

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 661.183.7:544.723.214

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12791

Влияние присутствия трансформаторного масла в силикагеле на сорбционные свойства

**Вячеслав Викторович Самонин¹✉, Валерия Николаевна Соловей¹,
Михаил Львович Подвязников¹, Ольга Ивановна Самонина²**

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия, samonin@lti-gti.ru✉

²ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. В работе исследуется влияние различных факторов таких, как количество циклов осушки воздуха и термической регенерации, а также присутствие трансформаторного масла в промышленно выпускаемом силикагеле марки КСМГ, приводящих к снижению сорбционной активности по парам воды. Для объяснения механизма снижения сорбционной активности силикагеля был проведен комплекс исследований, включающий анализ содержания масла в образцах силикагеля ИК-спектрометрическим, ИК-спектрофотометрическим и хроматографическим методами. Экстракцию масла из силикагеля осуществляли с использованием в качестве экстрагентов тетрахлорметана и гексана. С помощью предложенных методов установлено, что сферические силикагели промышленного производства содержат в своем составе остаточное количество трансформаторного масла в количестве 0.08-2.1 мг/г. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что остаточное трансформаторное масло, присутствующее в силикагеле, подвергается термическому разложению в процессе регенерации, приводя к образованию углеродистых отложений, блокирующих активные центры сорбента, вследствие чего силикагель теряет активность в процессе эксплуатации. Показано снижение сорбционной емкости силикагелей по парам воды в среднем на 30% после проведения 20 циклов осушки влажного воздуха – термической регенерации. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что снижение сорбционной активности промышленного силикагеля марки КСМГ обусловлено не только физическим блокированием активных центров остаточным трансформаторным маслом, но и зауглероживанием активной поверхности силикагеля в результате его термического разложения в процессе регенерации.

Ключевые слова: силикагель, осушка воздуха, регенерация, падение сорбционной активности, масло в пористой структуре.

Для цитирования: Самонин В.В., Соловей В.Н., Подвязников М.Л., Самонина О.И. Влияние присутствия трансформаторного масла в силикагеле на сорбционные свойства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 1. С. 26-34. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12791>

Original article

The effect of the presence of transformer oil in silica gel on sorption properties

**Vyacheslav V. Samonin¹✉, Valeria N. Solovei¹,
Mikhail L. Podvyaznikov¹, Olga I. Samonina²**

¹St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, samonin@lti-gti.ru✉

²GUP "Vodokanal of St. Petersburg", St. Petersburg, Russian Federation

Abstract. The work examines the influence of various factors, such as the number of cycles of air drying and thermal regeneration, as well as the presence of transformer oil in industrially produced silica gel of the KSMG brand, leading to a decrease in the sorption activity for water vapor. To explain the mechanism of reducing the sorption activity of silica gel, a set of studies was carried out, including an analysis of the oil content in silica gel samples using IR spectrometric, IR spectrophotometric and chromatographic methods. Oil was extracted from silica gel using carbon tetrachloride and hexane as extractants. Using the proposed methods, it was found that spherical silica gels of industrial production contain a residual amount of transformer oil in the amount of 0.08-2.1 mg / g. The obtained results allow us to conclude that the residual transformer oil present in silica gel undergoes thermal decomposition during the regeneration process, leading to the formation of carbon deposits that block the active centers of the sorbent, as a result of which the silica gel loses activity during operation. A decrease in the sorption capacity of silica gels for water vapor by an average of 30% after 20 cycles of drying humid air - thermal regeneration - is shown. Thus, the conducted studies allow us to conclude that the decrease in the sorption activity of industrial silica gel of the KSMG brand is due not only to the physical blocking of active centers by residual transformer oil, but also to carbonization of the active surface of silica gel as a result of its thermal decomposition during the regeneration process.

Keywords: silica gel, air drying, regeneration, drop in sorption activity, oil in a porous structure.

