	0,53
8.	Содержание серы, %масс.	0,33
9.	Температура застывания с термообработкой, <sup>0</sup> С без термообработки, <sup>0</sup> С	+8 +4
10.	Групповой состав: (% масс.) карбены и карбоиды асфальтены смолы силикагелевые парафин температура плавления парафина, <sup>0</sup> С	0,11 3,8 7,5 7,7 56,2
11.	Фракционный состав: температура начала кипения, <sup>0</sup> С до 100 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 120 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 150 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 160 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 180 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 200 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 220 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 240 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 260 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 280 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс. до 300 <sup>0</sup> С перегоняется, %масс.	60 4 6 10 12 15 19 23 27 31 35 40

### 3.2. Характеристика мазутов местных нефтей и их смесей, наработка минерального дистиллята.

После отгонки светлых фракций из нефтей и их смесей для мазутов определены физико-химические характеристики, которые для Кок-Думалакской нефти и смеси нефтей приведены в таблице 3.2.1. Как и

следовало, ожидать представленные показатели мазутов отличаются, друг от друга, т.к. в смеси нефтей присутствовали, и другие местные нефти которые отличались по различным параметрам (например, были высокопарафинистые и малопарафинистые) и были разбавлены газоконденсатом.

Таблица 3.2.1.

Характеристика мазутов

Показатели	Кок-Думалакская нефть (выход светл. фр. 45,7% масс.)	Σ нефтей (выход светл. фр. 50,0% масс.)
Отбор, % масс.	3,5	4,0
$v_{50, 100}$	8,5	7,5
$n_d^{20}$	1,4900	1,4800
КТР, °С	63,8	68,0
Температура застывания, °С	+18	+16
Содержание серы, %масс.	1,8	0,66
Молекулярная масса	229	250

Так, как объектом исследования было минеральное масло из местных нефтей, была сделана наработка дистиллята из мазутов в условиях вакуума по турбинному варианту. Его потенциал 5,5% масс. В таблице 3.2.2. приведен химический состав мазута смеси нефтей с газоконденсатом.

Таблица 3.2.2

Химический состав мазута смеси нефтей

№ п/п	Показатели	Значения
1.	Содержание парафинов, %масс.	4,3
2.	Температура плавления, °С	58,2
3.	Групповой состав углеводородов (%масс.): парафино-нафтеновых с $n_d^{20} - 1,4900$ ароматических углеводородов с $n_d^{20} - 1,4900$ с $n_d^{20} - 1,5300$ с $n_d^{20} - 1,5900$ СМОЛ	42,63 17,53 5,0 33,4 1,16
4.	Потенциальное содержание базовых масел: ИВ – 95 ИВ – 90 ИВ – 85	20,0 22,0 22,7

Характеристика минерального дистиллята 300-400<sup>0</sup>С такова:

$$n_d^{20} - 1,4805$$

$$КТР - 71^0С$$

$$t_{\text{застыв.}}^0 - 13,5$$

Содержание серы - 0,8% масс.

Молекулярная масса – 250

### 3.3. Физико-химические свойства Навбахорского бентонита

Месторождение бентонитовых глин Навбахор открыто в 1998 году [94]. Разведочные работы по нему завершены, запасы утверждены ГКЗ РУз и оно подготовлено к промышленному освоению.

Вещественный состав бентонитовых глин изучен авторами [95] 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 сильно отличаются по физико-химическим свойствам друг от друга. Бентонитовое число (набухаемость) щелочных бентонитов в пробах колебалась от 42 до 86, в среднем 79мл. 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	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:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 9,29 и  $\text{TiO}_2$  - 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 [96] показывают, что удельная поверхность по воде ( $237\text{м}^2/\text{г}$ ) больше, чем по бензолу ( $67\text{м}^2/\text{г}$ )). Это обусловлено различием взаимодействий глин с полярными и неполярными молекулами адсорбата.

### 3.4. Адсорбция паров воды бентонитом, влияние температурной активации на адсорбционные свойства Навбахорского бентонита

Изучалась кинетика поглощения паров воды (Р, %масс.) бентонитом при комнатной температуре. В эксикатор наливалась вода, над ней помещалась фарфоровая чашка с высушенным бентонитом (10,00г при  $180\text{-}200^\circ\text{C}$  в течение 4-6 часов).

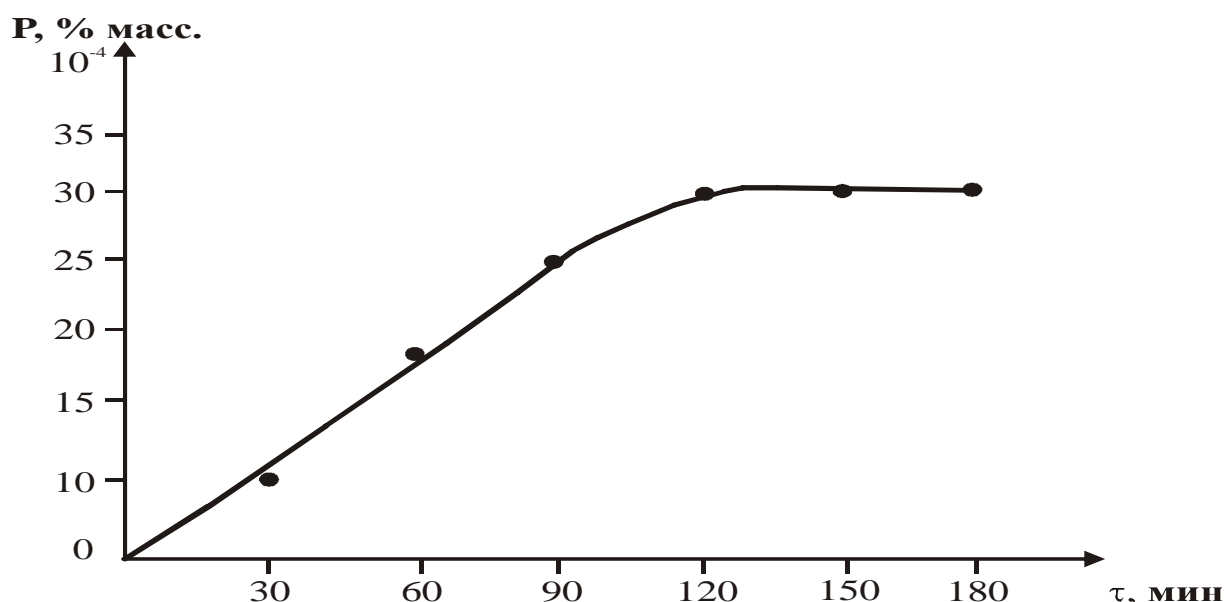


Рис.3.4.1. Кинетика поглощения воды бентонитом.

Вес выдерживался в эксикаторе и поглощение паров воды определялось через каждые полчаса. Результаты измерений приведены на рис. 3.4.1.

Как видно из приведенных данных, кинетическая кривая поглощения паров воды бентонитом практически укладывается в прямую линию до предельной стадии поглощения воды – до 120 мин. После насыщения парами воды из воздуха кривая кинетики сорбции сорбентом становится параллельной оси времени.

Как известно многие процессы, связанные с применением природных сорбентов бентонитовых глин, опок, опоковидных пород и т. д.; проводятся с активированными образцами. Одним из способов активации - термическая обработка. В данном разделе приводим результаты исследования влияния температурного фактора на обезвоживание Навбахорского бентонита (рассматривается только удаление адсорбированной воды).

