

УДК 662.753 + 665.662.2

¹ С.В. Полункін, к.х.н.
² С.О. Зубенко, м.н.с
³ Г.В. Корж, студ.

АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ТУРБІННИХ ОЛИВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ – БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН

^{1, 2} Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

¹ E-mail: polunkin@i.ua

² E-mail: stepanator@i.ua

³ Національний авіаційний університет

E-mail: mossberry@ukr.net

Розглянуто можливість використання природного сорбенту – палігорскіту для очищення відпрацьованих олив, видалення з них продуктів їх деструкції, що утворилися в процесі експлуатації. Установлено оптимальні режимні параметри оптимізації процесу та орієнтовні вхідні та вихідні характеристики відпрацьованих олив для реалізації процесу в лабораторних умовах.

адсорбція, відпрацьовані оливи, природні сорбенти, регенерація

Вступ

Традиційно складним для українського ринку нафтопродуктів є забезпечення високоякісними оливами. Це пояснюється насамперед суттєвим відставанням вітчизняного виробництва олив від світового, тобто забезпечення національної потреби в цих продуктах становить лише 55%. Єдине в Україні підприємство має оливоблок потужністю 365 млн. кг на рік за випуском базових олив. Приблизно 10 приватних та малих підприємств функціонують у Дніпропетровській, Запорізькій, Київській, Луганській, Львівській та Сумській областях.

На турбінні оливи із всього об'єму олив, що виробляється, припадає лише 1,4% (2,4 тис. т), що не задовольняє загальні потреби.

Основною причиною низької продуктивності вітчизняних підприємств є брак сучасних процесів виробництва базових олив та присадок у достатніх кількостях. На Кременчуцькому нафтопереробному заводі, проектна потужність (360 тис. т) за останні роки використовується лише на 30–50%. Із Росії та Білорусії до України імпортували базові та інші оливи на мільйони доларів, хоча їх так само можна було виробляти в Україні з української нафти [1].

Аналіз досліджень

Для підвищення ефективності переробки нафти дедалі більшого поширення набувають нові високі технології нафтохімії та газохімії. Окрім того, важливими є екологічні заходи щодо вдосконалення методів утилізації відходів виробництва та відпрацьованих нафтопродуктів, серед яких вирізняється проблема раціонального використання відпрацьованих олив.

В Україні щорічно утворюється 220 млн. кг відпрацьованих олив, що стосовно світового рівня становить 1%. Відпрацьовані оливи одні з найбільш небезпечних джерел забруднення навколишнього середовища. Агресивність таких продуктів щодо навколишнього середовища зумовлюється передусім складом елементів, що містять відпрацьовані оливи.

Турбінні установки є невичерпним джерелом відпрацьованих олив, неконтрольоване потрапляння яких у навколишнє середовище призводить до тривалого та небезпечного забруднення ґрунту та води.

Значної шкоди завдає також спалювання олив, оскільки при цьому виділяються гази, що містять велику кількість важких металів, які впливають на людей, тварин та рослини. Відпрацьовані нафтові оливи є важливим джерелом базових олив, з яких одержують різні типи індустриальних та моторних олив. Тому докладаються зусилля для того, щоб відпрацьовані оливи були якнайбільше ефективно відновлені.

У більшості країн з розвинутою промисловою та транспортною інфраструктурою збір та регенерація відпрацьованих олив є обов'язковим. Україна перебуває лише на шляху щодо вирішення цієї проблеми.

Директивами Європейського Союзу відпрацьовані оливи віднесені до відходів, утилізація яких регулюється законодавством Європейського Союзу. Воно передбачає повторне використання відпрацьованих олив і вказує, що такий підхід є найкращим щодо економії енергетичних ресурсів та зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище.

У багатьох країнах світу, на відміну від України, створено законодавчу базу, що регламентує організаційні та економічні питання регенерації олив.

Натепер утилізацію відпрацьованих олив в Україні здійснюють децентралізовано, а система їх збору не організована і має стихійний характер, чому сприяє відсутність екологічного контролю [2].

Постановка завдання – дослідити можливість застосування природного сорбенту палігорскіту для регенерації відпрацьованих олив.