For citation: Samonin V.V., Solovei V.N., Podvyaznikov M.L., Samonina O.I. The effect of the presence of transformer oil in silica gel on sorption properties. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(1): 26-34. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12791>

Введение

Технология получения силикагелей сферической формы предполагает пропускание капель гидрогеля через колонну с трансформаторным маслом, с целью формирования сферических гранул размером 3-5 мм [1]. Остаточное количество масла в гранулах сорбента зависит от многих факторов, к которым относятся удаление масла из готового продукта, физико-химические показатели масла и пр. Оставшееся в гранулах масло оказывает (или может оказывать) влияние на свойства получаемых силикагелей [2, 3], в том числе на сорбционные характеристики по парам воды, определяемые гидрофильностью поверхности сорбента, способность силикагеля к регенерации с сохранением его сорбционных свойств, прочности материала и других характеристик. Регенерация силикагелей наиболее часто протекает с применением высокотемпературного воздействия [4-9], что, в конечном счете, приводит к снижению их сорбционных характеристик [10, 11].

Цель работы – оценка влияния количества циклов осушки воздуха и термической регенерации, а также наличие масла в силикагелях промышленного изготовления на снижение сорбционной способности силикагеля по парам воды.

Экспериментальная часть

В качестве объекта изучения рассматривали крупный силикагель мелкопористый гранулированный (КСМГ, АО «Воскресенские минеральные удобрения»). Анализ содержания масла в образцах силикагеля проводили различными методами: ИК-спектрометрический, ИК-спектрофотометрический, хроматографический. Для проведения эксперимента образцы силикагеля были разделены по внешнему признаку на 4 группы: исходный нерегенерированный силикагель (светлые гранулы), исходный нерегенерированный силикагель (темные гранулы), регенерированный силикагель после сорбции паров воды (светлые гранулы), регенерированный силикагель после сорбции паров воды (темные гранулы).

Экстракцию масла из силикагеля осуществляли с использованием в качестве экстрагентов тетрахлорметана (х.ч., АО «ЭКОС-1») и гексана (ос.ч, АО «ЭКОС-1») при объеме экстрагента 5 см³, навеске силикагеля 1 г, длительности экспозиции – 3 сут.

Определение масла в тетрахлорметане проводили по двум различным методам. Первый – ИК-спектрометрический метод [12], исследование проводили на Scimitar

Таблица 1. Равновесные сорбционные характеристики силикагеля

Table 1. Equilibrium sorption characteristics of silica gel

Образец силикагеля	Сорбционная емкость по парам воды при различных P/P_s , г/г					Предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г
	0.13	0.32	0.42	0.80	0.97	
После 1 цикла осушки воздуха	0.05	0.15	0.19	0.33	0.36	0.27
После 20 циклов осушки воздуха	0.02	0.10	0.12	0.30	0.32	0.27

FTS 2000 (Digilab LLC) с Фурье преобразованием. Второй – метод ИК-спектроскопии [13], исследование проводили на концентратометре КН-2м (ООО «ПЭП «СИБЭКОПРИБОР»). Используемые методы позволяют определять, как правило, в основном, тяжелые углеводороды.

Выявление более легких нефтепродуктов осуществляли при использовании экстрагента – гексана, с дальнейшим применением хроматографического метода в соответствии с методикой [14] на хроматографе Agilent 6890 N с пламенно-ионизационным детектором с использованием инжектора с программированием температуры испарения на капиллярной колонке НР-5.

Сорбционные характеристики силикагеля исследовали в течение 20 циклов сорбции паров воды – термической регенерации адсорбента. Сорбцию паров воды проводили в статических условиях эксикаторным методом при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 80%. Термическую десорбцию паров воды из силикагеля проводили в сушильном шкафу при температуре 180°C в течение 2 ч.