Результаты исследования приведены ниже:

$t^{\circ}\text{C}$	25	50	75	100	125	150	175	200	225
P, масс% (г/100г сорбента)	0	0,2	0,24	0,29	0,295	0,3	0,3	0,3	0,29

Бентонит фр. 0,25-0,5мм подвергали температурному воздействию в сушильном шкафу в течении 6 часов при следующих температурах: комнатная температура (условно принята за 25<sup>0</sup>С), 50, 75, 100, 125, 175, 200, 225, 250<sup>0</sup>С. на этих образцах адсорбционно-криоскопическим методом [72], определялась адсорбция циклогексанкарбоновой кислоты (как эталона кислородсодержащих веществ) в циклогексановом растворе из жидкой фазы в динамических условиях.

Как видно из представленных данных, термическая обработка образцов бентонита влияет на их адсорбционную активность - с повышением температуры активации адсорбционная активность увеличивается до максимума до 0,30 г/100г. сорбента и падает, что связано с обезвоживанием проб, т.е. со снижением числа поверхностных гидроксидов с которыми молекулы адсорбата соединяются через водородную связь с образованием

донорно-акцепторного взаимодействия. Эти данные по адсорбции хорошо подтверждаются и термическим анализом.

Итак, на основании проведенных экспериментальных работ оптимальной температурой обработки для удаления адсорбированной, но неконституционной воды можно считать интервал 100-250<sup>0</sup>С.

Исходя из этих данных, можно сделать вывод что, адсорбционная структура сорбента в этом интервале температур не изменяется.

### **3.5.Адсорбционная активность Навбахорского бентонита по нефтяным компонентам**

Для определения емкости бентонита в статических и динамических условиях из жидкой фазы по различным нефтяным компонентам и приготовления их модельных растворов выбран циклогексан, как наиболее инертный растворитель, адсорбционный индекс которого довольно низок 3,30 и который должен быть высокой степени чистоты.

Циклогексан, полученный любым из существующих методов, требует тщательной очистки от сопутствующих примесей. Разделить смесь циклогексана от примесей обычной перегонкой затруднительно. О чистоте циклогексана судить по коэффициенту преломления также трудно: различное сочетание циклогексана, бензола, метилциклопентана, а также наличие влаги может дать значение показателя преломления, близкое к значениям показателя преломления для чистого циклогексана, в то время как в нем может быть значительное количество этих примесей. Наиболее правильным критерием чистоты продукта является температура его кристаллизации, которая для циклогексана (100-ной степени чистоты) равна 6,52<sup>0</sup>С.

В данной работе для очистки циклогексана - до 99,00% степени чистоты использовался уголь БАУ – березовый активированный уголь.

Очистка циклогексана до требуемых норм осуществлялась следующим способом: уголь БАУ фр 0,25-0,5мм предварительно просушенный в сушильном шкафу при температуре 160-180<sup>0</sup>С в течение 6 часов, загружался

в стеклянную колонку (обыкновенную бюретку с краником), можно в делительную воронку, и через адсорбент непрерывно пропускался циклогексан с заранее определенной температурой кристаллизации и собирался в отдельные приемники. Для каждого фильтрата определялась температура кристаллизации. Скорость фильтрации циклогексана через адсорбент – 1 капля в 1 сек. По окончании очистки пробы с одинаковыми температурами кристаллизации сливались в единую колбу. Составлялся баланс выхода чистого циклогексана.

В работе все растворы готовились на циклогексане с температурой кристаллизации 6,40<sup>0</sup>С.

### **3.6. Адсорбция в статических условиях.**

Так как в состав минерального масла входят углеводороды, сняты изотермы адсорбции н-гексана и самого минерального масла селективной очистки O'Z DST 998:2001 (продукция Ферганского НПЗ), из неполярного растворителя циклогексана из жидкой фазы на исходном и кислотноактивированном образцах бентонита (фр. 0,25-0,5мм). Образцы сорбентов высушены при температуре 160-180<sup>0</sup>С в течении 6 часов. При этом условно допускали, что вся адсорбированная вода удаляется с поверхности сорбента, а гидроксильный покров бентонита оставался нетронутым.

Растворы готовились 1, 2, 3, 4, 5 %-ной концентрации. Измерения производились на рефрактометре ИРФ – 22. Предварительно построен калибровочный график и изучена кинетика адсорбции исследуемых сорбатов на бентоните. Установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 20 часов. Поэтому равновесная концентрация растворов определялась по истечении этого времени.

Изотермы адсорбции снимали следующим образом: 1г измельченного адсорбента, предварительно дегидратированного в вышеуказанных условиях, заливали 10мл растворов сорбатов, н-гексана и минерального масла в циклогексане различной концентрации. Пробы в закрытых склянках

выдерживали при комнатной температуре (20-25<sup>0</sup>С) при периодическом встряхивании, после чего определяли равновесную концентрацию.

Величину Гиббсовой адсорбции вычисляли по общеизвестной формуле:

$$r = \frac{C_u - C_p}{m} \cdot V, \text{ где}$$

$C_u$  – исходная концентрация раствора, моль/л

$m$  – навеска адсорбента, г

$V$  – объем исследуемого раствора, взятый для исследования адсорбции.

$C_p$ - равновесная концентрация, моль/л

Причем, наибольшую активность имеет бентонит по турбинному маслу, чем по н-гексану. Это можно объяснить многокомпонентностью минерального масла [97].

Если сравнить изотермы адсорбции н-гексана на исходном и кислотно-активированном образце бентонита, то последний имеет наибольшую емкость. По значениям емкости монослоя ( $a_m$ ) они располагаются в следующий ряд: исходный бентонит ( $a_m^{\text{масла}} 0,6$  ммоль/л) > кислотно-активированный бентонит ( $a_m$  н-гексана 0,5 ммоль/л) > исходный бентонит ( $a_m$  н-гексана 0,45 ммоль). Установлено [98], что при адсорбции из неполярной среды (циклогексан) у природных минеральных сорбентов участвует  $\frac{1}{2}$  часть поверхностных гидроксильных групп. Это обусловлено наличием у природных минеральных сорбентов активных центров типа центров кислотности Бренстеда у атома алюминия. Вода, адсорбированная на таких центрах значительно легче диссоциирует [99] и таким образом усиливается адсорбционное взаимодействие между гидроксилем природных минеральных сорбентов и водородом атомов молекул углеводородов с образованием водородной связи.

### 3.7. Адсорбция в динамических условиях.

Главным процессом в производстве нефтяных масел является вакуумная перегонка мазута, все последующие стадии производства сводятся к различным видам очистки дистиллятного и остаточного сырья от продуктов, ухудшающих эксплуатационные свойства масел. К таким продуктам относятся смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические ароматические углеводороды, твердые парафины, серо-, кислород-, азотсодержащие соединения.

Производство масел из восточных нефтей сильно отличается от производства масел из старых промышленно освоенных нефтей. Открытие новых перспективных месторождений высокопарафинистых сернистых, смолистых нефтей вызывает необходимость разработки новых способов и подходов их переработки для получения качественных масел.

Для улучшения качеств нефтяных масел в работе рассматривается вопрос подбора селективных адсорбентов на основе местного Навбахорского бентонита для удаления нежелательных компонентов масляных фракций, ухудшающих эксплуатационные свойства.

Поскольку исходный бентонит и продукт его кислотнотермической активации обладают определенными значениями удельной поверхности, следует полагать, что они будут обладать поглотительными способностями.

