

Каменчук Яна Александровна

ОТРАБОТАННЫЕ НЕФТЯНЫЕ МАСЛА И ИХ РЕГЕНЕРАЦИЯ
(на примере трансформаторных и промышленных масел)

Специальность: 02.00.13 – нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск -2007

Диссертационная работа выполнена в лаборатории реологии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Писарева Светлана Ивановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

кандидат химических наук
Сизова Наталья Витальевна

Ведущая организация: Российский государственный университет нефти и газа
им. А.М. Губкина

Защита диссертации состоится “31” января 2007 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, проспект Академический, 3.

Fax: (3822)491457

E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИХН СО РАН

Автореферат разослан “ 1 ” декабря 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

Сагаченко Т.А

Актуальность работы. Нефтяные масла находят широкое и разнообразное применение при эксплуатации современной техники. Каждый год увеличиваются объемы потребления смазочных материалов и, как следствие, объемы отработанных масел. Отработанные нефтепродукты токсичны, имеют невысокую степень биоразлагаемости (10-30%) и являются опасными отходами, которые подлежат обязательному сбору и утилизации, а в отдельных случаях – уничтожению. Однако законодательство в России по этому вопросу до сих пор отсутствует. 26-77% всех отработанных масел нелегально сбрасывается на почву и в водоемы; 40-48% - собирается, но из собранных отработанных масел только 14 – 15% идет на очистку, а остальные 26-33% используются как топливо или сжигаются. На современном этапе развития российской промышленности важным и актуальным является вопрос вовлечения в производство вторичного сырья, а именно: отработанных масел, которые представляют собой сырьевую базу для получения ценных нефтепродуктов при надлежащей переработке. Наиболее эффективным способом утилизации является регенерация отработанных масел, с целью полного восстановления их первоначальных свойств. Не менее важной задачей является вовлечение новых материалов для решения экологических и ресурсосберегающих проблем.

Диссертационная работа выполнена по проекту «Научные основы получения и применения новых материалов для решения экологических и ресурсосберегающих проблем нефтегазового комплекса» (№ ГР 0120.0 404460), утвержденного в рамках научного направления СО РАН 17. «Физико-химические основы технологий добычи и глубокой экологически безопасной переработки ископаемого, возобновляемого и техногенного сырья Сибири. Энерго- и ресурсосберегающие технологии. Химия и физикохимия природных объектов»

Цель данной работы заключалась в исследовании отработанных трансформаторных, промышленных масел и разработке способа их регенерации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- провести дифференцированную количественную оценку содержания антиокислительной присадки (ионол) и степени образования новых ингибиторов окисления в маслах;
- исследовать изменение содержания парамагнитных центров (ПМЦ), т.е. молекул, имеющих один или несколько неспаренных электронов, в процессе деградации нефтяных масел; изучить влияние температуры и концентраций додекана на содержание ПМЦ и образование осадка в маслах;
- исследовать влияние хлорного железа на разрушение коллоидных структур и образование осадка в маслах; разработать способ очистки отработанных масел с применением хлорного железа и адсорбента (осадка водоочистки);
- изучить влияние термической обработки на состав и структуру минерального осадка очистки артезианской воды от железа; исследовать его сорбционные свойства в процессах очистки масел;
- исследовать состав, свойства отработанных и регенерированных масел комплексом современных физико-химических методов.

Научная новизна: Комплексом современных физико-химических методов установлено, что процесс деградации минеральных масел сопровождается образованием свободных радикалов, новых ингибиторов окисления и конденсированных ароматических структур.

- Впервые показано, что в отработанных минеральных маслах взаимодействие парамагнитного центра с диамагнитными молекулами приводит к формированию коллоидных структур, накоплению осадка и ухудшению эксплуатационных свойств масел.

- Установлено, что процесс регенерации масла хлорным железом основан на разрушении коллоидных структур, удалении парамагнитных центров в осадок и образовании растворимых комплексов.

- Впервые предложено для регенерации отработанных масел использовать минеральный осадок очистки артезианской воды от железа. Изучено влияние термической обработки на состав, структуру и сорбционные свойства минерального осадка. Установлено, что осадок преимущественно представлен аморфной формой оксигидроксида железа $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Температурная обработка свыше $500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию кристаллической структуры оксида железа, составу $\text{FeOOH}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, снижению удельной поверхности, иницирующей активности и сорбционной способности.

- Определен оптимальный температурный режим для получения сорбента очистки масел: $220\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$.

Практическая значимость: Разработан способ регенерации отработанных масел, заключающийся в разрушении коллоидных структур хлорным железом и фильтрации масла через сорбент (минеральный осадок очистки воды), активированный при $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Комплексом современных физико-химических и стандартных методов показано, что очищенные масла соответствуют требованиям качества регенерированных масел и пригодны для повторного использования (протоколы лабораторных испытаний ОАО “ТОМСКЭНЕРГО” ЦЭС и ОАО “Ролтом” г. Томск).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- Результаты количественного определения ингибиторов окисления и ПМЦ в эксплуатационных маслах; состав, свойства отработанных и регенерированных нефтяных масел.

- Новый адсорбент для регенерации нефтяных масел – минеральный осадок очистки артезианской воды от железа; его состав, структура и свойства.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались на 5-ой Международной конференции “Химия нефти и газа” (Томск, 2003 г.); на Международной научно-практической конференции “Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов” (Москва, 2003 г.); на 1-ой Всероссийской конференции “Химия для автомобильного транспорта” (Новосибирск, 2004 г.); на Всероссийской научно-практической конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии” (Томск, 2004 г.), на 3-ей Всероссийской конференции молодых ученых “Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии” (Томск, 2006 г.), на 6-ой Международной конференции “Химия нефти и газа” (Томск, 2006 г.)

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных работ: 3 статьи, 1 патент, материалы 6 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 166 наименований. Работа изложена на 131 странице, содержит 17 таблиц и 33 рисунка.

Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук, профессору Унгеру Феликсу Гергардовичу за помощь и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, научная новизна и практическая ценность, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

В первой главе дан анализ химического состава масел и его влияние на эксплуатационные свойства. На примере трансформаторных и промышленных масел рассматривается природа старения нефтяных масел и осадкообразования, а также существующие методы очистки отработанных минеральных масел и их классификация; отмечаются достоинства и недостатки каждого из методов. В настоящее время механизм процессов старения и очистки минеральных масел в основном объясняется с точки зрения электролитической диссоциации молекул на ионы и их зарядовых взаимодействий. Приводится анализ современных представлений образования и поведения в нефтяных

дисперсных системах коллоидных структур, состоящих из парамагнитных и диамагнитных молекул.

Во второй главе дана характеристика объектов и методов исследования. Были использованы два вида нефтяных масел: трансформаторное масло Ангрол ГК (класс - 2А, ТУ 38.1011025-85) – высокоочищенное дистиллятное масло, содержащее 0,29%мас. антиокислительной присадки ионол, и промышленное масло И-20А – смесь высокоочищенных дистиллятных и остаточных масел селективной очистки без присадок (таблицы 1, 2). В качестве комплексообразователя для очистки отработанных масел использовали безводный хлорид железа (III) (ТУ 6-01-1281-83). $FeCl_3$ – это парамагнитные, гигроскопичные, гексагональные, темно-красные с зеленоватым оттенком кристаллы: $t_{пл}=308^{\circ}C$, $t_{кип}=317^{\circ}C$, $\rho= 2,898 \text{ г/см}^3$. В качестве сорбентов использовали минеральный осадок очистки артезианской воды г. Томска, силикагель и окись алюминия.