Мета роботи – дослідження адсорбційних властивостей бентонітової глини – палігорскіту як економічного та ефективного адсорбенту.

Причини забруднення турбінних олив

Відпрацьовані оливи належать до категорії небезпечних відходів.

Постійне введення дедалі більшої кількості поліфункціональних присадок для підвищення експлуатаційних характеристик та збільшення терміну роботи мастильних олив призводить до нагромадження у них токсичних сполук.

Відпрацьовані оливи можуть вміщувати до 25% небажаних речовин (механічних домішок, спрацьованих присадок, важких металів, розчинників, кислот, продуктів деструкції, конденсації, полімеризації та окиснення нафтонових та ароматичних сполук, які входять до складу базових олив), які негативно впливають на навколишнє середовище.

Нині запропоновано багато схем відновлення якості олив, які можна використати повторно нарівні зі свіжими оливами чи у суміші із ними. Вибір методу регенерації визначається характером забруднень, що містяться в них, і продуктів старіння. Для одних олив він досить простий – вилучення механічних домішок, для інших необхідне більш глибоке очищення, іноді з використанням хімічних реагентів.

Парові та водневі турбіни працюють у дуже жорстких умовах. Частота обертання вала становить до 3000 об/хв у стаціонарних та до 5000–6000 об/хв у судових установках, а підшипники витримують високе навантаження. Унаслідок цього олива, охолоджуючи деталі, нагрівається до 60–65 °С. На додаток місткість турбін коливається від 500 до $10 \cdot 10^3$ кг, тому оливу замінюють дуже рідко, лише невелику кількість додають для компенсації витоків, втрат на випаровування та ін. Необхідні властивості турбінних олив досягаються ретельним вибором сировини та більш глибоким його очищенням порівняно з індустріальними оливами. Як наслідок, турбінні оливи повинні мати:

– високу стійкість проти окиснення киснем повітря за підвищеної температури;

– високу деемульгуючу здатність;

– низьку початкову кислотність та зольність.

У них не допускається наявність будь-яких механічних домішок.

У результаті старіння турбінного олива збільшується її в'язкість, кислотне число, вміст механічних домішок, зольність, стійкість до окиснення та ін. [3].

Вирішення завдання

Ступінь адсорбційного очищення відпрацьованих олив досліджено за допомогою природного дисперсного сорбенту – бентонітової глини, а саме палігорскіту.

Стадія адсорбційного очищення є обов'язковою для регенерації всіх видів відпрацьованих олив. Зазвичай цій стадії передують попереднє зневоднення, видалення механічних домішок.

У цьому випадку розглянуто саме процес адсорбційного очищення відпрацьованого олива від продуктів нагромадження, що утворюються в процесі експлуатації.

В основу процесу покладено попередню підготовку глини, що полягає в подрібненні до дрібнодисперсного стану та наступному висушуванні впродовж 3 год за температури 180 °С. Потім відбувається вакуумне висушування глини впродовж 2 год.

Експеримент проводили так:

– вимірювали температуру та тиск навколишнього середовища для одержання поправок на зовнішні умови;

– відміряли 100 см^3 проби олива та вимірювали її густину за цієї температури;

– переводили об'єм проби на масу для обчислення маси адсорбенту, що має становити 5% від маси проби;

– переносили пробу олива у плоскодонну термостійку колбу;

– засипали адсорбент та нагрівали, при температурі 50 °С за постійного перемішування протягом 30 хв;

– після 30 хв нагрівання виливали одержане регеноване оливо у попередньо підготовлену колбу для фільтрування на паперовому фільтрі;

– після закінчення фільтрування знову виміряли об'єм та густину олива.

Після регенерації кожену пробу досліджують щодо оптичних властивостей, кислотного числа, числа ЦНТ, густини. Таким чином заплановано отримати такі проби:

- турбінне оливо з сушеним палігорськітом;
- вакуумно-сушеним палігорськітом;
- сушеним палігорськітом із цеолітом (9 частин глини та 1 частина цеоліту).

Очищення турбінного олива проведено поетапно із поступовим додаванням адсорбенту в кількості 1% на кожній стадії, внаслідок чого одержимо такі зразки:

- турбінне оливо із сушеним палігорськітом на кожній стадії з нагріванням та без нагрівання;
- турбінне оливо з додаванням на останніх стадіях вакуумно-сушеного палігорськіту.