Определялась емкость исходного и кислотнотермически обработанного бентонита по широкому кругу органических веществ, которые могут встречаться в масляных фракциях: углеводородам и гетероорганическим веществам, как S-, N-, и O-содержащие соединения - для первых шести сорбатов (н-гексану, бензолу, тиофену, пиридину, фенолу, циклогексанкарбоновой кислоте) криоскопическим методом (разработка ИОНХ АН РУз [72]) и двух последних (асфальтенам и смолам) - по обесцвечиванию их растворов при прохождении через слой сорбента [100]. Сущность криоскопического метода определения динамической емкости сорбентов заключается в изменении температуры кристаллизации модельных

2% растворов сорбатов при хроматографировании через 10г. сорбента (фр. 0,25-0,5мм, стеклянная колонка диаметром 1см, скорость фильтрации 1 капля в 1 сек.).

Так как изменение температуры кристаллизации раствора пропорционально его концентрации, то, пользуясь экспериментально найденными значениями температуры кристаллизации, построим «выходные кривые», (рис.3.7.1.) откладывая по оси абсцисс количество жидкости, прошедшей через слой адсорбента, а по оси ординат – температуру кристаллизации раствора.

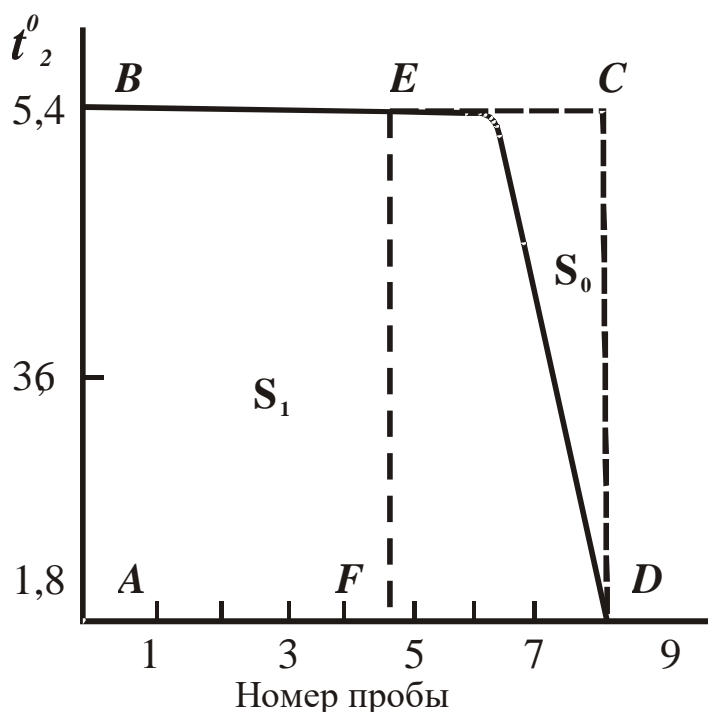


Рис. 3.7.1. Выходные кривые динамической емкости сорбента, определенные криоскопическим методом.

При этом площадь фигуры АВЕД, отнесенная к 1кг (или 100г) адсорбента, соответствует полной динамической емкости до проскока, на основании которой рассчитывается рабочая активность адсорбента.

По площади АВЕД ( $S_1$ ) и АВСД ( $S_2$ ) выходной кривой можно графически определить емкость адсорбента ( $m_1$ ) по формуле:

$$\frac{m_1}{M_0} = \frac{S_1}{S_0} \qquad m_1 = \frac{S_1}{S_0} M_0$$

где,  $M_0$  – количество введенного вещества.

Как видно из приведенных таблиц, динамическая емкость определенная криоскопическим методом [72] по бензолу для исходного бентонита составляет 0,10 и для кислотнотермически обработанного - 0,18г/100г.

На рис 3.7.2. дана выходная кривая Навбахорского бентонита по бензолу.

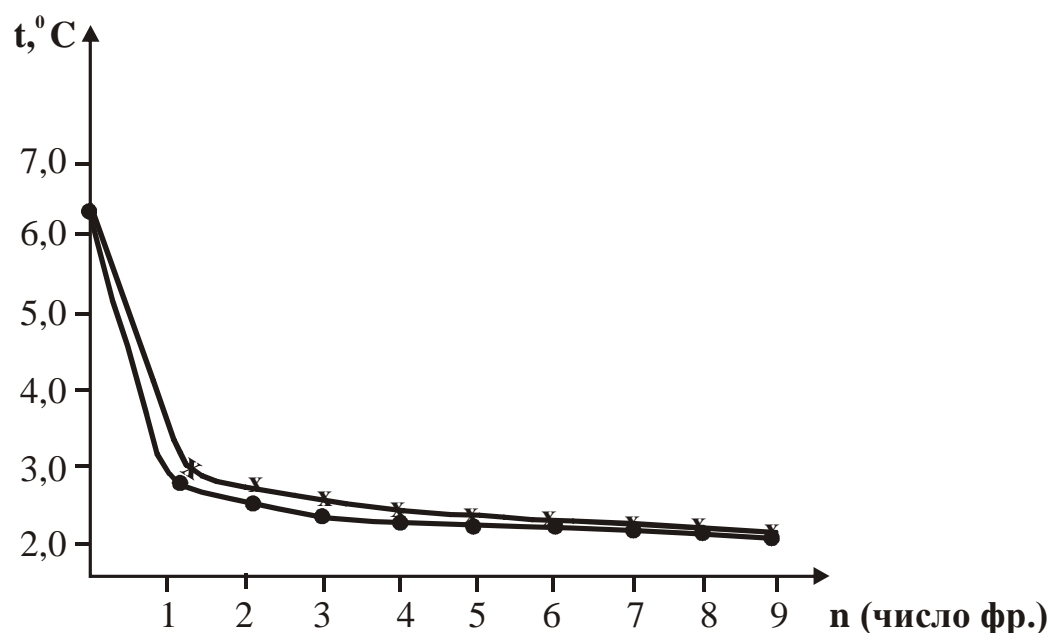


Рис.3.7.2. Выходные кривые исходного (x) и кислотнотермообработанного (·) бентонита

Исходя из того, что форма и наклон кривых по одному сорбату зависит от пористой структуры сорбента, положение выходных кривых относительно осей ординат – от величин емкости исследуемого адсорбента Быковым с соавторами разработана методика определения пористости сорбента [101].

Пользуясь этой методикой - определением тангенса угла наклона касательной к точке перегиба выходной кривой динамической емкости бентонита по бензолу, исследованный сорбент отнесен к мелкопористым ( $\text{tg}\alpha = 1,9$ ) (табл.3.7.1).

Таблица 3.7.1.

Адсорбционные свойства исходного и активированного Навбахорского  
бентонита

Сорбент	Динамическая емкость (г/100г.) по							
	Н-гексану	бензолу	тиофену	фенолу	пиридину	циклогексан карбоновой кислоте	асфальтенам	смолам
Исх. Бентонит	0,08	0,10	0,42	0,40	0,80	0,30	0,40	0,60
Актив. Бентонит	0,12	0,18	1,00	0,90	2,00	0,76	1,70	1,80

Предположительно, адсорбция анализируемых веществ происходит на активных центрах ПМС (обменные катионы, гидроксильные группы, атомы кислорода и т.д.), образуя с ними водородные связи, причем у гетероорганических соединений из-за полярности молекул значение величин адсорбции больше, чем у более инертных молекул углеводородов.