Экстракционно-хроматографическим способом определяли содержание асфальтенов, бензольных и спирто-бензольных смол. Состав и свойства трансформаторных и промышленных масел исследовали современными физико-химическими и химическими методами. Это – ИК-, ЭПР-, ЯМР- и лазерная корреляционная спектроскопии, кинетический метод анализа антиоксидантов на основе модельной реакции инициированного окисления кумола и элементный анализ.

Эксплуатационные характеристики масел оценивали стандартными методами: ГОСТ 5985-79 – Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа; ГОСТ 11362-96 (ИСО 6619-88) – Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования; ГОСТ 6307-52 – Водорастворимые кислоты и щелочи (реакция водной вытяжки масла); ГОСТ 6581-75 - Материалы электроизоляционные жидкие. Методы электрических испытаний.

Третья глава посвящена изучению содержания ингибиторов окисления, парамагнитных центров и осадкообразования в процессах старения нефтяных масел. Показано, что в товарном трансформаторном масле (ТМ) отсутствуют ПМЦ и содержится только антиокислительная присадка ионол и ее количество, определенное кинетическим методом анализа антиоксидантов и методом ИК-спектроскопии, совпадает (таблица 3). В отработанных ТМ (пробы 1,2 таблица 1), кроме ионола присутствуют новые ингибиторы окисления, причем с увеличением степени деградации масла (о чем свидетельствуют величины тангенса угла диэлектрических потерь) содержание ингибиторов окисления и ПМЦ увеличивается, а в ТМ (проба 3) содержатся только новые ингибиторы окисления. Проба 3 характеризуется максимальным количеством ПМЦ и повышенным значением $tg \delta$. Процесс деградации масла сопровождается расходом антиокислительной присадки, образованием новых ингибиторов окисления (ароматических соединений с функциональной группой, имеющей подвижный атом водорода), ростом содержания ПМЦ, ростом $tg \delta$, что свидетельствует об ухудшении электроизоляционных свойств масла. Причиной этого является протекание радикально-цепного процесса окисления в маслах, приводящего к образованию пероксидов, низкомолекулярных и высокомолекулярных кислот, фенолов, спиртов, альдегидов, конденсированных ароматических углеводородов и асфальтено-смолистых веществ.

Известно, что кислоты, пероксиды, альдегиды, спирты и фенолы, содержащиеся в масле в концентрации не выше предельной (0,5 %мас.), не влияют на значение $tg \delta$. Основной причиной проводимости масла и повышения $tg \delta$ являются вещества, находящиеся в нем в коллоидном состоянии. Из результатов, представленных в таблице 1, следует, что при равных значениях кислотного числа (0,04 мгКОН/г) для ТМ пробы 1 и 2 значения $tg \delta$ отличаются в 4 раза, а содержание ПМЦ - на два порядка.

Таблица 1 - Характеристика трансформаторных масел

Образец	*tg δ (90 °С), %	Напряжение пробоя, кВ	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание ПМЦ, спин/см ³	Элементный состав, %мас.					Цвет
					С	Н	N	S	O	
Товарное масло	0,10	-	0,01	-	85,7	14,1	0,1	следы	0,1	Светло- желтый
Отработанные масла										
Проба 1	3,16	64	0,04	4,1·10 ¹⁶	86,1	12,2	0,2	0,1	1,4	Темно- красный
Проба 2	14,13	63	0,04	1,8·10 ¹⁸	86,3	11,1	0,4	0,1	2,1	Темно- красный
Проба 3	19,05	21	0,09	3,8·10 ¹⁸	86,5	10,7	0,4	0,1	2,3	Коричневый

tg δ – тангенс угла диэлектрических потерь

Таблица 2 – Характеристика промышленных масел марки И-20А

Образец	Вязкость ν (40 ⁰ С), мм ² /с	Элементный состав, %мас.					Кислотное число, мг КОН/г	Тем-ра заст., °С	Содержание ПМЦ, спин/см ³	Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	Цвет
		С	Н	N	S	O					
Базовое масло	31,7	84,2	15,4	0,1	0,2	0,1	0,005	- 15	-	877	Светло- желтый
Отработанное масло	39,2	85,7	11,0	0,3	0,4	2,6	0,40	- 12	3,1·10 ¹⁹	915	Темно- коричне- вый

Таблица 3 – Определение содержания ионола и новообразованных ингибиторов окисления в трансформаторных и промышленных маслах

Образец	Кинетический метод						ИК-спектроскопия		***Сх %мас.
	Содержание ингибиторов окисления С 10 ⁻² , моль/кг			Реакционная активность к ₇ 10 ⁴ , л/моль с		*С, %мас.	D	**Си, %мас.	
	С _{Общ.}	С ₁	С ₂	к ₇₋₁	к ₇₋₂				
Трансформаторное масло									
Товарное	2,6	2,6	-	2,2	-	0,29	0,1202	0,29	-
Отработанное (проба 1)	2,8	1,3	1,5	2,5	1,2	0,31	0,0513	0,11	0,20
Отработанное (проба 2)	3,1	0,4	2,7	1,9	0,9	0,34	0,0321	0,06	0,28
Отработанное (проба 3)	3,7	2,3	1,4	3,0	0,8	0,40	-	-	0,40
Промышленное масло									
Товарное	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Отработанное	3,4	0,7	2,7	0,7	0,2	0,37	-	-	0,37
Ионол		908,0		2,2					

*С – суммарное содержание ингибиторов окисления

**Си – содержание ионола

***Сх – содержание новообразованных ингибиторов окисления

Для пробы 3 при повышении кислотного числа в 2 раза (0,09 мгКОН/г) наблюдается уже незначительное повышение значения $\text{tg } \delta$ (на 30%) и увеличение содержание ПМЦ в 2 раза относительно пробы 2.

Высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь, определенные в пробах 2 и 3, обусловлены образованием свободных радикалов (ПМЦ), способствующих формированию коллоидных структур в маслах, что, в конечном итоге, приводит к накоплению осадка.

Методом фотонной лазерной корреляционной спектроскопии проводили исследование распределения по размерам коллоидных структур в трансформаторных маслах.

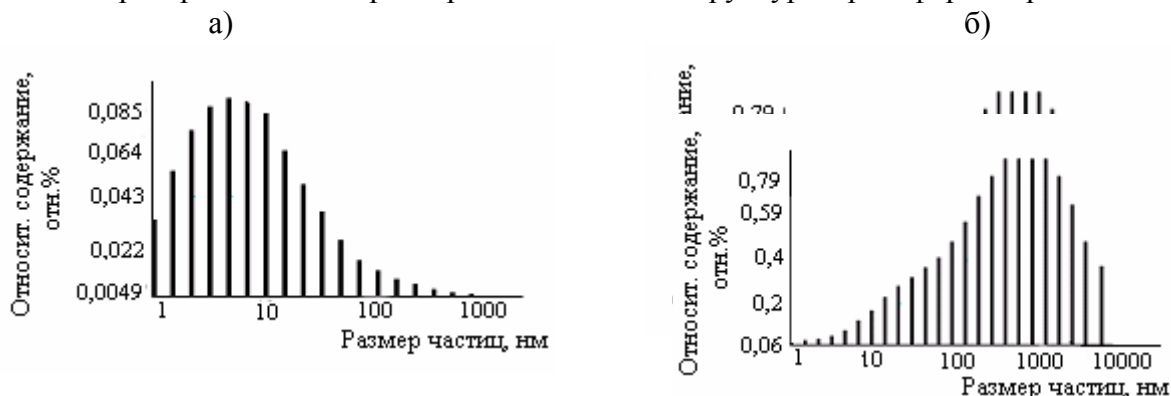


Рисунок 1 – Распределение коллоидных частиц по размерам в трансформаторном масле: а) базовое, б) отработанное (проба 3)

Изменение размеров частиц оказывает существенное влияние на физико-химические свойства масел, что, в результате, сказывается на их качестве. В базовом ТМ молекулы уже находятся в ассоциированном состоянии (рисунок 1, а). Однако, чем больше относительная интенсивность светорассеяния от частиц определенного размера, тем выше их концентрация. В процессе деградации ТМ происходит укрупнение коллоидных частиц за счет образования парамагнитных центров, вокруг которых сосредотачиваются молекулы с меньшими энергиями взаимодействия (рисунок 1, б). Согласно существующей классификации, коллоидные частицы в отработавшем ТМ могут быть отнесены как к микрогетерогенным, так и грубодисперсным системам.

