DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-164-168

УДК 662.6:552

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОЗОНИРОВАННЫХ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

EXPANSION OF THE RAW MATERIAL BASIS OF FLOTOREA AGENTS FOR THE USE OF OZONE MOTOR OILS

Патраков Юрий Федорович[1],
д.х.н., профессор, e-mail: yupat@icc.kemsc.ru
Yury F. Patrakov [1], doctor of chemistry, Professor
Семенова Светлана Александровна[1],
к.х.н., доцент, e-mail: semlight@mail.ru
Svetlana A. Semenova [1], Ph. D., docent
Клейн Михаил Симхович[2],
д.т.н., e-mail: m_klein@mail.ru
Mikhail S. Klein [2], doctor of technical Sciences

[1]Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (Институт угля СО РАН)? 650056, г. Кемерово, пр. Ленинградский, 10. Россия
[1]Federal research center of coal and coal chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences (Institute of coal SB RAS), 650065, Kemerovo, Leningradskiy Ave., 10. Russia
[2]Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28. Россия
[2]T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

Аннотация: *В результате эксплуатации автомобильных двигателей в огромных количествах образуются и накапливаются отработанные минеральные и синтетические масла. Их переработка и повторное вовлечение в производство является важной и актуальной задачей сегодняшнего дня с точки зрения экономики и экологии. В данной работе исследовано влияния озонирования на состав отработанных синтетических и минеральных моторных масел с целью модифицирования их химического состава и использования в качестве флотационных реагентов при обогащении углей. В качестве объектов исследования были выбраны отработанное синтетическое моторное масло, а также минеральные масла, прошедшие отработку на легковых и грузовых видах транспорта. Для химического модифицирования использован зарекомендовавший себя в нефтехимии метод озонирования. Показано, что предварительное озонирование способствует повышению в составе всех масел доли легкокипящих компонентов, снижению вязкости отходов и улучшению их флотационных свойств при обогащении коксующихся углей. При флотации угля с использованием озонированных отработанных масел значительно возрастают выход концентрата, снижается его зольность, повышается минерализованность отходов флотации, как следствие, растет коэффициент селективности процесса. Максимальный положительный эффект от озонирования наблюдается на образцах минеральных масел.*

Abstract: *In the operation of automobile engines mineral and synthetic oils waste is produced and accumulated in huge quantities. Its recycling and re-using in the production is an important and urgent task today, in terms of economy and ecology. In this study, we investigated the effects of ozonation on the composition of the used synthetic and mineral motor oils (WMO) with the aim of modifying their chemical composition and use as flotation agents for the enrichment of coal. As objects of research we selected used synthetic motor oil (WSO) and mineral oil which had been used in cars (WOC) and trucks (WOT). For chemical modification, the method of ozone treatment was used which had proven its worth in the petrochemical industry. It has been demonstrated that pre-ozonation contributes to an increase in light boiling components share in the composition of the studied oils, it allows reducing waste viscosity and improves their flotation properties in the coking coal benefication. Using ozonated used oils in the flotation of coal significantly increases the concentrate yield, reduces ash content, increases the mineralization of flotation tailings, and as a consequence increases the selectivity coefficient of the process. The maximum positive effect of ozonation is observed in the samples of mineral oils.*

Ключевые слова: *отработанные моторные масла, модифицирование, озонирование, флотация, флотореагенты, уголь*

Keywords: *waste motor oils, modification, ozonation, flotation, flotation reagents, coal*

В результате эксплуатации автомобильных двигателей образуются и накапливаются отработанные минеральные и синтетические масла, количества которых не поддается контролю, анализу и учету. Переработка отработанных моторных масел (ОММ) является важной и актуальной задачей сегодняшнего дня [1, 2]. Одним из направлений утилизации ОММ может быть использование их в качестве флотореагентов (коллекторов) при обогащении шламов и труднообогатимых углей коксующихся марок. Однако высокая вязкость и обусловленная этим плохая диспергируемость в пульпе по сравнению с широко используемыми нефтяными фракциями (н-р, керосином или термогазойлем) требует их модификации для повышения эффективности флотации [3].

Для получения комплексных реагентов, обладающих как пенообразующими, так и собирательными свойствами, используют модифицирование традиционных аполярных флотореагентов посредством химических или физико-химических воздействий [4, 5]. Повышение флотоактивности реагентам комплексного действия обеспечивает наличие в их составе полярных гетероатомов (O, S, N) или функциональных групп (OH, C=O, N-H, S-H и др.), которые способствуют закреплению молекул на энергетически неоднородной угольной поверхности за счет специфических сил межмолекулярного взаимодействия (водородных, координационных или донорно-акцепторных связей), а также углеводородного радикала достаточной длины для повышения гидрофобности поверхности [6-8].