Равновесные сорбционные характеристики силикагеля определяли гравиметрическим методом в условиях эксикаторного насыщения образцов. Статический эксикаторный метод определения сорбционных характеристик силикагеля по парам воды заключался в выдержке образцов материала при различных значениях относительной влажности воздуха (P/P_s) при комнатной температуре. Ста-

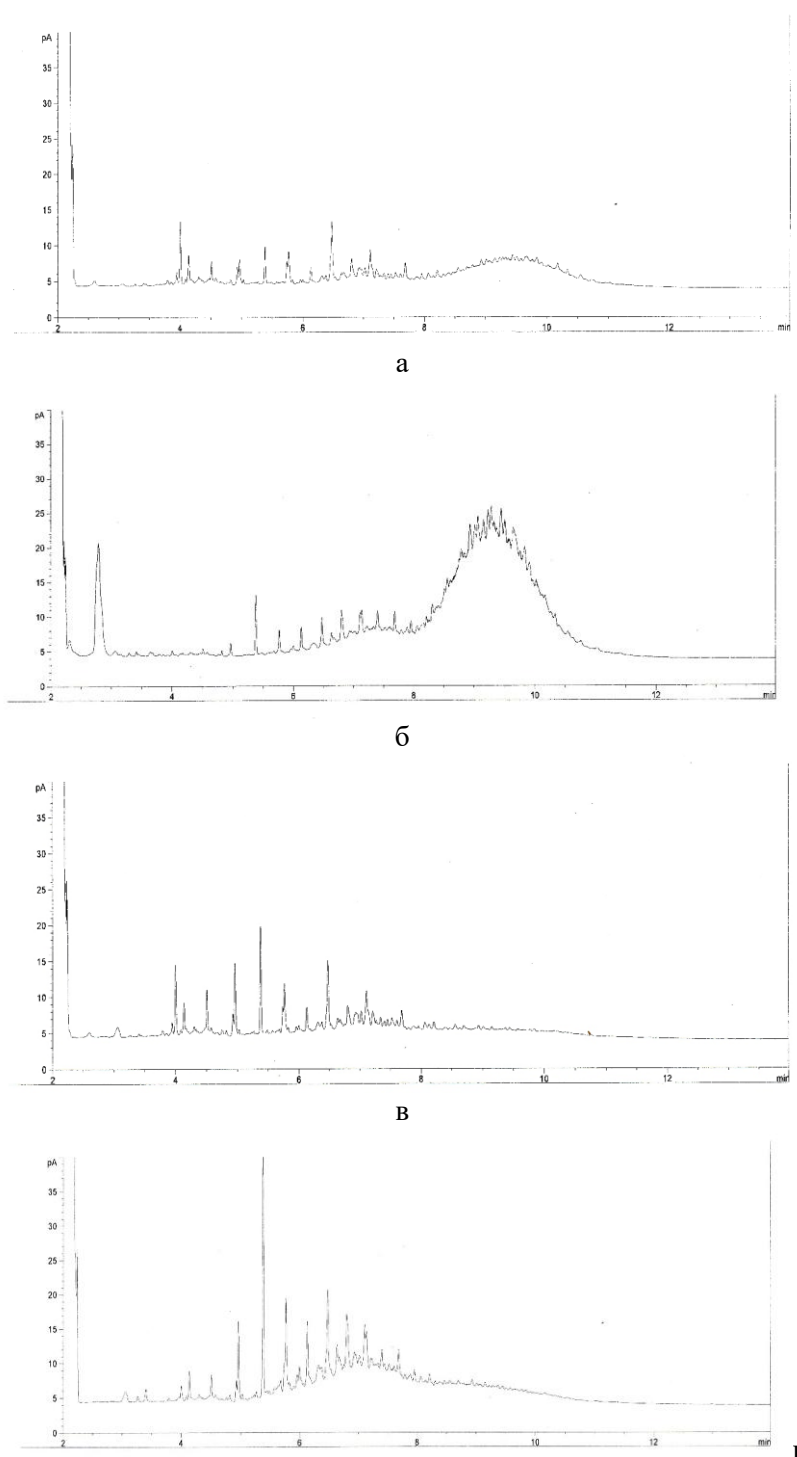
тический эксикаторный метод определения предельного объема сорбционного пространства силикагеля по парам бензола (ч.д.а., АО «ЭКОС-1») заключался в выдержке образцов материала в эксикаторе, заполненном бензолом, при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Сорбционные характеристики сферического мелкопористого силикагеля марки КСМГ снижаются в условиях многоциклового работы в режиме сорбции – десорбции по осушке влажного воздуха (80 % отн. при 20°C) в статических условиях (табл. 1).