В процессе эксплуатации ИМ под влиянием внешних факторов (кислород, температура и т.д.) происходит глубокое изменение химического состава, приводящее к накоплению асфальтено-смолистых веществ, которые являются новообразованными ингибиторами окисления и соединениями, обладающими парамагнитными свойствами. Процесс деградации ИМ сопровождается изменением вязкости, кислотного числа, увеличением содержания ПМЦ (таблицы 2, 3).

Методом ЯМР ^1H – спектроскопии установлено, что с увеличением степени деградации масел содержание ароматических протонов увеличивается за счет образования высококонденсированных ароматических углеводородов (На: 0,2% в товарном ТМ и 4,4% в ТМ (проба3)).

В отработанных маслах за счет образования полициклических ароматических углеводородов и увеличения количества гетероэлементов, особенно кислорода и азота в трансформаторных маслах, и серы, азота и кислорода в промышленном масле, наблюдается изменение водородной недостаточности. Эти новообразованные соединения в отработанных маслах являются концентратом асфальтено-смолистых веществ (таблицы 1,2).

Обнаруженные и идентифицированные по ИК-спектрам характеристические полосы поглощения в отработанных маслах (1710 и 1600 cm^{-1}) свидетельствуют о том, что в процессе их эксплуатации образуются окисленные соединения (кислоты, альдегиды, кетоны и т.д.) и увеличивается содержание полициклических ароматических структур (рисунки 2, 3).

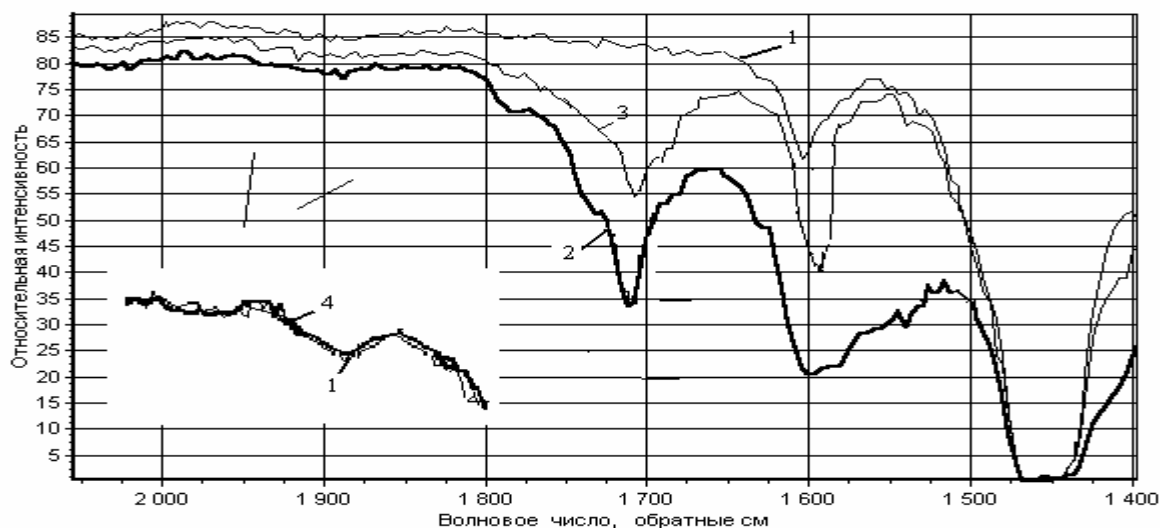


Рисунок 2 - ИК-спектры ТМ (1 - базовое, 2 – отработанное, 3 - масло после 1-ой стадии очистки, 4 – очищенное)

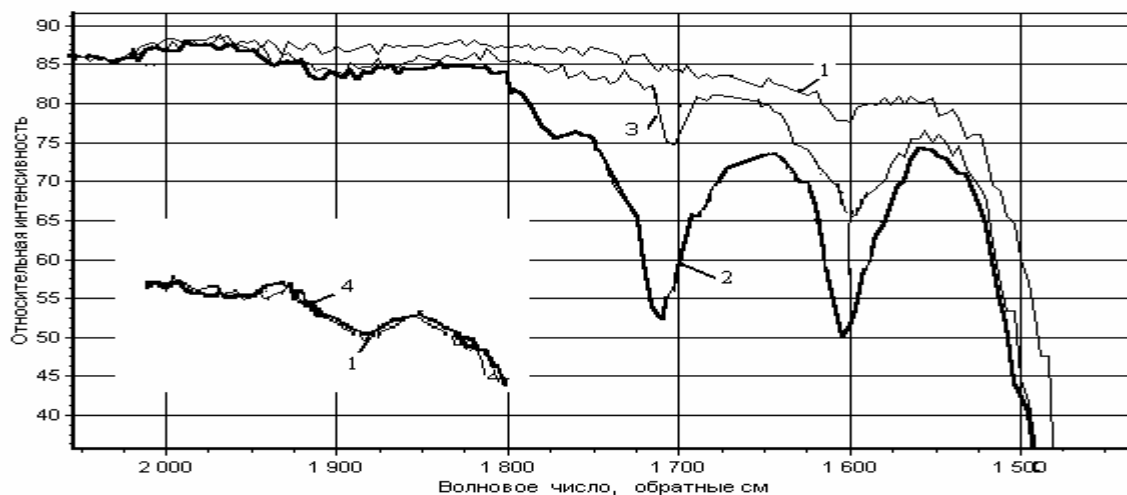


Рисунок 3 – ИК-спектры ИМ (1- базовое, 2 – отработанное, 3 - масло после 1-ой стадии очистки, 4 – очищенное)

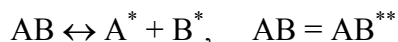
В ТМ (проба 3) содержатся асфальтены (0,5% мас.), нейтральные и кислые смолы (13,5% мас.), являющиеся потенциальным источником радикалов, и, как следствие, обладающие ингибирующими окисление свойствами (таблица 4).

Таблица 4 – Групповой состав трансформаторных масел

Масло	Содержание, %мас.			
	Асфальтены	Углеводороды	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы
Товарное	-	99,1	0,9	-
Отработанное	0,5	86,2	7,5	5,8
Рафинат	-	95,1	3,4	1,5
Осадок	38,5	7,5	22,1	31,9
Очищенное	-	99,2	0,8	-

Таким образом, основной причиной снижения эксплуатационных свойств масел является образование свободных радикалов, способствующих формированию коллоидных структур, что, в конечном итоге, приводит к накоплению осадка. Поскольку частицы, вызывающие загрязнения минеральных масел, являются парамагнитными, рассмотрим подробнее механизм образования и трансформации надмолекулярных структур при воздействии на систему температуры и растворителя.