Обговорення результатів

Основними властивостями оливи є:

- відносна густина;
- в'язкість;
- температура застигання;
- температура спалаху.

Окрім цього, визначають вміст смолистих речовин, асфальтенів, коксівність, зольність, кислотне число.

Густина найбільш просто визначається та дає змогу в сукупності з іншими параметрами приблизно робити висновки про хімічні та фізичні властивості олива.

За стандартом користуються величиною відносної густини нафтопродукту, що дорівнює відношенню густини нафтопродукту за температури 20 °C (1 г/см³) до густини води за 4 °C (1 г/см³) [4]. Під час адсорбційного очищення олива Тп–22С було проведено вимірювання відносної густини d_4^{20} та зведено до графіка, який зображено на рис. 1.

Для спрощення зразки позначено так:

- відпрацьоване оливо – проба А;
- очищене оливо сушеним палігорськітом – проба А1;
- очищене оливо вакуумно-сушеним палігорськітом – проба А2;
- очищене оливо сушеним палігорськітом з цеолітом (9 частин глини та 1 частина цеоліту) – проба А3;
- очищене оливо постадійно з нагріванням, сушеним палігорськітом – проба А4;
- очищене оливо постадійно без нагрівання, сушеним палігорськітом – проба А5;
- очищене оливо постадійно з додаванням на останніх стадіях вакуумно-сушеного палігорськіту – проба А6.

Найкращі результати отримано під час очищення турбінного олива сушеним палігорськітом (проба А1). Густина при цьому становила 0,874 г/см³ порівняно з вихідною відпрацьованою (проба А), що становила 0,877 г/см³. Зниження густини пов'язано в першу чергу з хімічним складом, що залежить від компонентів речовини.

Найвище значення молекулярної маси мають смолисті речовини, асфальтени, кислотні та гетероорганічні сполуки, тому зниження густини свідчить про видалення саме цих речовин, що необхідно для регенерації олива.

Під час проведення аналізів щодо значення кислотного числа, виявили, що відпрацьоване оливо відповідає вимогам нормативної документації на певний вид нафтопродукту. Це можна пояснити тим, що показник не є визначальним для аналізу турбінного олива, оскільки він у процесі експлуатації не зазнав впливу трибологічної системи, що сприяв би збільшенню кислотного числа.

Густина, г/см³

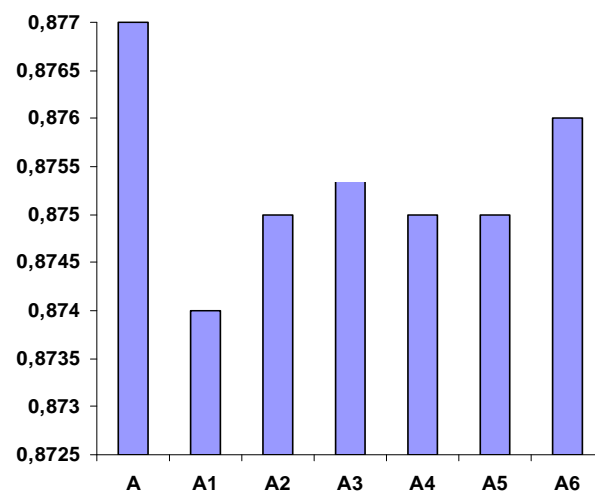


Рис. 1. Залежність густини олива від застосування адсорбенту

Вміст смолисто-асфальтенових речовин – важливий показник якості оливи. Вони концентруються у важких фракціях нафтопродукту. При нагріванні смолисті компоненти можуть закоксуватися, що негативно впливає на процес експлуатації турбінних установок [5].

Показник, який виявляє наявність у нафтопродукті смолисто-асфальтенових речовин це насамперед колір за ЦНТ та оптичні властивості оливи.

Основними представниками смолистих речовин є смоли та асфальтени, що відрізняються за зовнішнім виглядом та розчинністю.