Увеличение количества циклов до 20 не приводит к изменению пористой структуры силикагеля, оцененной по поглощению лиофобного сорбата – бензола. При этом наблюдается снижение сорбционной способности по парам воды как при высоких, так и при низких относительных давлениях паров воды. Снижение может быть обусловлено наличием остаточного количества трансформаторного масла в пористой структуре силикагеля, которое при многократной регенерации коксует с образованием углеродной пленки на поверхности, снижающей ее гидрофильность, что ведет к падению сорбционной активности по парам воды.

При температуре регенерации выше 160°C должна полностью достигаться полнота регенерации силикагеля [1]. Температура регенерации силикагеля во всех экспериментах составляла 180°C (2 ч). При данной температуре должна происходить полная десорбция физически адсорбированной воды, но присутствие



а – исходные светлые гранулы; б – исходные темные гранулы (проба экстракта разбавлена в 20 раз);
в – светлые гранулы после цикла сорбции – регенерации; г – темные гранулы после цикла сорбции – регенерации

Рис. 1. Хроматограммы экстрактов из силикагеля

Fig. 1. Chromatograms of silica gel extracts

тяжелых углеводородов требует более высокой температуры нагрева слоя силикагеля. Тяжелые углеводороды C_{5+} более прочно удерживаются силикагелем и при

регенерации удаляются не полностью. Следует учесть, что нагрев силикагеля выше $220^{\circ}C$ ведет к деструктивным изменениям поверхности, что также снижает

его сорбционную емкость, а нагрев выше 250°C приводит к резкому падению активности силикагеля вследствие дегидратации поверхности материала [11].

Из данных литературы [15] известно, что структурно групповой состав трансформаторных масел типичных образцов (марка ВГ, марка ГК) характеризуется следующим содержанием углерода в структурах: ароматических 1.8-3.3 %, нафтеновых 25.2-39.5 %, парафиновых 58.7-71.5 %. Хроматографическое исследование масла, экстрагированного гексаном из образцов силикагеля марки КСМГ, показало следующие результаты. Для образцов исходного силикагеля КСМГ наблюдается время выхода на 9-10 мин (рис. 1а, 1б). Интенсивность полос поглощения, регистрирующихся на спектрах образцов исходного силикагеля КСМГ, содержащего только темные гранулы, намного выше, чем интенсивность полос поглощения, регистрирующихся на спектрах образцов исходного силикагеля КСМГ, содержащего только светлые гранулы. Термическая регенерация силикагелей значительно снижает количество углеводородов, но не приводит к их полному удалению с активной поверхности силикагеля. Выход продуктов наблюдается с максимумом на 6-8 мин (рис. 1в, 1г), что объясняется изменением структуры масла после процесса термической регенерации силикагеля.

Таким образом, при термической обработке образца, содержащий масло на активной поверхности силикагеля в присутствии адсорбированной воды, происходит трансформация структуры масла с деструкцией тяжелых фракций с длиной углеводородной цепи C₃₀-C₄₀ на более легкие углеводороды.

Определение компонентов, экстрагированных из силикагеля с использованием тетрахлорметана, проводили с использованием ИК-спектрометрического метода. Полученные спектры образуют две пары, аналогично двум парам спек-

тров, определенных хроматографическим методом. При исследовании светлых гранул силикагеля, как исходных (рис. 2а), так и регенерированных (рис. 2в), на зарегистрированных спектрах экстрактов из силикагелей практически отсутствуют полосы поглощения, свидетельствующие о валентных колебаниях С-Н связей в молекулах алифатических углеводородов, что указывает на их отсутствие в экстрактах.

