

УДК 662.67

**Овчинникова Виктория Дмитриевна,**

*студентка 1 курса магистратуры;*

*научный руководитель – **Копнина Алина Юрьевна,***

*канд. хим. наук, доцент,*

*ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,*

*г. Самара, Россия*

## **ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОТБЕЛИВАЮЩЕЙ ГЛИНЫ СЛАНЦЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ ЕЁ РЕШЕНИЯ**

В статье приводится описание деятельности сланцевых производств и специфика очистки сланцевого масла от примесей. Важной связующей частью статьи является рассмотрение адсорбционной очистки сланцевого масла с использованием адсорбента. В качестве адсорбента используются отбельные глины, так как, благодаря своей пористой структуре, эти глины обладают большой удельной поверхностью, на которой сорбируются красящие вещества.

Образование отхода (отработанной отбельной глины) является главной проблемой сланцевых производств, которая требует немедленных решений. В статье предложены к рассмотрению следующие методы утилизации отработанных отбельных глин: метод продувки горячим воздухом, метод флотации, экстракционный метод. Данные методы являются хорошей альтернативой размещению данного отхода на полигонах.

**Ключевые слова:** горючие сланцы, сланцевое масло, рафинация, отбельная глина, отход, экстракционный метод, продувка горячим воздухом, метод флотации.

***Victoria D. Ovchinnikova,***

*1st year Master's student;*

***Alina Y. Koptina,***

*PhD in chemical sciences, assistant professor,*

*FSBEI HE «Samara State University»,*

*Samara, Russia*

## **THE PROBLEM OF WASTE DISPOSAL OF BLEACHING CLAY FROM SHALE PRODUCTION AND WAYS TO SOLVE IT**

The article describes the activities of shale production and the specifics of cleaning shale oil from impurities. An important binding part of the article is the consideration of the adsorption treatment of shale oil using an adsorbent. As an adsorbent, bleached clays are used, since due to their porous structure, bleached clays have a large specific surface area on which coloring substances are sorbed.

The formation of waste (spent bleach clay) is the main problem of shale production, which requires immediate solutions. In the article, the methods of disposal of spent bleached clays were proposed: the method of hot air purging, the method of flotation, the extraction method. These methods are a good alternative to placing this waste on landfills.

**Keywords:** oil shale, oil shale, refining, bleaching clay, waste, extraction method, hot air purge, flotation method.

Горючие сланцы являются важным потенциальным топливно-энергетическим источником.

В 2021 году Российская Федерация планирует начать промышленную добычу сланцевой нефти.

На сегодняшний день в Российской Федерации насчитывается большое количество сланцевых месторождений. Залежи Ундорского и Кашпирского районов, Общего Сырта имеют промышленное значение и являются главными месторождениями в Самарской области.

Среди действующих предприятий сланцевой промышленности в России известны АО «Медхим», Сланцевский цементный завод (Цесла), Сланцевский завод «Полимер» и др.

На данный момент эти предприятия специализируются на производстве медицинских и ветеринарных субстанций, вазелиновых масел, технических моющих средств, ветеринарных кремов и мазей, ихтиола и белых минеральных масел, резиновой и резинотекстильной обуви методом горячего прессования и литья под давлением, резинотехнических изделий, в том числе прокладок для железных дорог; изделий из пластмасс [1].

Сланцевое масло является неотъемлемой составляющей частью продукции перечисленных производств. Важно отметить, что сланцевое масло

необходимо подвергнуть переработке перед тем, как применить его в производстве.

Процесс очистки сланцевого масла от нежелательных групп липидов и примесей называют *рафинацией*.

Предварительным этапом в переработке сланцевого масла является механическая рафинация от взвешенных частиц. Она включает различные физические методы отстаивание, фильтрацию и центрифугирование [2].

Затем осуществляется адсорбционная рафинация (отбеливание) сланцевого масла. Отбеливание – это процесс извлечения из жиров красящих веществ путем их обработки сорбентами. Естественные адсорбенты – отбеливающие глины, такие как зикеевская опока, гумбрин, балашеевская опока, получили наибольшее применение в отбеливании масел.

Благодаря пористой структуре отбельных глин, они обладают большой удельной поверхностью, на которой сорбируются красящие вещества.

На отечественных заводах отбеливание масел реализуется на вертикальных дисковых фильтрах с механизированной выгрузкой осадка [3].

В результате адсорбционной рафинации сланцевого масла образуется отход IV класса опасности – отработанная отбельная глина. Возникает вопрос, каким способом и по какой технологии целесообразно утилизировать отработанную отбельную глину?

Способы утилизации отбельной глины предполагают последующее её применение в производстве кирпича, керамзита, цемента, олифы, газобетона, мыльных паст.

Использовать отбельную глину можно также в качестве добавки в магнезиальное вяжущее, закладочные смеси, дорожные битумы, а также в комбикорм.

В настоящее время в России более 25 тысяч тонн отработанной отбельной земли в год размещается на полигонах. Размещение отходов на полигонах – опасный метод, так как отбельная глина на открытом воздухе способна

самовозгораться. Работа таких полигонов оказывает негативное воздействие на окружающую среду.