Эффективным способом окислительного модифицирования является озонирование. В отличие от традиционных окислителей (минеральных кислот, пероксида водорода, перманганата калия, молекулярного кислорода и др.), используемых в химии и химической технологии, озон обладает рядом преимуществ: высокая реакционная активность и селективность к определенным типам связей и гетероатомам; мягкие условия проведения процесса (нет необходимости в наличии катализаторов, повышении температуры и давления); отсутствие побочных продуктов, требующих дополнительных затрат на удаление и др. [9-11].

Цель данной работы - исследование влияния озонирования на состав отработанных моторных

Таблица 1. Физико-химические свойства исходных и озонированных образцов ОММ
Table 1. Physico-chemical properties of initial and ozonized samples of WMO

Образец ОММ	КЧ, мг/100г	K_o	Изменение вязкости, % от исходного
ОМС	7,6	0,52	-
ОМС озонированный	22,2	0,49	-11,9
ОМЛ	7,8	0,21	-
ОМЛ озонированный	17,2	0,48	-9,6
ОМГ	6,5	0,15	-
ОМГ озонированный	18,5	0,37	-14,2

Таблица 2. Нормированная оптическая плотность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах образцов ОММ
Table 2. Normalized optical density of characteristic absorption bands in the IR spectra of samples WMO

Образец ОММ	Интенсивность полос поглощения, $см^{-1}$											
	3400	3040	2920	1770	1730	1710	1600	1380	1260	1150	970	820
ОМС	0,18	0,07	1,44	0,07	0,18	0,29	0,35	0,79	0,34	0,32	0,15	0,09
$ОМС_{оз}$	0,15	0,05	1,91	0,23	0,40	0,46	0,31	0,74	0,34	0,34	0,14	0,05
ОМЛ	0,11	0,02	2,26	0,02	0,08	0,15	0,17	0,72	0,23	0,23	0,16	0,07
$ОМЛ_{оз}$	0,12	0,02	1,80	0,14	0,31	0,39	0,31	0,73	0,34	0,36	0,20	0,05
ОМГ	0,12	0,02	2,55	0,01	0,06	0,12	0,11	0,69	0,18	0,16	0,17	0,08
$ОМГ_{оз}$	0,12	0,07	2,24	0,14	0,36	0,43	0,30	0,74	0,29	0,32	0,19	0,06

масел с целью улучшения его флотационных свойств при обогащении углей.

В качестве объектов исследования использовали отработанные синтетическое моторное масло (ОМС) и минеральные моторные масла с легковых (ОМЛ) и грузовых (ОМГ) автомобилей.

Озонирование образцов ОММ проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в реакторе барботажного типа с концентрацией озона в озоно-кислородной смеси около 100 мг/л в течение 3 ч.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-4000 $см^{-1}$. Для контролирования глубины окисления масел использовали кислотное число (КЧ) и ИК-спектральный параметр K_o, который рассчитывали по отношению суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения кислородсодержащих гидроксильных (3400 $см^{-1}$) и карбоксильных (1710 $см^{-1}$) и эфирных (1160 $см^{-1}$) групп к сумме D CH_x-алифатических (2920 $см^{-1}$) и СН-ароматических (3040 $см^{-1}$) групп:

$K_o = (D_{3400}+D_{1710}+D_{1160})/(D_{2920}+D_{3040})$.

Для испытания модифицированных образцов ОММ в качестве флотореагентов проводили лабораторные опыты по флотационному обогащению угля марки КС (коксовый слабоспекающийся) зольностью 12,9 % и расходе масла 2,5 кг/т. Результаты опытов оценивались по выходу концентрата и отходов, зольности концентрата и отходов, извлечению горючей массы в концентрат. Селективность процесса флотации ($K_{сел}$) рассчитывали:

$K_{сел} = (A^d_o - A^d_к) / (100 - A^d_u)$,

где A^d_o, $A^d_к$ и A^d_u - зольность отходов, концентрата и исходного угля соответственно.

Химический состав и свойства исходных и озонированных образцов ОММ приведены в табл. 1. Озонирование ОММ способствует увеличению в составе масел содержания кислорода, что отражается на значениях кислотного числа масел и ИК-спектрального показателя K_o; заметно снижается вязкость.