Влияние температуры: Для промотирования гомолитических процессов масло нагревали при температурах: 60 °С, 100 °С, 200 °С, что вызывало смещение равновесия гомолитических реакций вправо и увеличение количества возникающих в системе радикалов:



Осадок получали фильтрованием горячего масла ($t_{\text{нагрева}}$: 60, 100, 200 °С) через фильтры Шотта (размер пор 160 мкм). Осадки и отфильтрованное масло исследовали методом ЭПР - спектроскопии.

С целью выявления зависимости образования осадка от времени масло нагревали в течение 1, 3, 5, 7, 22 часов при 200 °С. Результаты количественного определения осадка свидетельствуют о том, что масса осадка не зависит от времени нагрева, этим и определено время нагрева 1 час для последующих экспериментов (таблица 5).

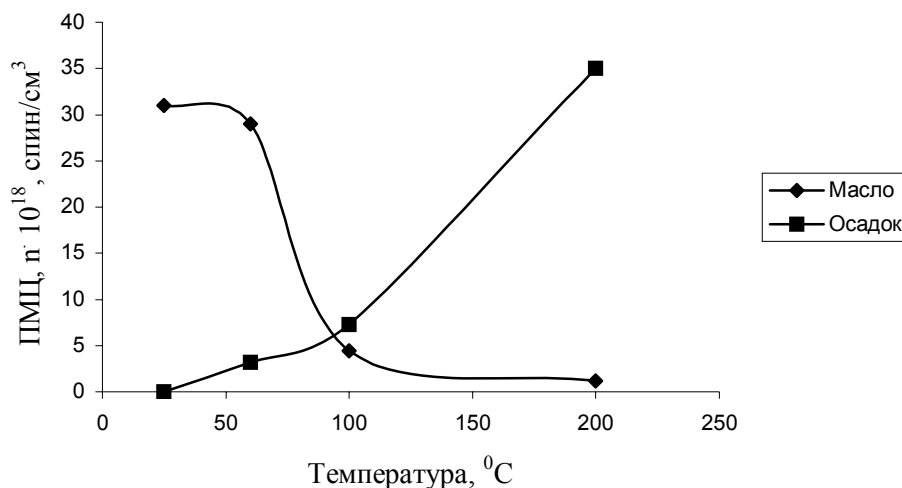


Рисунок 4 – Температурные зависимости содержания ПМЦ в осадке и масле

Нагрев до 200 °С приводит к существенному снижению содержания ПМЦ в отфильтрованном масле, по сравнению с отработавшим маслом ($3,1 \cdot 10^{19}$ спин/см³), а осадок, соответственно, обогащается парамагнетиками (рисунок 4).

Влияние растворителя. В качестве растворителя класса насыщенных углеводородов использовали додекан ($t_{\text{кип}} = 213^{\circ}\text{C}$). Выбор этого углеводорода обусловлен необходимостью нагрева масла до температуры 200 °С. Разбавление масла растворителем проводили в соотношениях: 1:0,5, 1:1, 1:10, 1:20, 1:30. Рассмотрение влияния разбавления на выход осадка привело к выводу, что разбавление 1:20 и 1:30 дает такую же массу осадка, что и разбавление 1:10 (таблица 5).

Повышение температуры и величины разбавления приводит к увеличению концентрации парамагнетиков в осадке. Соответственно, содержание парамагнитных центров в маслах уменьшается (рисунок 5).

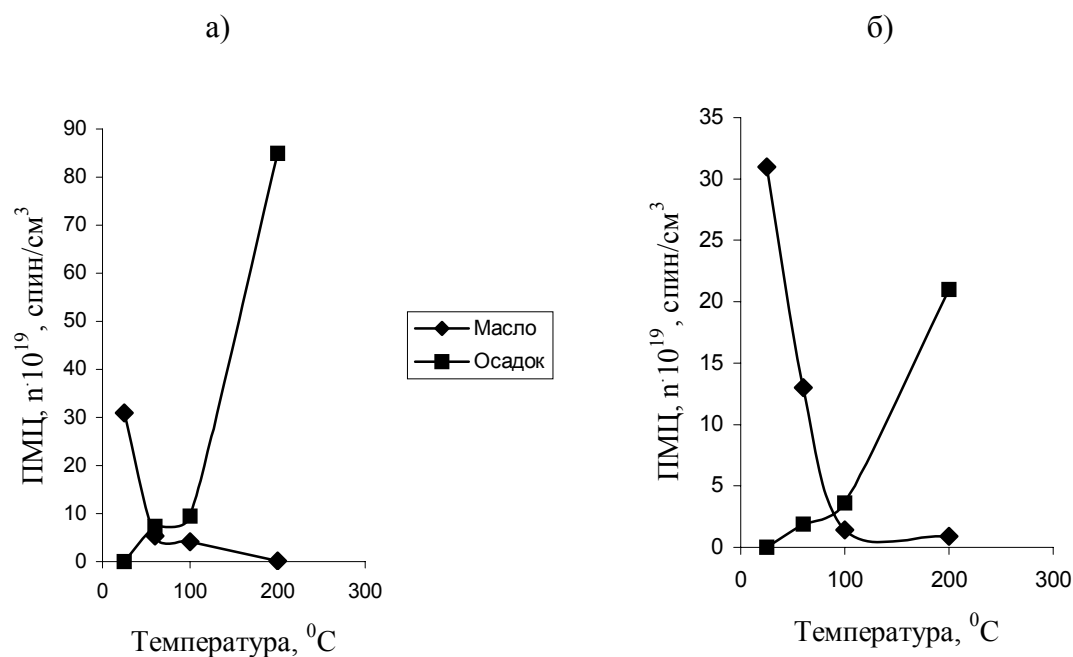


Рисунок 5 - Изменения содержания ПМЦ в осадке и масле от температуры и степени разбавления: а) 1:0.5, б) 1:1

Таблица 5 – Влияние времени нагрева (при 200 °С) и растворителя (додекана) на выход осадка в индустриальном масле

Условия эксперимента	Масса осадка, мг/100 г масла
Соотношение масло: растворитель	
1:10 (1 ч)	53,8
1:20 (1 ч)	54,2
1:30 (1 ч)	54,2
Время нагрева без додекана	
1 ч	33,8
3 ч	34,2
5 ч	34,4
7 ч	34,2
22 ч	34,4

Таким образом, выпадение осадка под воздействием внешних факторов: температуры и растворителя, обусловлено образованием ПМЦ в процессе эксплуатации масла, что и приводит к старению масел. Их полное удаление способствует восстановлению свойств отработанного масла до уровня базового.

Влияние химического реагента. Несмотря на широкое использование различных растворителей в процессах получения и очистки минеральных масел, применение химических реагентов, таких как серная кислота, до сих пор не утратило своего значения. Эффективность кислотной очистки определяется количеством и концентрацией кислоты, а также временем контактирования кислоты с маслом. Глубина очистки, главным образом, зависит от удельного расхода кислоты: при недостаточном ее количестве в

масле остаются загрязняющие вещества, а при избытке кислоты из масла удаляются вещества, повышающие его химическую стабильность. Разработанный и запатентованный нами метод очистки лишен вышеперечисленных недостатков и имеет ряд преимуществ: сокращение расхода серной кислоты, контакт между реагентом (серная кислота) и маслом происходит в объеме системы на поверхности носителя (Пат. № 2242504). Отличительным признаком способа являлась предварительная обработка носителя (силикагель или смесь силикагеля и песка) концентрированной серной кислотой, которая может быть заменена менее опасным для работы веществом.