Проведенные работы показали, что для очистки масляных фракций от нежелательных компонентов можно рекомендовать исходный бентонит, а также его кислотнотермически обработанный образец, у которого адсорбционные свойства почти более чем в два раза выше [102].

### 3.8. Исследование исходного минерального масла.

Образец минерального масла полученный после отгонки светлых фракций из смеси новых нефтей с газоконденсатом, из мазута вакуумной перегонки после фенольной очистки, депарафинизации и подвергнутый адсорбционной очистке на бентоните Навбахорского месторождения имел следующие физико-химические показатели: цвет – слабо желтый,  $n_d^{20}$  – 1,5212;  $d_4^{20}$  – 0,8114; значение кинематической вязкости 31,421 сСт; воды – нет; температура вспышки 157<sup>0</sup>С; кислотное число мгКОН/г – 0,02;

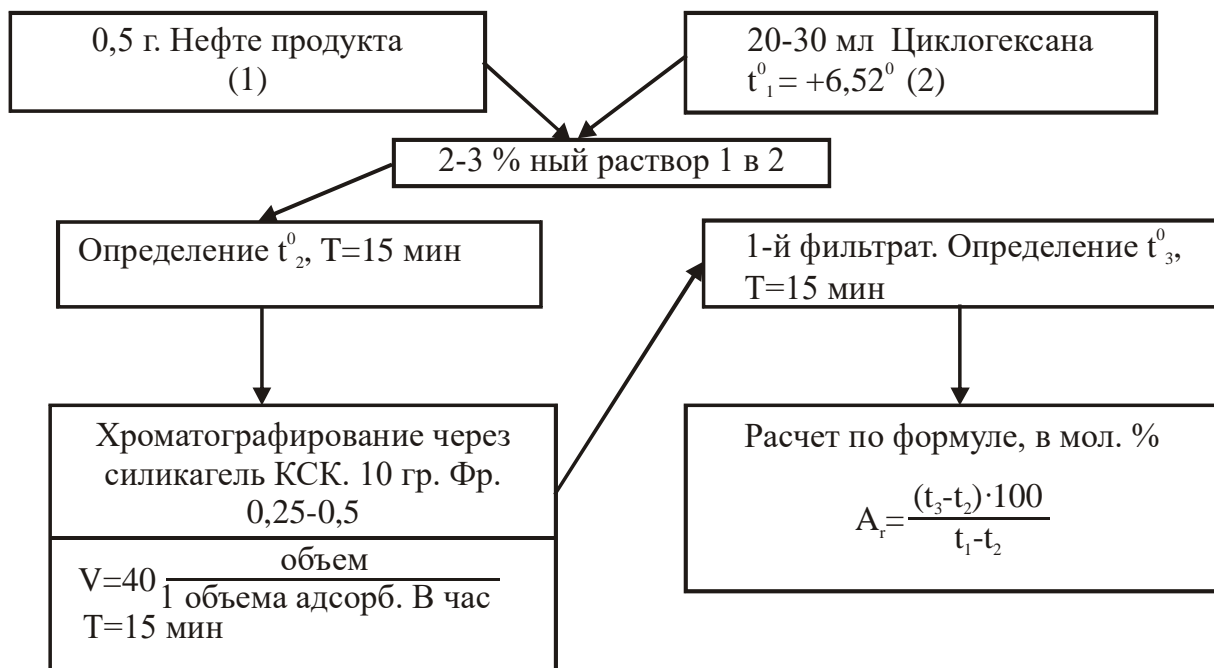
прозрачный при 5<sup>0</sup>С; водорастворимых щелочей и кислот нет; механические примеси отсутствуют; фенола нет.

Для улучшения эксплуатационных характеристик минерального масла при адсорбционной очистке была добавлена антиокислительная присадка ионол (или 2,6 дитретичный бутилпаракрезол, агидол - 1) в количестве 1%

Групповой углеводородный состав масла определен адсорбционно-криоскопическим методом [72, 103], позволяющим определить количество н-парафиновых, ароматических, нафтеновых и изопарафиновых углеводородов в одном образце (рис.3.8.1.)

Сущность метода заключается в последовательной адсорбции-десорбции из жидкой фазы различных классов органических соединений селективными адсорбентами: цеолитом СаА и силикагелем КСК, приготовленными по специальной методике. Активирование силикагеля производилось следующим образом: измельченный до необходимой фракции силикагель заливается концентрированной соляной кислотой и слегка подогревается при перемешивании. После охлаждения кислота сливается декантацией и силикагель промывается дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора на воронке Бюхнера. К промытому силикагелю приливается перекись водорода для удаления органического вещества и оставляется на 4 часа. Обработанный таким способом силикагель высушивается до воздушно сухого состояния, а затем прокаливается при 110<sup>0</sup>С в течение 5-6 часов. Таким путем полученный силикагель готов к употреблению.

а) Определение ароматических углеводородов



б) Определение  $\Sigma$  Н-парафиновых углеводородов

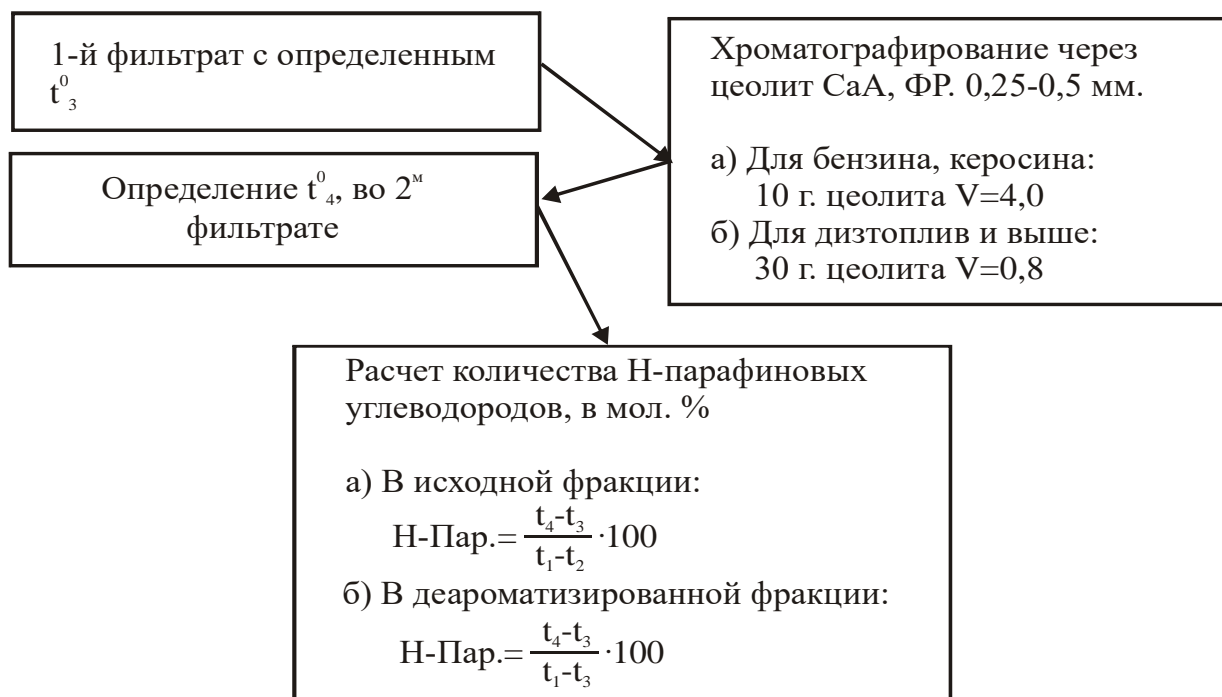


Рис.3.8.1. Схема адсорбционно-криоскопического метода определения группового состава нефтепродуктов (полумикрометод)

Динамическая емкость активированного силикагеля, определенная адсорбционно-криоскопическим методом, по бензолу составила 1,45% до проскока и полная - 2,0% (рис.3.8.1.).