В ИК-спектрах озонированных минеральных масел (ОМЛ и ОМГ) отмечается снижение относительного содержания алифатических CH_2-групп (2920 $см^{-1}$) при увеличении доли метильных (1380 $см^{-1}$) и алициклических (970 $см^{-1}$) фрагментов (табл. 2). Возрастает интенсивность полос поглощения кислородсодержащих групп: О-Н спиртов и фенолов (3400 $см^{-1}$), С=О лактонов и ангидридов (1770 $см^{-1}$), С=О алифатических (1730 $см^{-1}$) и ароматических (1710 $см^{-1}$) кислот, ароматических кетонов (1650 $см^{-1}$), С-О эфиров, фуранов и лактонов (1260 $см^{-1}$). Степень окисленности масла K_o, рассчитанная из отношения содержания кислородсодержащих групп (ОН+СООН+СО) и УВ-фрагментов по данным ИК-спектроскопии, по мере поглощения маслом озона возрастает более чем в 2 раза (табл.1).

В составе синтетического масла, имеющего отличный от базовых нефтяных масел компонентный состав, напротив, отмечаются обратные тенденции: увеличение относительного содержания алифатических CH_2-групп (2920 $см^{-1}$) при снижении доли ароматических фрагментов (3040, 1600, 820 $см^{-1}$). Не смотря на увеличение кислотного числа и доли кислородсодержащих групп по данным ИКС, соотношение О-групп и УВ-фрагментов, незначительно уменьшается.

Вторичные окислительные процессы, протекающие в условиях озонолиза, ведут к образованию межмолекулярных С-С- или С-О-сшивок и формированию смолистых продуктов. С течением времени смолистые и маслонерастворимые продукты осаждаются, агрегируя углеродные и металлические примеси ОММ, что способствует осветлению продуктов и снижению их вязкости (табл. 1).

Озонированные образцы ОММ исследовались в качестве флотореагентов для флотации каменноугольного шлама марки КС (см. рис.).

С увеличением количества поглощенного озона отмечается значительное повышение флотоактивности как синтетического, так и минеральных ОММ. Значительно возрастают выход концентрата (рис., а), снижается его зольность (рис., б), повышается минерализованность отходов флотации (рис., в) и, как следствие, растет коэффициент селективности процесса. Максимальный положительный эффект от озонирования наблюдается на образцах минеральных ОММ - коэффициент селективности процесса при их использовании возрастает в 2,5 раза, в то время, как у синтетического ОММ - в 1,4 раза.

Увеличению флотационной активности озонированного масла, по-видимому, способствуют снижение вязкости, а также появление в его составе как гетерополярных, так и легких аполярных соединений, имеющих большее сродство к органической массе углей коксующихся марок и определяющих его способность легче закрепляться на поверхности угольных частиц в капельном (пленочном) виде. При этом положительный эффект флотации достигается без использования дополнительных реагентов - модификаторов и пенообразователей. То есть, можно полагать, что использование озонолитической обработки позволяет получать на основе ОММ реагенты комплексного действия с собирательными и пенообразующими свойствами.

Таким образом, вовлечение отработанных масел в технологию обогащения углей также способствует расширению направлений их утилизации и решению важных экологических задач [1, 2, 12, 13]. Предварительное озонирование отработанных синтетических и минеральных масел способствует повышению эффективности флотации коксующихся углей: увеличению выхода концентрата и зольности отходов. Улучшение собира-