Исходя из теоретических предпосылок пара- и диамагнитные молекулы, являющиеся причиной образования осадков в маслах, должны вступать во взаимодействие с высокоспиновыми молекулами (т.е. молекулами, содержащими несколько неспаренных электронов) и образовывать с ними некоординационные комплексы (кластеры). Соли трехвалентного железа обладают высокоспиновыми свойствами из-за содержания во внутренней оболочке пяти неспаренных электронов.

В работе использовали насыщенный раствор хлорного железа в этиловом спирте.

Известно, что хлорное железо образует кристаллогидраты, например, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Поэтому, определение молярной концентрации хлорного железа в насыщенном спиртовом растворе осуществляли комплексонометрическим методом (ГОСТ 10398-76) с применением 10% раствора сульфосалициловой кислоты и 0,05 М раствора ди- Na -ЭДТА. Содержание хлорного железа в анализируемом спиртовом растворе составило: $C = 2,56$ моль/л. Обработку масла осуществляли введением в объем насыщенного спиртового раствора хлорного железа в молярных концентрациях: 0,03, 0,05, 0,07, 0,10, 0,13, 0,16, 0,19 моль/л при интенсивном перемешивании. Через сутки наблюдали выпадение осадка. Введение спиртового раствора хлорного железа изменяет фазовую структуру отработанного масла в связи с пересольватацией пара- и диамагнитных молекул, в результате чего, свободные радикалы захватываются в кластеры. Масло отделяли от осадка методом декантации. Осадок и фильтрат исследовали методами ИК-, ЯМР ^1H - спектроскопии, определяли элементный состав и содержание ингибиторов окисления.

В качестве критериев для оценки влияния хлорного железа на ТМ были использованы: масса осадка, $\text{tg } \delta$, содержание водорастворимых кислот, содержание ингибиторов окисления и скорость окисления кумола как в присутствии рафинатов, так и самого хлорного железа (таблица 6).

Таблица 6 - Влияние количества хлорного железа на осадкообразование и характеристики ТМ

Объект	C_{FeCl_3} , моль/л	Осадок, %мас.	Рафинат			
			$\text{tg } \delta$ при 90°C , %	Содержание водорастворимых кислот, мг КОН/г	$C \cdot 10^{-2}$ моль/кг	dv/dt , мкл/мин
Проба 1	0	-	3,16	0,013	2,8	110
	0,03	1,4	6,12	0,020	2,3	99
	0,05	1,9	13,43	0,029	1,9	94
	0,07	2,0	40,51	0,047	1,8	83
	0,10	1,9	50,24	0,082	1,9	76
	0,13	2,0	67,13	0,112	2,0	71
Проба 2	0	-	14,13	0,016	3,1	100
	0,03	2,3	19,62	0,023	2,8	97
	0,05	2,7	25,91	0,031	2,4	92
	0,07	3,3	31,25	0,038	2,1	89
	0,10	3,3	56,82	0,091	2,2	74
	0,13	3,4	78,34	0,204	2,1	65
Проба 3	0	-	19,05	0,018	3,7	95
	0,03	2,9	27,82	0,028	3,6	91
	0,05	3,4	33,46	0,041	3,6	87
	0,07	3,9	43,52	0,098	3,5	80
	0,10	4,4	48,23	0,127	3,3	76
	0,13	4,4	90,44	0,282	3,4	62

Увеличение количества добавляемого FeCl_3 в трансформаторные масла приводит к повышению тангенса угла диэлектрических потерь, содержанию водорастворимых кислот и массы осадка. Повышение $\text{tg}\delta$ связано с присутствием в объеме масла растворимых комплексов хлорного железа и избытка хлорного железа. Наличие в масле растворимых комплексов хлорного железа подтверждается также данными кинетического метода. Увеличение количества добавляемого хлорного железа в масло приводит к уменьшению содержания соединений, обладающих антиоксидантными свойствами по сравнению с отработанными маслами, вследствие того, что большая часть асфальто-смолистых соединений была высажена в осадок. Об избытке в фильтрате FeCl_3 свидетельствуют заниженные скорости окисления кумола. Скорость инициированного окисления кумола составляет 120 мкл/мин, а в присутствии FeCl_3 ($m = 0,5$ мг) равна 54 мкл/мин.

Количество добавляемого FeCl_3 в отработанные трансформаторные масла (таблица 6) зависит от степени загрязнения нефтяных масел. Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация FeCl_3 составляет для ТМ (проба 1) - 0,03-0,05, для ТМ (проба 2) и ТМ (проба 3) соответственно: 0,05-0,07 и 0,07-0,10 моль/л, т.е. дальнейшее повышение количества хлорного железа не приводит к увеличению массы осадка и содержанию ингибиторов окисления.

Наличие в масле растворимых комплексов хлорного железа, имеющих коллоидную структуру, подтверждается данными фотонной корреляционной спектроскопии (рисунок 6). При введении в отработанное масло хлорного железа происходит разрушение коллоидных структур. Размеры частиц становятся значительно меньше (10 нм) по сравнению с размерами частиц (1000 нм) в отработанном ТМ (рисунок 1, б). Если плотность образовавшегося кластера сравнима с плотностью масла, то именно такие комплексы остаются в масле в растворимом состоянии, если же плотность кластера больше плотности масла, то он выпадает в осадок.

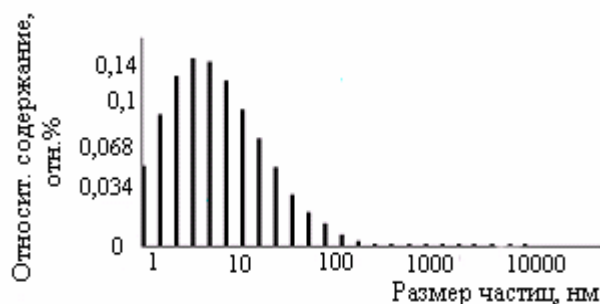


Рисунок 6 - Распределение по размерам коллоидных частиц в ТМ после 1-ой стадии очистки (FeCl_3)

Данные по экстракционно-хроматографическому разделению ТМ после 1-ой стадии очистки представлены в таблице 4. При использовании хлорного железа происходит высаживание большей части нейтральных и кислых смол (4,9 % мас.), а оставшаяся часть образует растворимые комплексы для удаления которых необходимы специальные приемы.

Влияние количества добавляемого хлорного железа в промышленное масло на массу осадка, содержание ингибиторов окисления в рафинате и скорость окисления представлено в таблице 7.

Для ИМ наблюдается та же тенденция к увеличению массы осадка с повышением количества добавляемого FeCl_3 . С уменьшением содержания ингибиторов окисления наблюдается снижение скорости окисления кумола, связанное с избытком хлорного железа в масле.

Таблица 7 - Влияние концентраций хлорного железа на осадкообразование в ИМ

C _{FeCl3} , моль/л	Осадок, %мас.	Фильтрат	
		C · 10 ⁻² моль/кг	dv/dt, мкл/мин
0	-	3,4	102
0,03	1,9	2,8	98
0,05	2,4	2,4	95
0,07	2,7	1,9	93
0,10	4,1	1,3	86
0,13	4,4	1,2	84
0,16	4,4	1,3	67
0,19	4,5	1,3	61

Таким образом, добавление насыщенного спиртового раствора хлорного железа в масла варьируется в зависимости от степени загрязнения в пределах от 0,03 – 0,10 моль/л для ТМ и 0,10 – 0,13 моль/л для ИМ.