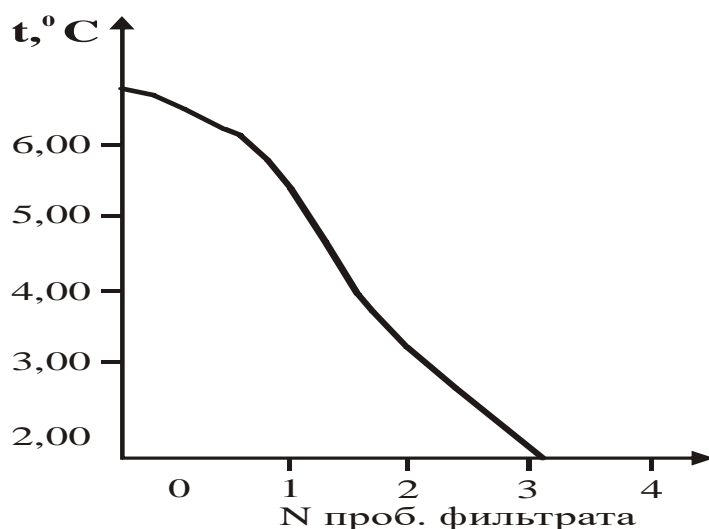


Рис.3.8.1. Выходная кривая активированного силикагеля КСК по бензолу.

Адсорбционная емкость адсорбента по отношению к тому или иному веществу и соответственно ко всему гомологическому ряду этого вещества, обуславливается не общей поверхностью или суммарным объемом пор, а только той частью поверхности или объемом пор, которые соизмеримы с порами данного вещества, как в случае силикагеля при адсорбции ароматических углеводородов [104].

В синтетических цеолитах происходит объемное заполнение пор только теми молекулами, критический диаметр которых соизмерим с размером входных окон цеолита, в данном случае цеолита СаА, селективного к нормальным парафиновым углеводородам. Были использованы фракции сорбентов 0,25-0,5 мм, которые дегидратированы в течении 6 часов при температурах: цеолит - 450-500<sup>0</sup>С, силикагель - 160-190<sup>0</sup>С.

Температура кристаллизации исходного циклогексана была 6,42<sup>0</sup>С (t<sub>1</sub>), приготовленного раствора - 4,60<sup>0</sup>С (t<sub>2</sub>), фильтрата полученного при хроматографировании раствора через силикагель КСК - 5,20<sup>0</sup>С (t<sub>3</sub>) и фильтрата, полученного при хроматографировании t<sub>3</sub> через цеолит СаА (t<sub>4</sub>) – 5,20<sup>0</sup>С.

Результаты определения группового состава таковы (масс, %)

n-парафиновых углеводородов - 6,00;

ароматических углеводородов – 32,00;

изо-парафиновых + нафтеновых углеводородов - 62,00.

### **3.9. Адсорбционная очистка минерального масла Навбахорским бентонитом.**

В качестве объекта исследования взято отработанное минеральное масло с турбокомпрессора.

Механизм старения (окисления) масла таков: первоначальное окисление углеводородов при умеренной температуре начинается с присоединения молекулярного кислорода к алкановым или нафтеновым связям С-Н с образованием гидропероксидов ROOH. Окисление усиливается, если в молекуле углеводорода присутствует двойная связь, например С = С. Распад гидропероксидов сопровождается реакциями, в результате которых образуются гидропероксиды, способные к конденсации и полимеризации. В реакционной смеси присутствуют также свободные радикалы, резко усиливающие действие гидропероксидов.

Распад гидропероксидов приводит к образованию окси- и кетоникислот; при глубоком окислительном распаде образуются циклические спирты, муравьиная и уксусная кислоты, а также CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>. Альдегиды вступают в реакции полимеризации, в результате которых образуются смолы, выпадающие в осадок. Оксикислоты в процессе реакции поликонденсации образуют высокомолекулярные полимерные соединения – эстолиды. Эстолиды обладают большим кислотным числом, и их присутствие определяет высокую кислотность выпадающих из масла осадков. Образование осадков при старении масел происходит в результате окисления фенолов и нафтенов, которые вступают в реакции конденсации с образованием осадка. Дальнейшее окисление продуктов старения, в первую очередь эстолидов, приводит к образованию карбенов – асфальтосмолистых

веществ с несколько повышенным содержанием кислорода. Карбены нерастворимы в масле и склонны к коагуляции. Их выпадение в осадок создает серьезную угрозу надежной эксплуатации оборудования.

Старение масел может происходить и в отсутствие его контакта с кислородом воздуха, например в герметизированных маслосистемах электрических аппаратов – трансформаторах, масляных выключателей и т.п., под действием электрических разрядов и коротких замыканий электрических цепей. В масле и в других жидких диэлектриках при этом будут накапливаться газообразные продукты, коксовые частицы, сконденсировавшиеся вещества, способствующие развитию процессов окисления масла.

Для замедления процессов в масла вводят специальные присадки – антиокислители, тормозящие реакции образования гидропероксидов. Скорость окисления определяют прежде всего концентрацией свободных радикалов, поэтому действие подобных ингибиторов окисления заключается в пассивировании той или иной группы радикалов в зависимости от избирательной способности ингибитора реагировать с данной группой радикалов. Ингибиторы добавляют в масла для улучшения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик.

На старение масел влияют и другие факторы: конструктивные особенности агрегата, режимные параметры масляной системы, совместно обуславливающие интенсивность процессов нагрева, аэрации, обводнения и окисления масла, а также эффективность процессов охлаждения, деаэрации, обезвоживания и фильтрации.

Регенерация минерального масла[104] производилась следующим образом: механические примеси в нем были отфильтрованы. Он имел следующие характеристики: воды нет (по методу Дина и Старка); молекулярная масса – 250; плотность – 0,8608; показатель преломления – 1,4868; кинематическая вязкость – 16,23 сСт; температура вспышки в закрытом тигле – 168<sup>0</sup>С. Групповой углеводородный состав, определенный

адсорбционно-криоскопическим методом (3) следующий: (в мол. %) ароматических углеводородов – 18,18; н-парафиновых – 13,63 и изо-парафиновых-нафтеновых – 68,19. В работе рассмотрена возможность его регенерации адсорбционным методом с использованием нового сорбента – бентонита Навбахорского месторождения.

Адсорбент был измельчен до фракции 0,25-0,5 мм, высушен в сушильном шкафу при температуре 180-200<sup>0</sup>С в течение 6 часов, очистка масла велась в лабораторных условиях, при комнатной температуре перколяционным фильтрованием в стеклянной колонке высотой 1м и шириной 4,5см. Сорбента взято 30% от веса масла. После внесения адсорбента в колонку масло заливалось в верх колонки и в закрытом состоянии выдерживалось 4 часа, затем самотеком фильтровали со скоростью 1 капля в 5 сек. (это порядка одного объема в час) пропустили в приемник до полного истечения. Отбор фракций контролировали по показателю преломления. Было отобрано 3 фракции: I – с показателем преломления - 1,4844; II – 1,4856; III – 1,4877.