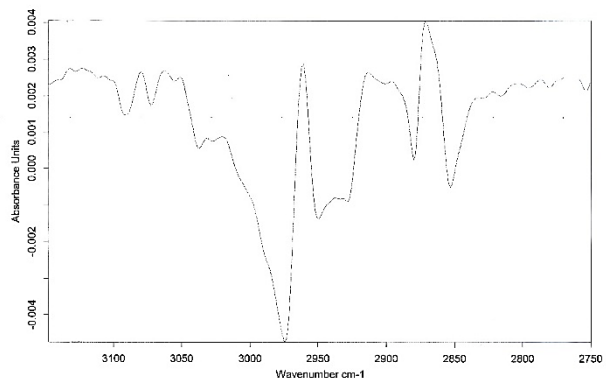
Полосы поглощения, фиксируемые на спектрах темных гранул силикагеля (рис. 2б), приходятся на 2960 см⁻¹ (CH₃-), 2925 см⁻¹ (-CH₂-), 2870 см⁻¹ (CH₃-), 2855 см⁻¹ (-CH₂-). Такой набор полос поглощения характерен для ИК-спектров алканов, которые являются основной компонентной составляющей трансформаторного масла.

Первичная термообработка силикагеля, содержащего масла, ведет к незначительной трансформации спектров (рис. 2г), но с существенным изменением количественных характеристик масла.

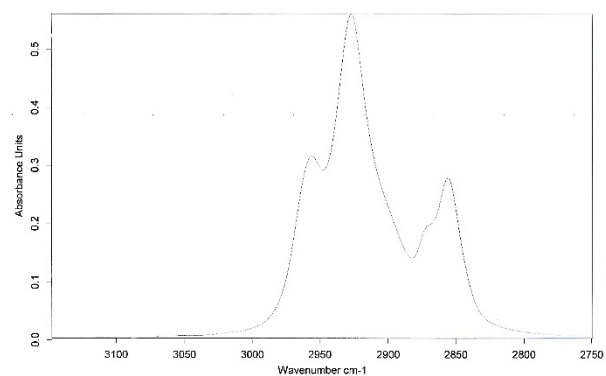
Исследование компонентов трансформаторного масла, экстрагированных тетрахлорметаном, спектрофотометрическим методом показало (табл. 2), что количество экстрагированного масла коррелирует с количеством органических продуктов, извлеченных с применением гексана. При этом, оно, как правило, несколько ниже количества продукта, экстрагированного с применением гексана и определенного хроматографическим методом.

Термообработка силикагелей после проведения процесса сорбции воды ведет к снижению содержания масел (табл. 3), выделенных методом экстракции с дальнейшей идентификацией хроматографическим, спектрофотометрическим и ИК-спектроскопическим методами. Такой эффект, как уже отмечалось выше, может быть обусловлен термической полимеризацией и закоксовыванием масла при регенерации. Результаты проведенных исследований с использованием трех методов анализа несколько отличаются друг

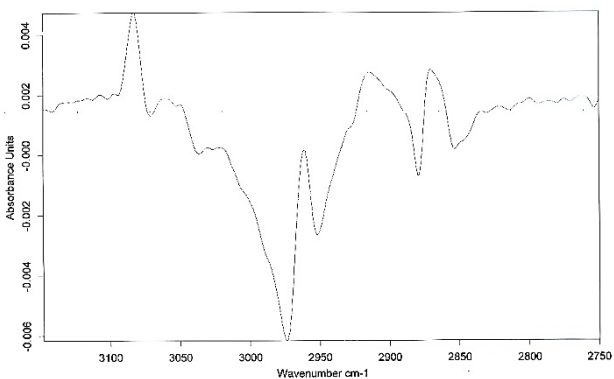
от друга, но, тем не менее, коррелируют между собой.