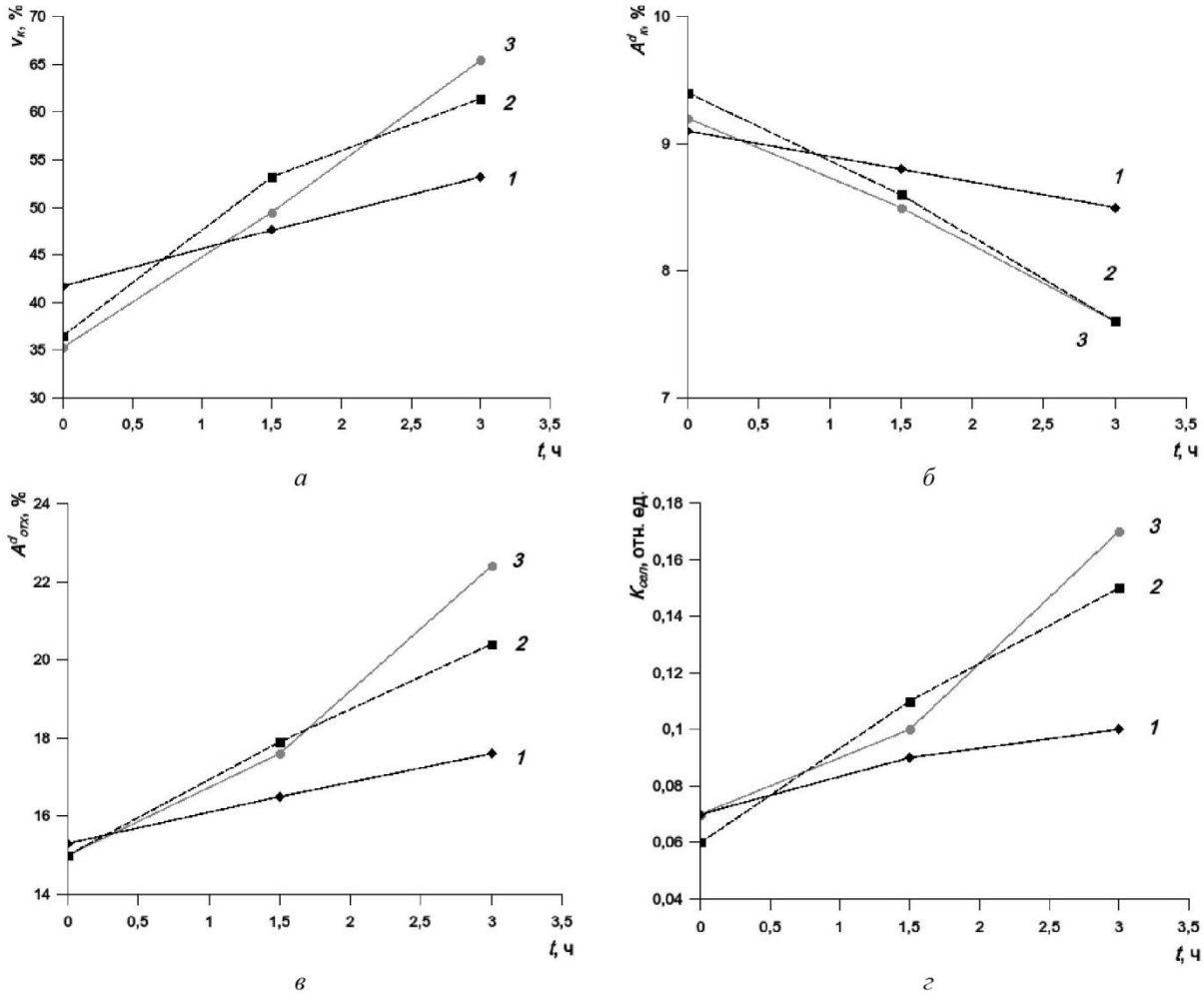

Рис. Параметры процесса флотации угля марки КС с использованием ОМС (1), ОМЛ (2) и ОМГ (3): выход концентрата $\gamma_к$ (а), зольность концентрата $A^d_к$ (б), зольность отходов $A^d_{отх}$ (в), коэффициент селективности процесса $K_{сел}$ (г).

Fig. The parameters of the flotation process of coal of the COP using WSO (1), WOC (2) and WOT (3): output of the concentrate (a), the ash content of the concentrate (b), ash content of waste (C), the selectivity of the process (g).

тельных свойств ОММ может быть связано с увеличением в его составе доли легкокипящих углеводородных компонентов и, как следствие, снижением вязкости. Образование в результате озонирования кислородсодержащих компонентов обеспечивает появление у ОММ также и пенообразующих свойств [14, 15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриева З.Г. О регенерации использованных нефтепродуктов // Химия и технология топлив и масел. 2017. № 4. С. 50-53.

2. Jafari A.J., Hassanpourb M. Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world // Resources, Conservation and Recycling. 2015. V. 103. pp. 179–191.

3. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Клейн М.С., Вахонина Т.Е. Использование озонированных отработанных моторных масел для флотационного обогащения углей // Кокс и химия. 2017. № 4. С. 22-26.

4. Khoshdast H., Sam A. Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation // The Open Mineral Processing Journal. 2011. № 4. pp. 25-44.

5. Абрамов А. А. Собрание сочинений. Т. 7. Флотация. Реагенты-собиратели. - М.: Горная книга, 2012. - 656 с.

6. Абрамов А. А. Принципы конструирования селективных реагентов-собирателей // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 1. С. 105-110.

7. Xing Ya., Gui X., Cao Yi., Wang Yi., Xu M., Wang D., Li C. Effect of compound collector and blending frother on froth stability and flotation performance of oxidized coal // Powder Technology. 2017. V. 305. pp.