Для разделенных фракций определены физико-химические показатели. Результаты приведены ниже:

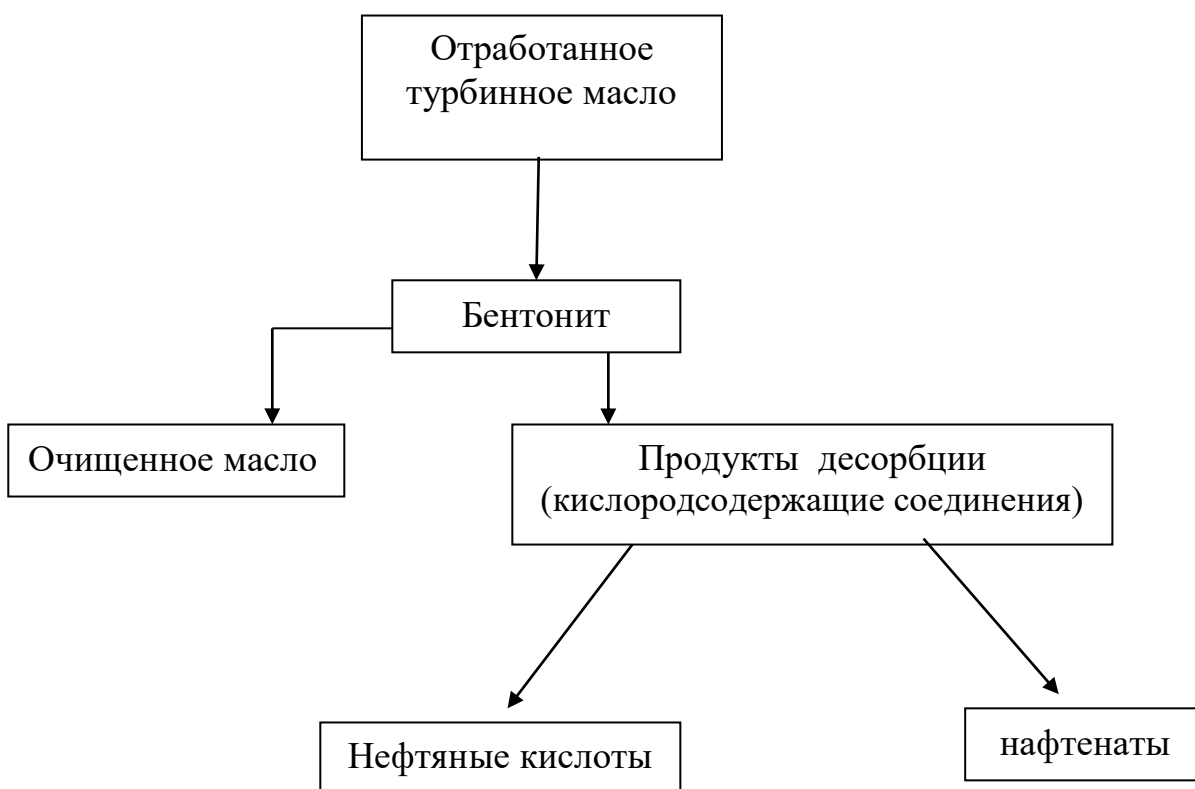
№ фракций	Выход в % масс.	$n_d^{20}$	$d_4^{20}$	$\nu$ , сСт
I	12,5	1,4844	0,8311	24,80
II	18,5	1,4856	0,8400	22,90
III	26,6	1,4877	0,8550	19,10
IV	36,8	1,4868	0,8608	16,23

Затем в колонку залили неполярный растворитель циклогексан (адсорбционный индекс которого 3,3) и извлекли оставшееся на сорбенте масло (контроль по показателю преломления чистого циклогексана). Циклогексан отогнан, остаток доведен до постоянного веса. Это IV фракция. Она имела показатели отработанного минерального масла.

Как видно из приведенных данных, I фракция соответствует показателям чистого минерального масла. II и III фракции имеют более низкие показатели качества, чем у I фракции, но они лучше, чем у отработанного образца. Из анализа литературных [14, 17] и собственных экспериментальных данных [104] можно было предположить наличие в продуктах десорбции кислородсодержащих соединений, в частности нефтяных кислот и их солей.

С использованием различных десорбентов из элюотропных рядов была проведена ступенчатая десорбция адсорбированных веществ с бентонита.

Итак, на основании проведенных работ предлагается следующая принципиальная схема очистки отработанного минерального масла:



Следовательно, Навбахорский бентонит может быть использован при очистке отработанного минерального масла от нежелательных компонентов. Таким образом, путем адсорбционной очистки бентонитом, можно получить минеральное масло, с высокой ИВ и соответствующие нормам ГОСТа.

## Выводы

1. Разработана технология адсорбционной очистки минеральных масел с использованием природного минерального сорбента-бентонита Навбахорского месторождения, приемлемая для получения минеральных масел отвечающих требованиям ГОСТа.
2. На укрупненной лабораторной установке отработаны основные технологические параметры процесса адсорбционной очистки исходного и отработанного минерального масла.
3. Показана возможность регенерации отработанного минерального масла Навбахорским бентонитом и определены оптимальные условия очистки: соотношение Т:Ж, размер зерен сорбента, его активирование, растворители, десорбенты, температура и т.д. Отработаны основные параметры процессов адсорбции-десорбции минерального масла, которые положены в основу принципиальной схемы адсорбционной очистки.
4. С целью получения исходного минерального масла детально исследованы согласно ГОСТам состав и свойства нефтей новых месторождений Узбекистана: Кок-Думалакской, а также их смесей с Шуртанским газоконденсатом. После отгонки светлых фракций из мазута в условиях вакуума отогнана фракция минерального масла.
5. Изучены физико-химические и сорбционные характеристики исходного и активированного бентонита Навбахорского месторождения. Определена адсорбционная активность по ряду нефтяных компонентов из жидкой фазы в статических и динамических условиях. Установлено, что емкость активированного бентонита почти в два раза выше, чем исходного.
6. Определен групповой углеводородный состав минерального масла с использованием комплекса современных физико-химических спектральных методов.

## Литература

1. Выступление президента И.А. Каримова «Гармонично развитое поколение-решающая сила в развитии страны». Международная конференция. 17 февраля. г. Ташкент 2012 г.
2. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. Ташкент: Ўзбекистон, 1997. С. 218-244.
3. Салимов З.С. Достижение нефтехимии – производству. В матер. Респ. научно-техн. Конф. «Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных материалов в Узбекистане» Ташкент, - 2000, -С.3-8.
4. Акрамходжаев А.М. Прогноз нефтегазоности (большой нефти) Центральной части Ферганской впадины подтвердился. Узб. Геолог. журн. - 1982, -№2, -С.68-76.
5. Перспективы добычи нефти, газа и газового конденсата. В журн. «Нефтегазовая промышленность Узбекистана – газовая отрасль экономики страны, Ташкент, -2004, -С.34-35.
6. Ходжаев Г.Х., Рябова Н.Д., Дмитриев П.П. Нефти Узбекистана. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1958, -С.242.
7. Нефти восточных регионов СССР (под редакцией Дриацкой З.В.). Справочник, М., Химия, 1974, -С.787.
8. Рашидова Ф.М., Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Исследование Мингбулакской нефти и её бензиновой фракции. Узб. хим. журн., 1997, №1.,- С.48-51.
9. Г.Р. Нарметова, М.М. Аликулова, Б.Н. Хамидов, Н.А. Ходжиханов. Исследование состава и свойства тяжелых Узбекистанских нефтей и пути их рационального использования. Тезисы докладов. V Бакинская Межд. Мамедалиевская нефтехимическая Конф. Баку, 2002, -С.108.
10. Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Новые методы исследования нефтей и нефтепродуктов. Узб. хим. журн., -1991, -№2, -С.102-105.