Полученные осадки растворяли в хлороформе, отмывали от хлорного железа водой, сушили и исследовали приведенными выше методами.

На рисунке 7 представлены кинетическая кривая окисления кумола (а) и ее полулогарифмическая анаморфоза (б) в присутствии осадка, выделенного из отработанного ТМ (проба 3). На кинетической кривой присутствует ярко выраженный период индукции, свидетельствующий о том, что осадок представлен концентратом асфальто-смолистых компонентов, обладающих антиоксидантными свойствами. Полулогарифмическая анаморфоза состоит из двух участков, что свидетельствует о присутствии двух типов ингибиторов окисления.

а)

б)

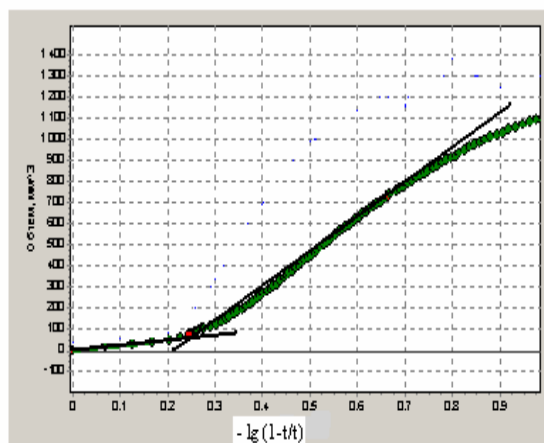
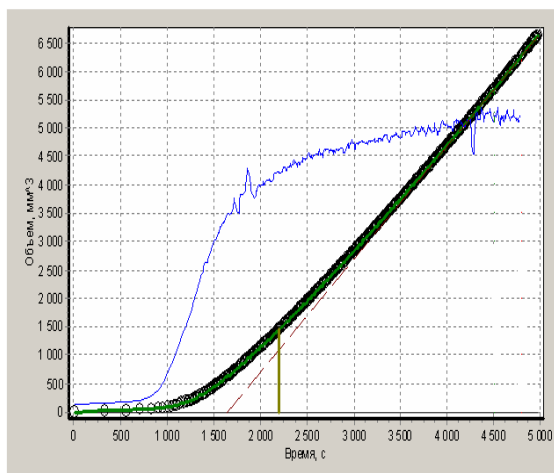


Рисунок 7 - Кинетическая кривая поглощения кислорода кумолом (а) и полулогарифмическая анаморфоза (б) осадка отработанного трансформаторного масла (проба 3).

В таблице 8 приведены результаты ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Измеренное содержание ароматических протонов, по данным ЯМР-спектроскопии, в осадках больше, чем в отработанных маслах, что обусловлено присутствием в них высококонденсированных ароматических структур. Об этом же свидетельствует фактор ароматичности (данные ЯМР ¹³C-спектроскопии) и водородная недостаточность, по данным

элементного анализа. Осадок характеризуется высоким содержанием гетероэлементов, особенно серо - и кислородсодержащих соединений.

Таблица 8 - Структурно-групповые и элементные характеристики трансформаторных, промышленных масел и их осадков

Масло	ЯМР-спектроскопия					Элементный анализ				
	H _a , %	H _α , %	H _β , %	H _γ , %	f _a	C	H	N	S	O
Трансформаторное масло										
Отработанное	4,4	8,3	58,7	28,6	0,14	86,5	10,7	0,4	0,1	2,3
Осадок	6,8	14,1	51,0	28,1	0,40	82,0	8,8	0,5	2,7	6,0
Промышленное масло										
Отработанное	2,5	7,7	61,4	28,4	0,18	85,7	11,0	0,3	0,4	2,6
Осадок	5,8	10,7	53,4	30,1	0,34	81,1	10,1	0,5	2,8	5,5

По данным ИК-спектроскопии, в выделенных осадках наблюдаются уширенные полосы поглощения, по сравнению с отработанными маслами в областях 1710 см^{-1} , 1600 см^{-1} , принадлежащие, соответственно, окисленным соединениям (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и т.д.) и высококонденсированным ароматическим ядрам (рисунок 8). Это еще раз подтверждает, что хлорным железом были высажены концентраты асфальто-смолистых соединений.