166–173.

8. Кубак Д.А., Петухов В.Н., Семенов Д.Г. Исследование влияния группового химического состава комплексных реагентов на эффективность флотации углей // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2013. № 4. С. 5-10.

9. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. - 322 с.

10. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Лырщиков С.Ю. Влияние озонирования на изменение углеводородного состава каменноугольного сырого бензола // Кокс и химия. 2013. № 6. С. 36-40.

11. С.А. Семенова, О.М. Гаврилюк, З.Р. Исмагилов. Окислительное модифиицирование каменноугольной смолы озоном в различных средах // Химия твердого топлива, 2012. № 6. С. 20-25.

12. Tsoncheva T., Mileva A., Marinov S., Paneva D., Velinov N., Spassova I., Kosateva A., Kovacheva D., Petrov N. Activated carbons from used motor oil as catalyst support for sustainable environmental protection // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 259. pp. 9-16.

13. Rafie R. Mohammed, Inaam A.R. Ibrahim, Alladdin H. Taha, Gordon McKay. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 220. pp. 343–351.

14. Петухов В.Н., Скоробогатова А.А., Ильясова А.З. Исследование флотационной активности реагентов-собирателей различного группового химического состава при флотации углей // Теория и технология металлургического производства. 2017. № 1. Т. 20. С. 16-19.

15. Волощук Т.Г. Применение продуктов нефтехимических производств с различным групповым химическим составом в качестве реагентов собирателей при обогащении углей // Наука и производство Урала. 2017. № 13. С. 12-15.

REFERENCES

1. Dmitrieva, Z. G. On the regeneration of used petroleum products // Chemistry and technology of fuels and oils. 2017. No. 4. pp. 50-53.

16. 2. Jafari, A. J., Hassanpourb, M. Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world // Resources, Conservation and Recycling. 2015. V. 103. pp. 179–191.

3. Patrakov, Yu. F., Semenova, S. A., Klein, M. S., Vakhonina, T. E. The Use of ozone was used motor oil for the flotation enrichment of coal // Coke and Chemistry. 2017. No. 4. pp. 22-26.

4. Khoshdast, H., Sam, A. Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation // The Open Mineral Processing Journal. 2011. № 4. pp. 25-44.

5. Abramov, A. A. Works. Vol. 7. Flotation. Reagents-collectors. - Moscow: Gornaya kniga, 2012. - 656 p.

6. Abramov, A. A. Design Principles of selective collecting agents // Physical-technical problems of mining. 2011. No. 1. P. 105-110.

7. Xing Ya., Gui X., Cao Yi., Wang Yi., Xu M., Wang D., Li C. Effect of compound collector and blending frother on froth stability and flotation performance of oxidized coal // Powder Technology. 2017. V. 305. pp. 166–173.

8. Kubak, D. A., Petukhov, V. N., Semenov, D. G. The study of the influence of the group chemical composition of complex reagents on flotation performance of coal // Vestnik MGTU im. G. I. Nosov. 2013. No. 4. pp. 5-10.

9. Razumovskiy, S. D., Zaikov, G. E. Ozone and its reactions with organic compounds. - M.: Nauka, 1974. - 322 p.

10. Semenova, S. A., Mikhailova E. S., Ismagilov Z. R., Lysikov S. J. Effect of ozone treatment on the change in hydrocarbon composition of crude coal-tar benzene // Coke and chemistry. 2013. No. 6. P. 36-40.

11. Semenova, S. A., Gavrilyuk, O. M., Ismagilov, Z. R. Oxidative modification of coal tar ozone in different environments // Solid Fuel Chemistry. 2012. No. 6. P. 20-25.

12. Tsoncheva T., Mileva A., Marinov S., Paneva D., Velinov N., Spassova I., Kosateva A., Kovacheva D., Petrov N. Activated carbons from used motor oil as catalyst support for sustainable environmental protection // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 259. pp. 9-16.

13. Rafie R. Mohammed, Inaam A.R. Ibrahim, Alladdin H. Taha, Gordon McKay. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 220. pp. 343–351.

14. Petukhov, V. N., Skorobogatov, A. A., Ilyasov, A. Z. The Study of flotation activity of collecting agents for various group chemical composition by flotation of coal // Theory and technology of metallurgical production. 2017. No. 1. T. 20. pp. 16-19.

15. Voloshchuk, T. H. Products application petrochemical group with different chemical composition as reagents collectors in the beneficiation of coal // Science and production of the Urals. 2017. No. 13. pp. 12-15.

Поступило в редакцию 12.01.2018
Received 12.01.2018