Смола — коричнева рідина, що розчинна у всіх нафтопродуктах та не розчинна у спирті, асфальтени — темний аморфний порошок, що розчинний у бензолі та не розчинний у легкому бензині. У процесі експлуатації концентрація цих речовин збільшується, що призводить до потемніння олива та погіршення оптичних і експлуатаційних властивостей. Для оцінки кольору олива застосовують метод визначення кольору на колориметрі ЦНТ згідно з ГОСТ 20284-74. Суть методу полягає у візуальному порівнянні кольору нафтопродукту чи його розчину з кольоровими скляними світлофільтрами. Отримані дані показано на рис. 2.

Колір, од. ЦНТ

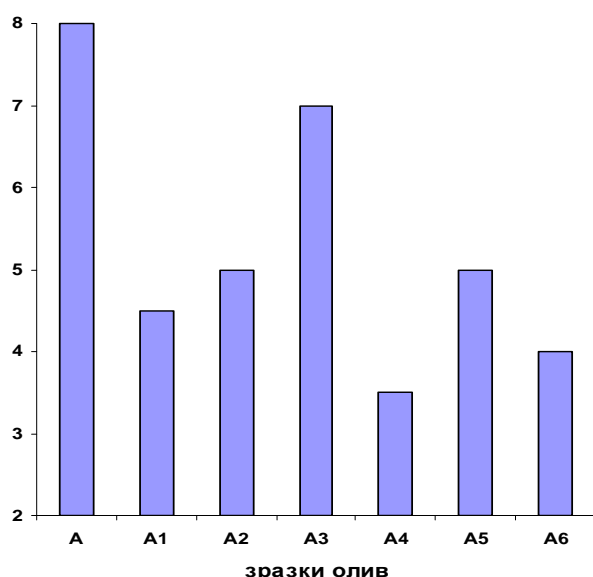


Рис. 2. Залежність кольору олива Тп-22С від застосування адсорбенту та порівняння показників з відпрацьованим оливом

Згідно з ГОСТ 20284-74, колір в одиницях ЦНТ для турбінного олива Тп-22С має бути не більше 2,5 одиниць ЦНТ. Відпрацьоване оливо має значення кольору 8,0 одиниць ЦНТ, а колір найкращого зразка (проба А4) становить 3,5 одиниць ЦНТ. Хоча одержаний результат і не відповідає нормованим вимогам, проте адсорбційне очищення є однією зі стадій регенерації олива. Тому, можливо, після кондиціонування за допомогою свіжого товарного олива та додавання присадок цей показник значно підвищиться, хоча й отриманий результат є досить суттєвим.

Оптичні властивості олива є важливою характеристикою для дослідження процесу регенерації олива. Так, ще у 1959 р. Г.Ф. Большаковим було запропоновано метод визначення вмісту смол за допомогою приладу ФЕК, що призначений для визначення кольору розчинів чи оптичної густини у видимому спектрі. Автор пов'язує оптичну густину у видимому спектрі із вмістом смол у нафтопродукті [6].

Найбільша концентрація асфальтенів спостерігається у видимому спектрі 580–630 нм [7]. За даними, знятими з одержаних зразків, можна судити про вміст смолисто-асфальтенових речовин.

Якщо розглянути запропонований діапазон видимого спектра 580–630 нм, то досить чітко видно різницю між вихідною пробєю А, що має значення мутності 1,26, та найкращим способом очищення (проба А6) значення якого становило 0,31 (рис. 3).

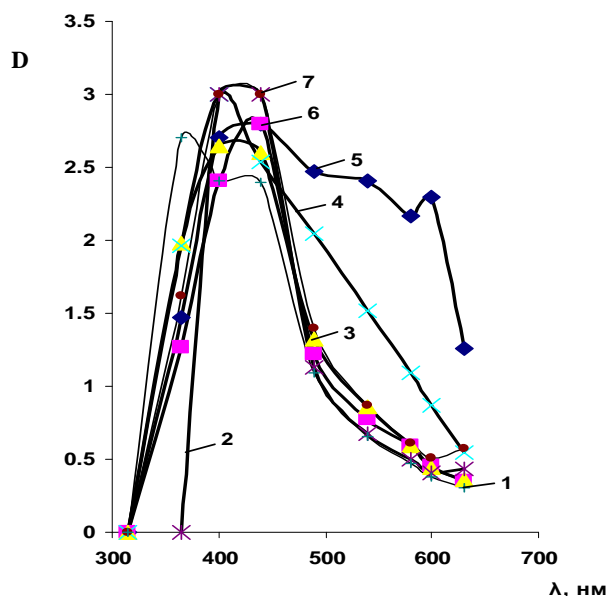


Рис. 3. Порівняння оптичних властивостей олива Тп-22С від методу проведення адсорбційного очищення:

- 1 – проба А;
- 2 – проба А1;
- 3 – проба А2;
- 4 – проба А3;
- 5 – проба А4;
- 6 – проба А5;
- 7 – проба А6

Це свідчить про вилучення смолисто-асфальтенових речовин за допомогою адсорбційного очищення.

Висновки

Адсорбційним очищенням за допомогою природного сорбенту – палігорскіту було очищено відпрацьоване турбінне оливо Тп-22С.

Найкращі результати показує метод постадійного очищення з додаванням адсорбенту в кількості 1% на кожній стадії, та на останніх – вакуумно-сушеного палігорскіту. Вакуумно-сушений палігорскіт саме на останніх стадіях доочищення проявляє активну дію, оскільки сушенням палігорскітом вже було вилучено найважчі продукти окиснення та деструкції, що утворюються в процесі експлуатації олива. За допомогою цього методу найповніше видалено смолисто-асфальтенові речовини, що являються небажаними компонентами, які різко погіршують експлуатаційні властивості олива.

Повну регенерацію олива рекомендовано проводити шляхом змішування у співвідношенні 1:1 зі свіжою товарним турбінним оливом та додаванням присадок.

Література

1. Зануда Ю.П. Проблемы рынка смазочных масел в Украине и их решение / Ю.П. Зануда // Нефть и газ. – 2003. – №6. – С. 66–73.

2. Бурлака Г. Регенерация смазочных масел в Украине: состояние и перспектива / Г. Бурлака // Нефть и газ. – 2009. – №4. – С. 50–56.

3. Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 303 с.

4. Гуреев А.А. Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 368 с.

5. Регенерация отработанных масел и их повторное использование. Обзорная информация / К.В. Рыбаков, В.П. Коваленко. – М.: Госагропром СССР; АгроНИИТЭЦИТО, 1989.

6. Большаков Г.Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов / Г.Ф. Большаков. – Л.: Недра, 1974. – 320 с.

7. Evdokimov I.N. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy / I.N. Evdokimov, N.Yu. Eliseev, B.R. Akhmetov // I. Structure of the absorbance spectrum. J. Petroleum Science and Engineering. – 2003. – № 37. – P. 135–143.

Стаття надійшла до редакції 04.12.09.

¹Е.В. Полункин, ²С.А. Зубенко, ³А.В. Корж

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ТУРБИНЫХ МАСЕЛ С ПОМОЩЬЮ ЕСТЕСТВЕННЫХ СОРБЕНТОВ – БЕНТОНИТОВИХ ГЛИН

^{1,2}Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

³Национальный авиационный университет

адсорбция, естественные сорбенты, отработанное масло, регенерация

Рассмотрена возможность использования естественного сорбента – палыгорскита для очистки отработанных масел, удаления из них продуктов их деструкции, которые образовались в процессе эксплуатации. Установлены оптимальные режимные параметры оптимизации процесса и ориентировочные входные и исходные характеристики отработанных масел для реализации процесса в лабораторных условиях.

¹Eugene V. Polunkin, ²Stepan O. Zubenko, ³Ganna V. Korzh

ADSORPTION CLEANING OF TURBINES BUTTERS BY NATURAL SORBENT – BENTONITOVIKH OF CLAYS

^{1,2}Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine

³National Aviation University

adsorption, natural sorbent, regeneration, worked butter

As a result of growing tendency of an increasing volume of lubricating materials large attention is spared in the entire industrially developed countries to the problem of proceeding in quality and utilization of exhaust oil products. A natural sorbing agent palygorskite is considered as a basic reagent for cleaning of exhaust turbine oils. The stage of the adsorption cleaning is obligatory for the regeneration of all types of exhaust oils. By means of application of palygorskite resinous-asphaltene matters are remote that is undesirable components which worsen operating properties of butters sharply.