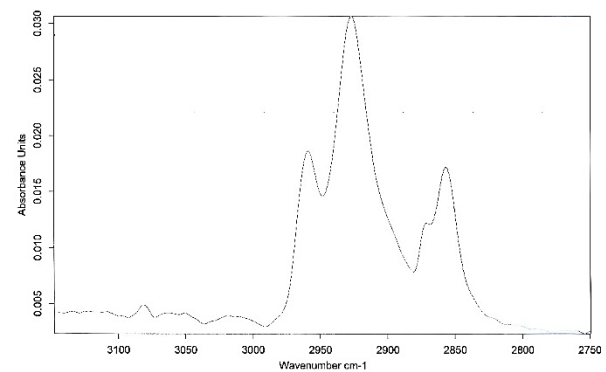
а



б



в



г

а – исходные светлые гранулы; б – исходные темные гранулы; в – светлые гранулы после цикла сорбции – регенерации; г – темные гранулы после цикла сорбции – регенерации

Рис. 2. Спектры экстрактов из силикагеля

Fig. 2. Spectra of silica gel extracts

Таблица 2. Содержание масла в экстрагентах (мг/дм³), определенное различными методами
Table 2. Oil content in extractants (mg/dm³), determined by various methods

Образец силикагеля	Экстрагент / методика анализа		
	Тетрахлорметан		Гексан
	Спектрофото-метрия	ИК-спектроскопия	Хроматография
Исходный нерегенерированный (светлые гранулы)	15.4	<1.66	7.4
Исходный нерегенерированный (темные гранулы)	360	469	510
Регенерированный после сорбции паров воды (светлые гранулы)	19.5	<1.66	6.0
Регенерированный после сорбции паров воды (темные гранулы)	16.7	21.2	13.0

Таблица 3. Содержание масла в образцах силикагеля

Table 3. Oil content in silica gel samples

Образец силикагеля	Концентрация масла в силикагеле, мг/г
Исходный нерегенерированный (светлые гранулы)	0.08
Исходный нерегенерированный (темные гранулы)	2.10
Регенерированный после сорбции паров воды (светлые гранулы)	0.08
Регенерированный после сорбции паров воды (темные гранулы)	0.07

На примере содержания трансформаторного масла в пористой структуре можно сделать вывод, что силикагель промышленного многотоннажного производства отличается значительной неоднородностью состава. При этом темные гранулы содержат большее количество масла (2.1 мг/г), нежели светлые гранулы (0.08 мг/г), что и демонстрируется внешним видом темнеющего вследствие протекания процесса полимеризации при сушке силикагеля в условиях производственного технологического цикла. Сушка силикагеля (таблица 1), ведет к падению его сорбционной емкости по парам воды, что объясняется блокировкой активных центров образующейся углеродной пленкой на активной поверхности адсорбента, то есть его закоксовыванием.

Заключение

Сферический силикагель промышленного производства марки КСМГ, полученный формованием гидрогеля путем пропускания полупродукта через колонну с разогретым маслом, содержит в своем составе остаточное количество трансформаторного масла, содержание которого варьируется в диапазоне 0.08-2.1 мг/г. При многократной термической регенерации силикагеля наличие масла в его пористой структуре приводит к образованию углеродной пленки на активной поверхности, и как следствие, к снижению сорбционной емкости силикагеля по парам воды, что может сказываться на ка-

честве работы установок по адсорбционной осушке воздуха в многоцикловых режимах работы сорбция – термическая регенерация.