11. Нарметова Г.Р. Актуальные вопросы импортзамещения продукции в нефтехимии. Узб. хим. журн., -1996, -№1, -С.1-6.
12. Абидов А.А. Развитие нефтегазовой промышленности. В матер. Респ. научн.-техн. Конф. «Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных материалов в Узбекистане» Ташкент, 2000, -С.8-17.
13. Сайдахмедов Ш.М., Тожиев Э.Т. Состояние и перспективы развития нефтепереработки в Узбекистане. Химия и технология топлив и масел., 1996, -№4, -С.3-5.
14. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. М. Изд-во Химия., 1978, -С.424 .
15. Уильям Л., Лефлер. Переработка нефти. М. ЗАО Олимп-Бизнес, М., 2003, -С.224.
16. Глазов Г.И., Фукс И.Т. Производство нефтяных масел. М., Химия, 1976, -С.192.
17. Багиров И.Т. Современные установки первичной переработки нефти. М., Химия, 1974, -С.240.
18. Коротков П.И., Исаев Б.Н., Тетерук В.Г. Первичная переработка нефти на высокопроизводительных атмосферно-вакуумных установках. М., Химия, 1975, -С.120.
19. Белосельский. Технология топлива и энергетических масел. М., Изд-во МЭИ, 2003, -С.340.
20. Нестеров И.Д. Разработка технологии фракционирования мазута для получения вакуумных дистиллятов глубокого отбора. Автореф...канд. техн. наук, Уфа, 1990, -С.24.
21. Reay D.W. Vacuum distillation of heavy residues meeting changing refinery requirements. T. Chem. E. Jubille Symposium, 1982, p.51-60.
22. Carmek A.R. Energy integration in distillation system. Process. Syst. Eng. Pse 85. Compat. Chem. End. Conf. Cambridge: -№4, 1985.

23. Нестеров И.Д. Современное состояние и перспективы процесса глубоковакуумной перегонки мазута, В матер. Межд. Семинара совещания «Инновационная технология развития нефтяной и газовой промышленности.» Атырау, -2003, -С.108-117.
24. Бронфин И.Б., Тукелов А.И., Фомичев В.М. и др. Реконструкция вакуумной колонны К-6001 в составе комплекса глубокой переработки мазута КТ-1/1. Нефтяное хозяйство, -1994, -№12, -С.79-81.
25. Хвостенко Н.Н., Блохинов В.Д., Морозов В.А. и др. Модернизация установок ВТ на Ново-Ярословском НПЗ. Нефтепереработка и нефтехимия. - 1995, -№9, -С.25-28.
26. Прохоренко Ф.Ф., Сапрыкина Л.И., Радаев М.И. Пуск установки ЭЛОУ-АВТ нового поколения на Куйбышевском НПЗ нефтяной компании ЮКОС. Нефтепереработка и нефтехимия., -1997, -№11, -С.13-16
27. Креймер М.П., Илембитова Р.Н., Ахмадеева Е.А. и др. Энерго- и ресурсосберегающие технологии перегонки нефти. Башкирский химический журнал. -1996, -Т.3, -№3, -С.16-23.
28. Коржаков Л.В., Школьников В.М. Современные высокоиндексные масла из нефтяного сырья. М., ЦНИИТЭ нефтехим, 1972, -С.82.
29. Варшавер Е.М., Вассерман Л.К., Дунский Ю.В. Производство масел с применением избирательных растворителей и технико-экономические показатели. М., ЦНИИТЭ нефтехим., 1972, -С.79.
30. Коржев В.И., Шаволина Н.В., Злотников В.С. Производство высокоиндексных масел с применением гидрокрекинга. М. ЦНИИТЭ нефтехим, 1968, -С.23.
31. Производство масел и парафинов из сернистых нефтей. Труды Баш НИИ НП, 1971, вып.9, -С.168.
32. Хамидов Б.Н. Технология получения пластичных смазок на основе местных сырьевых ресурсов. Узб. хим. журн., -2003, -№1, -С.104-107.
33. Гальперин А.Е. производство присадок к моторным и трансмиссионным маслам. М., Химия, 1974, -С.196.

34. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М., Химия, 1972, -С.360.
35. Поконова Ю.В. Химия нефти. М.П., Химия, 1984 г., -С.226.
36. Надиров Н.К. Нефть: вчера, сегодня, завтра. Алма-Ата, Наука, 1975, -С.268.
37. Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р., Салимова Г.З. Перспективы использования новых нефтей Узбекистана. Матер. III Бакинской Межд. нефтехимической конф., Баку, 1998, -С.58.
38. Добрянский А.Ф. Химия нефти. М., Гостоптехиздат, 1961, -С.450.
39. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение (справочник) М., Химия, 1971, -С.414.
40. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. (справочник). М., Издат. Центр техинформ., 1999, -С.600.
41. Сайдахмедов Ш.М. Проспекты на масло серии ИГП-49 Гидравлическое ТУ 38.101413-97, масло серии ИГП-38 гидравлическое 38.10143-97, масло моторное «Ферганол SAE-40 AP/CB OZDST 952:2000, масло турбинное ТП 30 ГОСТ 9972-74, Ташкент, 2004.
42. К.Ван-нес и Х.Ван-Вестен. Состав масляных фракций и их анализ. М., Изд-во ИЛ. 1954, -С.464.
43. Россини Ф.Д., Б.Дж. Мейер., А.Дж.Стрейф. Углеводороды нефти, М., Гостоптехиздат, 1957
44. Эрих В.Н. Химия нефти и газа., Л., Химия, 1969, -С.282.
45. Химия нефти. Л., Химия, 1990, -С.240.
46. Химмотология пластичных смазок. М., 1994, -С.147.
47. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов. М., Изд-во «Нефть и газ», 1993, -С.159.
48. Научно-технические достижения и передовой опыт в области рационального использования топлив и смазочных материалов. М., 1992, - С.52.

49. Каплан З.С., Радзевенчук И.Ф. Вязкостные присадки и загущенные масла. Л., Химия, 1982, -С.136.
50. Консервационное масло. А.С. 1780317, 1992, (Бочаков Б.В., Ле донг-Хай, Чан Сван ТХУ, Чуршуков Е.С. и др.)
51. Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения. Т.2. М., Машиностроение. Варшава ВКЛ, 1990, -С.412.
52. РД 3420.501-95. Правила технической эксплуатации электрических станции и сетей.
53. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. М., Изд-во «Мир», 1967.
54. Ребиндер И.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. Труды. М., Наука, 1979, 382с.
55. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970, -С.408.
56. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минеральных сорбентах. Киев, Наукова думка, 1975, -С.352.
57. Закиров М.З., Арипов Э.А., Ахмедов К.С. «Монтмориллонит-гидрослюдистые глины Узбекистана». Изд-во «Фан» Узбекистана, Ташкент, 1976, -С.136.
58. Опоковидная глина Кермине. Ташкент, ФАН Узбекской ССР, 1970, 96с.
59. Опоковидные глины Узбекистана и Казахстана. Труды Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта. Ташкент, 1970, -С.78.
60. Физико-химические свойства минеральных сорбентов. Ташкент ФАН, 1973, -С.98.
61. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1976, -С.512.
62. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент, ФАН, 1970, -С.270.
63. Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент, ФАН, 1983, -С.164.