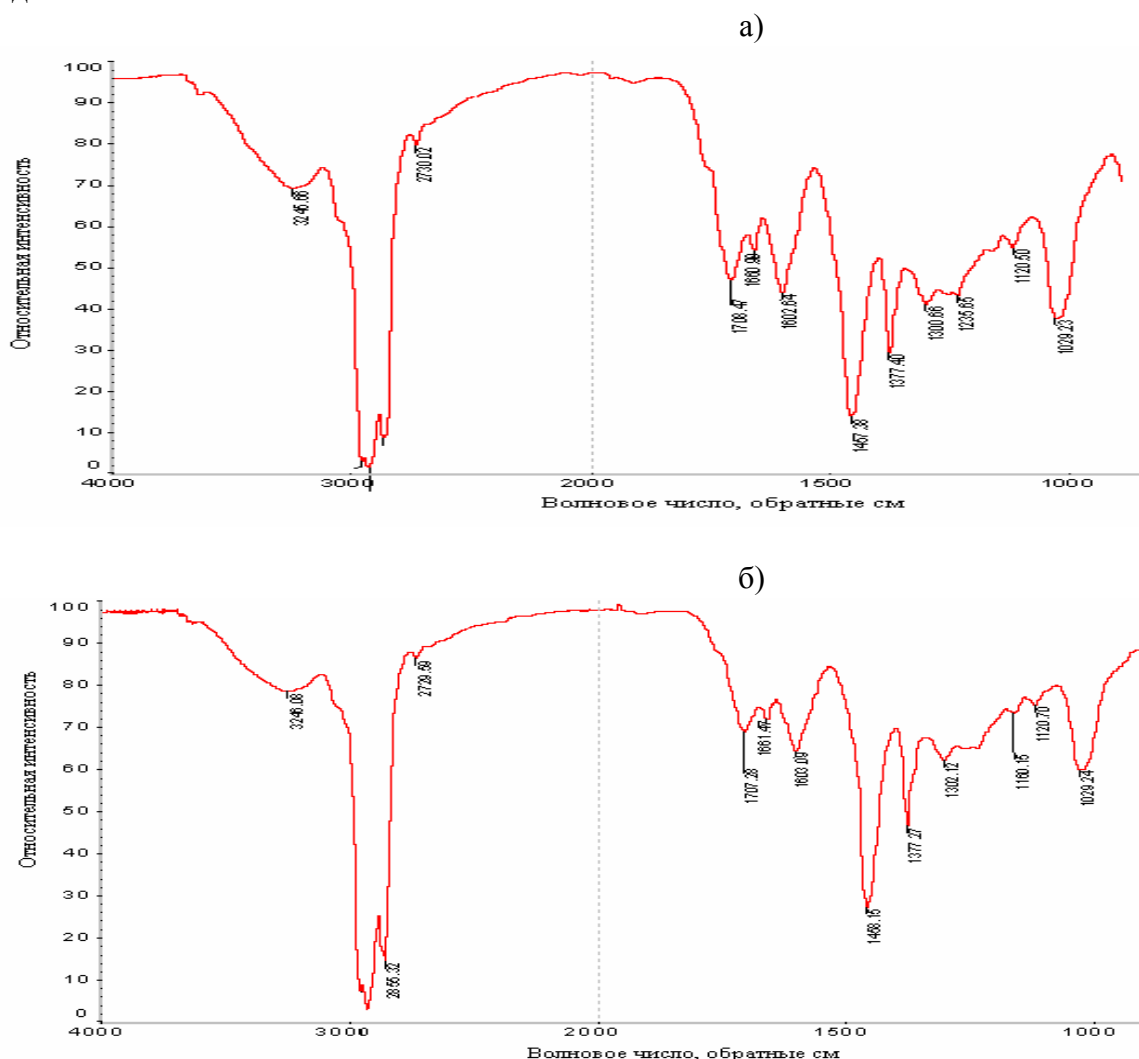


Рисунок 8 – ИК – спектры осадков выделенных из: а) ТМ, б) ИМ

Таким образом, при использовании хлорного железа происходит удаление в осадок, большей части нерастворимых парамагнитных комплексов в виде производных азота, кислорода и серы с примесью ароматических углеводородов. Часть $FeCl_3$ связывается в растворимые в масле комплексы, о чем свидетельствуют высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь и содержание ингибиторов окисления.

Четвертая глава посвящена исследованию состава, структуры и свойств минерального осадка очистки артезианской воды от железа.

В качестве объекта исследования взят минеральный осадок из отстойника водозабора Томского Академгородка. Осадок водоочистки (ОВО) во влажном состоянии имеет сметанообразную консистенцию светло-коричневого цвета, при высыхании твердеет, но легко растирается в пыль. Осадок подвергали термической обработке при температурах: 25, 120, 180, 220, 250, 300, 500, 1000 °С в течение 3 часов, в результате чего, получен ряд образцов: ОВО - 25, ОВО -120, ОВО-180, ОВО - 220, ОВО - 250, ОВО-300, ОВО -500, ОВО - 1000.

Результаты рентгено-флуоресцентного анализа (таблица 9) свидетельствуют о том, что содержание элементов в ОВО представлено железом и примесями двухвалентных металлов.

Таблица 9 – Содержание металлов в ОВО (MeOОН) по данным рентгено-флуоресцентного анализа

Содержание элемента, % мас.						
Fe	Si	Sr	Ca	Mg	Zn	Mn
62,2	0,06	0,006	0,6	0,06	0,006	0,06

Исходный ОВО-25 (рисунок 9, кривая 1), а также образцы, прокаленные при 120, 180, 220 и 250 °С, рентгеноаморфны. Рентгенограмма ОВО-1000 (рисунок 9, кривая 2), полученного при 1000 °С, соответствует кристаллическому $\alpha-Fe_2O_3$ с наиболее характерными рефлексами, отвечающими межплоскостным расстояниям 0,269 (I=100), 0,2514 (I=75), 0,169 (I=45), 0,367 (I=35) 0,1838 (I=30) и 0,220 нм (I=25).

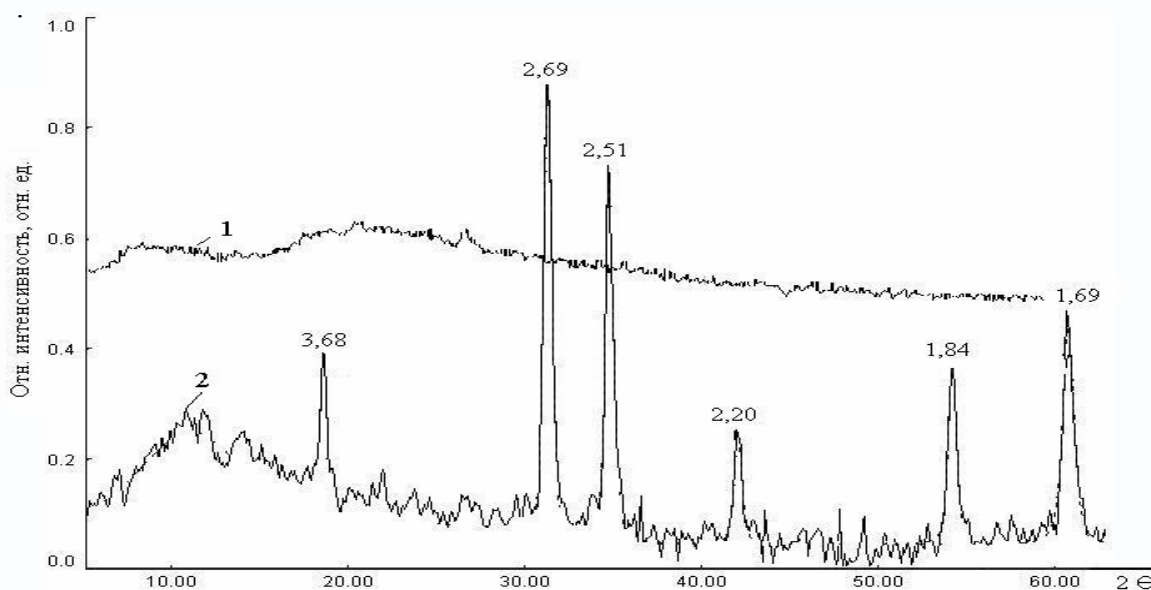


Рисунок 9 – Рентгенограммы образцов: 1-ОВО-25; 2- ОВО-1000

При нагревании минерального осадка ОВО-25 в изотермическом режиме кривая потери массы имеет плавный вид вплоть до 400 °С, что свидетельствует о постоянной отдаче воды без чередующейся дегидратации (рисунок 10). На кривой ДТГ минимумы при 105, 460, 743, а также перегиб при 280 °С отнесены к удалению адсорбированной, структурной воды и карбонатов. Кривая ДТА минерального осадка характеризуется наличием эндо - и экзоэффектов в температурном интервале 25 - 900 °С. Несимметричный эндотермический пик при 125 °С соответствует удалению адсорбированной воды и последующей дегидратации аморфного оксигидроксида FeOOH с образованием аморфного Fe₂O₃. Экзотермический пик при 472 °С может быть обусловлен фазовым переходом примесей, в частности, γ- Fe₂O₃ в α-Fe₂O₃. Расчет дериватограмм показал, что исходный ОВО имеет состав Fe₂O₃·2,7 H₂O.