Отбельная глина является хорошим адсорбентом. Благодаря развитым адсорбционным свойствам отбельная глина может регенерироваться, т. е. восстанавливать свои исходные сорбционные свойства.

Свою основную задачу авторы статьи видят в разработке наиболее экологически и экономически целесообразных способов регенерации отходов отбеливающих глин [4].

Для восстановления отработанных адсорбентов следует использовать следующие методы:

- промывка водой и продувку горячим воздухом;
- обработка растворителями.

Масличность отработанной отбельной глины находится в пределах от 25% до 40%.

Наибольшее распространение получила регенерация адсорбентов путём *продувки горячим воздухом*.

Метод заключается в продувке адсорбента горячим воздухом (около 200 °С) с последующим обжигом при высокой температуре (600–800 °С). Во время продувки адсорбента из него вытекает масло без воспламенения (например, из 200 кг силикагеля извлекается 50–70 кг масла), а при обжиге выгорают оставшееся масло, смолы и другие продукты старения.

Для снижения потерь нейтрального масла с отработанными отбельными глинами перед разгрузкой фильтров необходимо продувать их инертным газом (при использовании фильтроткани «бель-гинг» или «диагональ») или паром (например, в дисковых фильтрах). В этом случае содержание жира в отработанной глине не будет превышать 30% (при использовании рамных фильтр-прессов) и 15% (при использовании дисковых фильтров).

*Продувка паром фильтр-прессного остатка отбельной глины.* Продувание пара через осадок на фильтре может понизить содержание масла в нем до 20%, однако исходное содержание масла не должно быть меньше 25%,

потому что при более низком содержании увлажнение глины паром может вызвать десорбцию загрязнений с понижением качества регенерированного масла. Кроме того, отработанная глина с низким содержанием масла на открытом воздухе быстрее окисляется.

Одним из применяемых методов обработки отбельных глин является *метод флотации*.

Для обработки отбельных глин методом флотации используют автоклав с выпуклым днищем и крышкой вместимостью 6 м<sup>3</sup> (рис. 1). Он имеет паровую рубашку и механическую мешалку с частотой вращения 0,8–1,0 с<sup>-1</sup>. Для флотации в автоклав загружают 2000 л раствора кальцинированной соды 5%-ной концентрации и примерно 1,0–1,2 т отработавших отбельных глин, содержащих 40–50% масел. Всё это нагревают при перемешивании до температуры 110–115 °С под давлением 0,20–0,25 МПа. После нагрева перемешивание продолжают 3–4 ч.

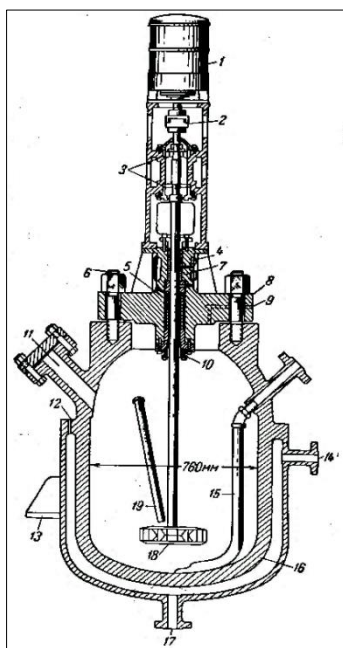


Рисунок 1 – Схема автоклава с паровой рубашкой

- 1 – двигатель и редуктор; 2 – эластичная муфта; 3 – подшипники; 4 – сальник с водяным охлаждением; 5 – внутренний подшипник; 6 – шпилька из высокопрочной стали;
- 7 – сальниковая набивка высокого давления; 8 – ковкая стальная крышка; 9 – отверстие для манометра; 10 – герметичный смазываемый сальник; 11 – грузочный люк;
- 12 – промывочное отверстие; 13 – опорные лапы; 14 – штуцер для подачи пара;

15 – промывочная трубка; 16 – кованный стальной корпус; 17 – штуцер для удаления конденсата; 18 – турбинная мешалка; 19 – термометрический карман.

В результате взаимодействия кальцинированной соды с маслом образуется немного мыла, которое вытесняет масло с поверхности отбеливающих порошков.

Затем в обрабатываемую массу добавляют при перемешивании 1600 л кипящего 20%-ного раствора поваренной соли и продолжают перемешивание в течение 30 мин., после чего выключают мешалку и содержимое автоклава оставляют в покое на 6–8 ч.

После отстаивания в аппарате образуется три слоя: верхний – извлечённое масло, которое отсасывают и направляют в сборный резервуар; средний – водный раствор кальцинированной соды и поваренной соли, который спускают в коробку и возвращают для вторичного использования; и нижний – обезжиренные отработанные отбеливающие порошки, содержащие 2–4% масел, – их вывозят на полигоны [5].

Метод обработки растворителем для отработанных отбельных глин применим в случае использования недорогостоящих экстрагентов. Данный метод носит название *экстракционный*.

Экстракция осуществляется на установке, которая занимает по своим габаритам промежуточное место между лабораторной установкой и крупным промышленным производством. На данной установке (рис. 2) могут осуществляться некоторые или все стадии производственного процесса.