Список литературы/References

1. Keltsev N. V. Fundamentals of adsorption technology. M.: Chemistry, 1984. pp. 273-277.
2. Ivanova Yu. A., Temerdashev Z. A., Kolychev I. A., Rudenko A.V. Analytical control of contamination of silica gel adsorbent with turbine oil components in the process of natural gas purification. *Analytics and control*. 2020; 24(3): 195-200. <https://doi.org/10.15826/anali-tika.2020.24.3.002> (In Russ.)
3. Gafarova E. B., Melnikov V. B., Fedorova E. B., Makarova N. P. Investigation of the use of domestic adsorbents in the process of adsorption drying of gas in the production of liquefied natural gas. *Scientific Journal of the Russian Gas Society*. 2023; 3(39): 52-62.
4. Vasyukov D. A., Shablya S. G., Petruk V. P., Rudenko A.V., Kolychev I. A. Features of chemical processes in various technologies of adsorbent regeneration at gas treatment plants for transport. *Gas Industry*. 2021; 6(817): 64-70.
5. Lukin V. D., Antsyovich I. S. Regeneration of adsorbents. L.: Chemistry, 1983: 24-26. (In Russ.)
6. Samonin V. V., Podvyaznikov M. L., Spiridonova E. A., Nikonova V. Yu. Sorption drying of gas and liquid media. St. Petersburg: Nauka, 2011: 111-114. (In Russ.)
7. Shevchenko O. A., Suris A. L., Shatalov A. L. Investigation of the silica gel regeneration process by drying it in an ultrahigh frequency electromagnetic field. *Izvestia of the Moscow State Technical University "MAMI"*. 2013; 2(3): 159-165. (In Russ.)
8. Andreev S. A., Zaginailov V. I., Meshchaninova P. L. Increasing the efficiency of silica gel regeneration in adsorption air dry-

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

ers. *Bulletin of the Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "V.P. Goryachkin Moscow State Agroengineering University"*. 2016; 1: 57-60. (In Russ.)

9. Yan, C., Cheng, Y., Li, M., Han, Z., Zhang, H., Li, Q., Teng F., Ding, J. Mechanical experiments and constitutional model of natural gas hydrate reservoirs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(31): 19810-19818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.135> (In Russ.)

10. Solovey V. N., Samonin V. V., Spiridonova E. A., Podvyaznikov M. L. Composite sorbing products based on silica gel for drying gas media. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2019; 19(2): 217-228. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2019.19/741> (In Russ.)

11. Technology of processing natural gas and condensate : Handbook : In 2 hours / A. I. Afanasyev, T. M. Bekirov, S. D. Barsuk. M.: Nedra, 2002. Part 1: 88-96.

12. GOST R 51797-2001. Drinking water. A method for determining the content of petroleum products. (In Russ.)

13. MON F 14.1:2:4.168-2000. Quantitative chemical analysis of waters. Method (method) of measuring the mass concentration of petroleum products in samples of drinking, natural and treated wastewater by IR spectrophotometry using concentration meters of the KN series. (In Russ.)

14. GOST 31953-2012. Water. Determination of petroleum products by gas chromatography. (In Russ.)

15. Kozlov V. K., Murataeva G. A., Kolushev D. N., Shirokov A.V. Determination of the structural group composition by transmission spectra of transformer oil. *News of universities. Energy problems*. 2010; 7-8: 73-75. (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

В.В. Самонин – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, Россия

В.Н. Соловей – к.т.н., старший преподаватель кафедры химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, Россия

М.Л. Подвязников – д.т.н., профессор кафедры химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербург, Россия

О.И. Самонина – ведущий инженер ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга», Санкт-Петербург, Россия

V.V. Samonin – doctor of technical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Materials and Products of Sorption Technology of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: samonin@lti-gti.ru

V.N. Solovei – candidate of technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Technology of Materials and Products of Sorption Technology of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: lera_solovei@mail.ru

M.L. Podvyaznikov – doctor of technical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Technology of Materials and Products of Sorption Technology of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: zrto@zrto.spb.ru

O.I. Samonina – Leading Engineer of SUE Vodokanal of St. Petersburg, St. Petersburg, Russian Federation, e-mail: osamonina@mail.ru

Статья поступила в редакцию 06.06.2025; одобрена после рецензирования 05.11.2024; принята к публикации 06.11.2024.

The article was submitted 06.06.2025; approved after reviewing 05.11.2024; accepted for publication 06.11.2024.