64. Арипов Э.А., Смолина Л.Б. Физико-химические свойства дисперсий сероземных почв Узбекистана и их регулирование. Ташкент, ФАН, 1980, - С.224.
65. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент, ФАН, 1987, - С.144.
66. Дмитриев П.П. Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975, -С.85.
67. Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов. Ташкент, ФАН, 1969, -С.192.
68. Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975, -С.141.
69. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975, -С.141.
70. Брай И.В. Регенерация трансформаторных масел. М.,Химия, 1972, -С.165.
71. Физико-химические исследования природных сорбентов. Саратов, 1968.,-С.75-127.
72. Природные сорбенты. М., Наука, 1967.
73. Залезнюк П., Кирсанов Н., Ковтонюк Е., Потапов П. О регенерации отработанных масел бентонитовыми глинами Татарии. Промышленно-экономический бюллетень Татсовнархоза,1961, N3, -С.15-18.
74. Природные сорбенты Дальнего Востока. Изд-во АН СССР,1967.
75. Нефтепродукты:методы испытаний.М.,Стандартгиз.1966(1 и 2т) -С.396.
76. Нефтепродукты:методы испытаний. М.,Стандартгиз.1961(1 и 2т) -С.416
77. Б.М.Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962, -С.888.
78. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. М., Химия, 1965, -С.517.
79. Нарметова Г.Р., Аликулова М., Каландаров Д., Муродов М. Исследование нефтей и продуктов их переработки хроматографическими

методами. «Ўзбекистон минерал хом-ашёлари кимёвий қайта ишлашнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий анжумани маъруза тезисларининг тўплами. Ташкент, 2003, 8-9 бет.

80. Голдштейн Дж, Ньюбери Д. И и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М., Мир, 1984, -С.162-169.

81. Нарметова Г.Р., Каландаров Д.А., Муродов М.Н. Рентгенографическое и микроскопическое исследование исходного и модифицированного бентонита. Матер. конф. «Современное состояние процессов переработки нефти», Уфа, 2004, -С.271-272.

82. Mascarelle. Reutalozza. Zazzetta, Chimicu. Naliana, 38,1,38,08.

83. Адылова Т.Т. Адсорбционно-криоскопический полумикрометод определения группового состава нефтепродуктов. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ташкент, 1964, -С.24.

84. Дубинин М.М. Активные угли. Свойства и применение. М., 1971, -С.140.

85. Муродов М.Н. Групповой химический состав трансформаторного масла./ Узбекистон Республикаси Фанлар академияси «Ёш олимларнинг анъанавий илмий конференцияси материаллари» Тошкент. 2004 й. 71-72 б.

86. Агзамходжаев А.А., Арипов Э.А., Нарметова Г.Р., Умаров М.У. Участие гидроксильных групп адсорбентов при адсорбции нафтеновых кислот. Ж. физ. хим., 1974, т. XLVII, №8, -С.2042-2044.

87. Mortland M. > Fripiat J., Chaussidon S., Vytterhoven S. S. Phys. chem., 67,248, 1963; 69,3274, 1965.

88. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, -С.256.

89. Нарметова Г.Р., Муродов М.Н. Использование Навбахорского бентонита в газоадсорбционной хроматографии. Узб. хим. журн., Ташкент, 2004, -№3 -С.49-51.

90. Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р., Исмаилов И, Мурадов М., Каландаров Ж. Разработка технологии получения пластичных смазок на основе местного

сырья и идентификация их состава./ «Узбекистонда киме таълими, фани ва технологияси» Республика илмий-амалий конференцияси. Тезислар туплами, Тошкент. 2002 й. 237-238 б.

91. Быков В.Т., Преснякова О.Е. Динамический метод исследования структуры и удельной поверхности адсорбентов. Изв. АН СССР, 1957, Т.112, №4, -С.677-680.

92. Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Н., Каландаров Д.А., Муродов М. Абдурахманова Ф. Адсорбционная способность бентонита по отношению к нефтяным компонентам./ «IV конгресс нефтегазопромышленников России» Материалы конференции. Нефтепереработка и нефтехимия., Уфа. 2003 г. -С. 132.

93. Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р., Абдурахманова Ф.А., Мурадов М.Н. Изучение адсорбционной способности местного бентонита при очистке нефтепродуктов. «Кимё ва кимёвий технологияни замонавий муаммолари мавзусидаги Республика III илмий-техникавий конференциянинг материаллари, Фарғона, 2004, 225-226 б.

94. Сайдахмедов Ш.М. Разработка и промышленное освоение технологии получения нефтяных масел из местных нефтей. Автореф. Доктора технических наук, Ташкент, 2005, -С.62.

95. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М., Химия, 1978 г, -С.320.

96. Бозоров Ж.Т. Исследование высомолекулярных ароматических углеводов нефтей Бухарского оазиса. Дисс. на соиск. степени магистра. Ташкент, 2002,-С.86

97. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М., Химия, 1964, -С.542 .

98. Мурадов М.Н., Джалилова Д., Нарметова Г.Р. Высококачественный алюмосиликатный материал на основе Навбахорского бентонита. В матер. Респ. научн.-конф. «Пути решения проблем получения высококачественных

силикатных и тугоплавких материалов на основе местных ресурсов и отходов производств», Ташкент, 2004, -С.108-109.

99. Мурадов М.Н., Нарметова Г.Р. Адсорбенты для очистки нефтяных масел. В матер. Респ. научн.-практ. конф. «Использование химической технологии для решения экологических проблем производств», Карши, 2004 г, -С.161-163.

100. Мурадов М.Н., Нарметова Г.Р., Хошимова М.А. Вязкостно-температурные свойства как критерии оценки качеств нефтяных масел. В материалах научно-прикладной конференции Таш ГТУ «Энергетика муаммолари» посв.95-летию академику Фозылову Х.Ф.,Ташкент,2005 г

101. Мурадов М.Н., Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Н. Принципиальная схема очистки отработанного трансформаторного масла. В материалах конференции молодых ученых. ИХРВ АН РУз, посв. Памяти акад. Юнусова С.Ю., Ташкент, 2005 г. -С.37

102. Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Н., Рябова Н.Д., Арипов Э.А. Очистка, идентификация и применение нефтяных кислот. Ташкент, 1989 г, С.141

103. Гольдберг Д.О., Крейн С.Э., Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. Изд. «Химия». Москва. 1972.-С 231.

104. Зулфугаров З.Г. Исследование физико-химических свойств и отбеливающей способности глин месторождений Азербайджанской ССР и гумбрина. Изд. Академии наук Азербайджанской ССР, Баку-1957.

105. Мурадов М.Н., Нарметова Г.Р. Адсорбенты на основе местных минеральных сорбентов для очистки нефтяных масел. Ўзбекистон кимё журнали, Тошкент, 2004 й. №5. 38-40 б.

106. [www.oil.com](http://www.oil.com)

107. [www.oil-gas.at](http://www.oil-gas.at)

108. [www.surgutneftegas.ru](http://www.surgutneftegas.ru)

109. [www.lukoil-masla.ru](http://www.lukoil-masla.ru)

110. [www.oil-book.ru](http://www.oil-book.ru)