Размеры такой опытно-промышленной установки чаще всего определяются минимально возможными размерами какой-нибудь одной единицы оборудования.

Принцип действия опытно-промышленной установки по регенерации отработанной глины заключается в том, что отработанная глина перемешивается с растворителем (тяжелый бензин или лигроин) в мешалках с механическим перемешиванием. В растворитель переходит 92–95% содержащегося в глине масла. Растворитель отгоняется от масла на

специальной установке. Масло, извлеченное из глины, подвергается доочистке. Из полученной после этой операции глины, содержащей в основном смолы и растворитель, последний отгоняется, а смолы выжигаются в кипящем слое в аппаратуре, подобной аппаратуре установки каталитического крекинга с пылевидным катализатором.

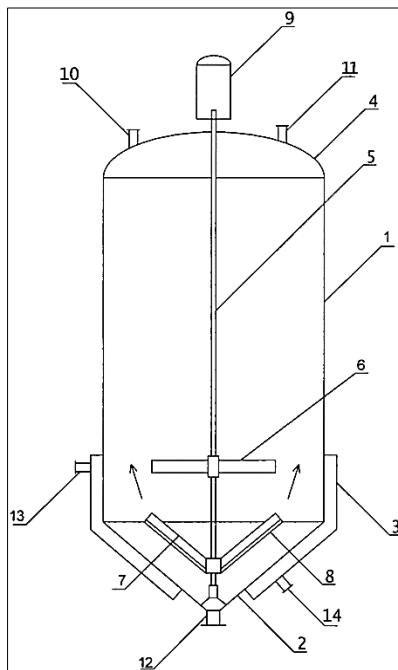


Рисунок 2 – Схема вакуумного экстрактора

- 1 – вертикальный цилиндрический корпус; 2 – коническое днище; 3 – паровая рубашка;  
4 – крышка; 5 – вертикальный вал; 6, 7 – прямоугольные вертикальные лопасти;  
8 – отработанная кромка; 9 – привод; 10 – патрубок для подвода отработанной отбеленной глины; 11 – патрубок для отвода газовой фазы; 12 – патрубок для отвода масла;  
13 – патрубок для подвода греющего пара; 14 – патрубок для отвода конденсата

Действие растворителей селективно, т. е. на характер суспензии сильно влияет природа жидкой дисперсионной среды. Так, например, глина, которая легко и в высокой степени диспергируется в воде, не набухает в масле и не диспергируется в нём в такой степени, как это происходит в водной среде.

В настоящее время физико-химические свойства отработанной отбеленной глины как отхода изучаются для выявления более рационального и безопасного способа рециклинга адсорбента после загрязнения сланцевым маслом.

Методы, предложенные в статье, могли бы стать хорошей альтернативой размещению данного отхода на полигонах [6].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лapidус А. Л. Горючие сланцы – альтернативное сырьё для химии / А. Л. Лapidус, Ю. А. Стрижакова. – Текст : непосредственный // Вестник Российской Академии наук. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 823–829.
2. Дистанов У. Г. Природные адсорбенты России: ресурсы, стратегия развития и использования / У. Г. Дистанов, Т. П. Конюхова. – Текст : непосредственный // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 9. – С. 28–35.
3. Доценко С. П. Переработка отходов предприятия как элемент системы экологического менеджмента качества / С. П. Доценко, Н. Я. Губанова, А. Б. Боровский, И. С. Арустамова, О. А. Касьянова. – Текст : непосредственный // Тенденции и перспективы развития современного научного знания : материалы V международной научно-практической конференции. – Москва : Спецкнига, 2012. – С. 135–140.
4. Горелова О. М. Поиск путей утилизации отходов в производстве масел / О. М. Горелова, Л. В. Куртукова. – Текст : электронный // Известия КГТУ им. И. Раззакова. – 2019. – №2 (50). – Часть 2. – С. 232–237. – URL: [https://kstu.kg/fileadmin/user\\_upload/vypusk\\_no2\\_\\_50\\_\\_2\\_chast.pdf](https://kstu.kg/fileadmin/user_upload/vypusk_no2__50__2_chast.pdf) (дата обращения: 22.01.2021).
5. Мустафаев С. К. Разработка комплексной технологии переработки отходов масложирового производства / С. К. Мустафаев, Е. О. Смычагин. – Текст : электронный // Научные труды КубГТУ. – 2019. – № 3. – С. 883–895. – URL: <https://ntk.kubstu.ru/data/mc/0063/2614.pdf> (дата обращения: 13.01.2021).
6. Товбин И. М. Гидрогенизация жиров / И. М. Товбин, Н. Л. Маламуд, А. Г. Сергеев. – Москва : Лёгкая и пищевая промышленность. – 1981. – 294 с. – Текст : электронный. – URL: [https://www.studmed.ru/tovbin-im-melamud-nl-sergeev-ag-gidrogenizaciya-zhirov\\_03f11450c14.html](https://www.studmed.ru/tovbin-im-melamud-nl-sergeev-ag-gidrogenizaciya-zhirov_03f11450c14.html) (дата обращения: 15.12.2020).