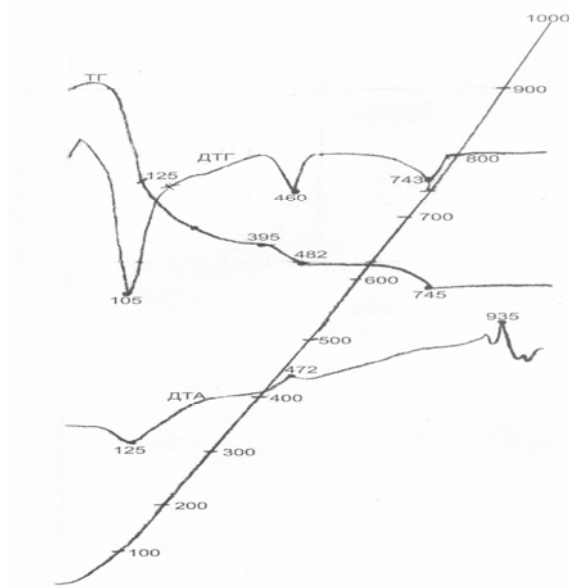


Рисунок 10 – Термограммы минерального осадка

ИК-спектры исследуемых образцов приведены на рисунках 11 и 12. Широкая полоса для ОВО в области 3400 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ОН-групп молекулярной воды, а полоса 1630 см⁻¹ - к деформационным колебаниям ОН- групп адсорбированной молекулярной воды. Особенностью представленных спектров для всех образцов ОВО (кроме ОВО-1000) является присутствие полос в области 1500 и 1400 см⁻¹, которые относятся к колебаниям карбонатных ионов COO⁻, что подтверждается наличием полос поглощения в областях 1500 - 1400 см⁻¹ для солей жесткости, выделенных из этой же воды (рисунок 12). Для ОВО – 1000 эти полосы отсутствуют, так как в интервале температур 600-800 °С карбонаты разлагаются. Полоса 1030 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям ОН-групп. Сдвиг этой полосы поглощения в область более низких частот (990 см⁻¹) указывает на то, что ОН- группы связаны водородными связями. В низкочастотной области 600-460 см⁻¹ проявляются валентные колебания Fe - О - Fe, что подтверждается наличием разрешенной полосы поглощения в области 600-400 см⁻¹ для кристаллического оксида железа (рисунок 12).

С увеличением температуры отмечается снижение интенсивности полос 3400 см⁻¹, 1630 см⁻¹, что объясняется потерей адсорбированной воды. Для ОВО-500 наблюдается уширение полосы в области 600-460 см⁻¹, свидетельствующее о начале структурных преобразований в осадке. Для ОВО-1000 наблюдаются слабые полосы (3400 см⁻¹, 1630 см⁻¹) поглощения воды, адсорбированной на поверхности образца из воздуха, разрешенные полосы при 1100-1000 см⁻¹ в области деформационных колебаний ОН- групп, связанных

водородной связью и разрешенные полосы поглощения при $500-460\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний Fe – O – Fe (рисунок 11).

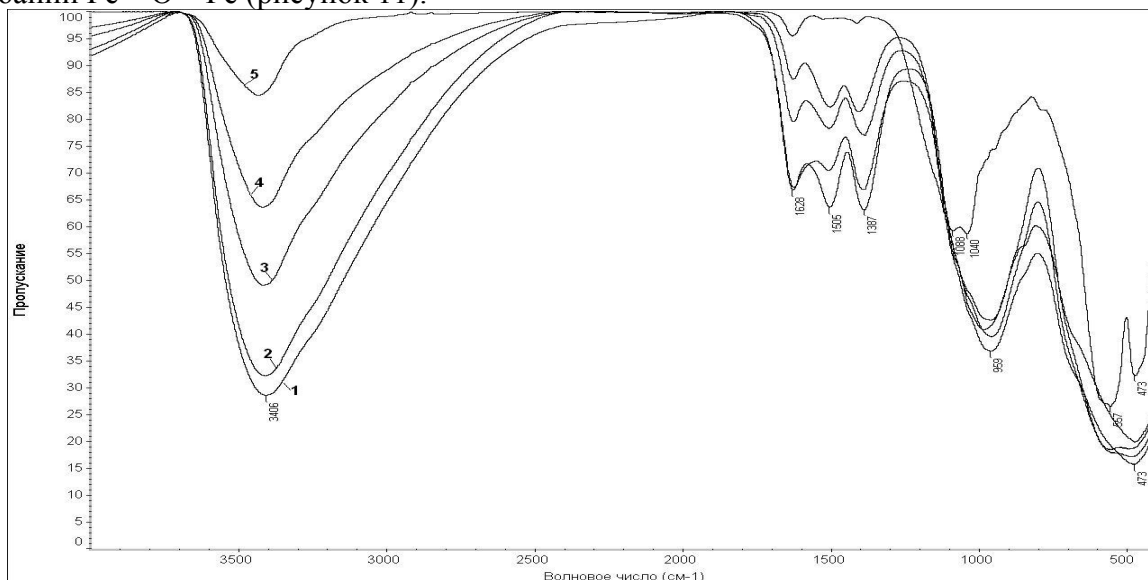


Рисунок 11 - ИК-спектры образцов ОВО: 1-ОВО-25; 2-ОВО-120; 3-ОВО-250; 4-ОВО-500; 5- ОВО -1000

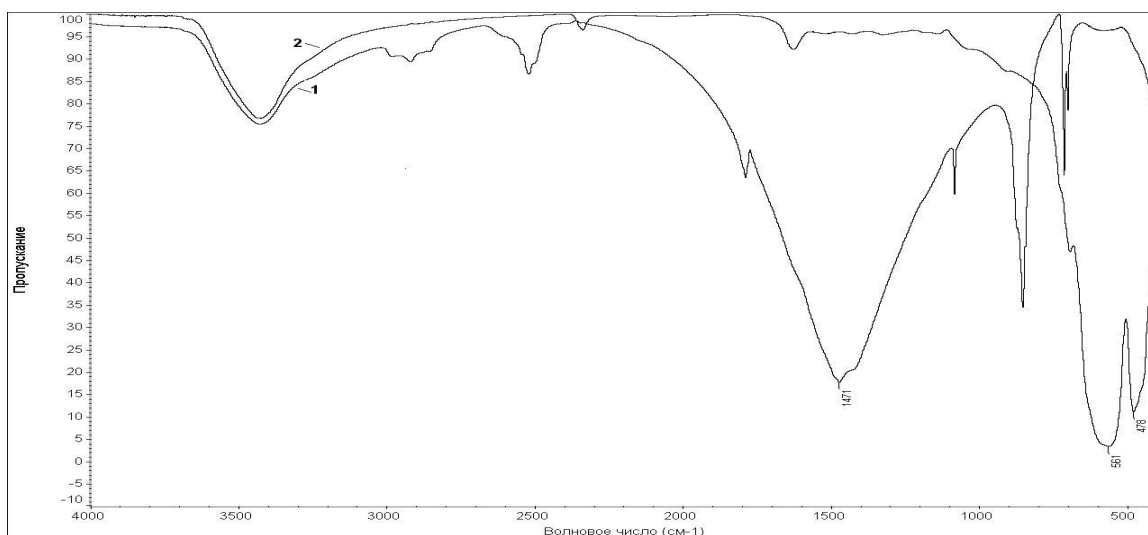


Рисунок 12 - ИК - спектры солей жесткости (1) и Fe_2O_3 (2)

В результате проведенных исследований установлено, что минеральный осадок представлен, в основном, аморфной формой гидратированной FeOOH и примесью карбонатов.

Влияние температуры на свойства минерального осадка: Структурные изменения, происходящие в образцах ОВО при термической обработке, влияют на состояние поверхности, следовательно, и их адсорбционную и каталитическую активность. При окислении кумола в присутствии образцов ОВО возможна реализация двух процессов, связанных с поглощением кислорода: сорбция кислорода на поверхность ОВО и инициирование радикально - цепного окисления кумола. На рисунке 13 представлены температурные зависимости скорости окисления (W_o , мкл/мин) и удельной поверхности ОВО $a_s(\text{BET})$, $\text{м}^2/\text{г}$.

Максимальные скорость окисления и объем поглощенного кислорода характерны для осадков, обработанных в температурном диапазоне $220-300\text{ }^\circ\text{C}$. Термическая обработка выше

300 °С приводит к снижению этих показателей. Температурная зависимость удельной поверхности описывается кривой с максимумом при 120 °С.

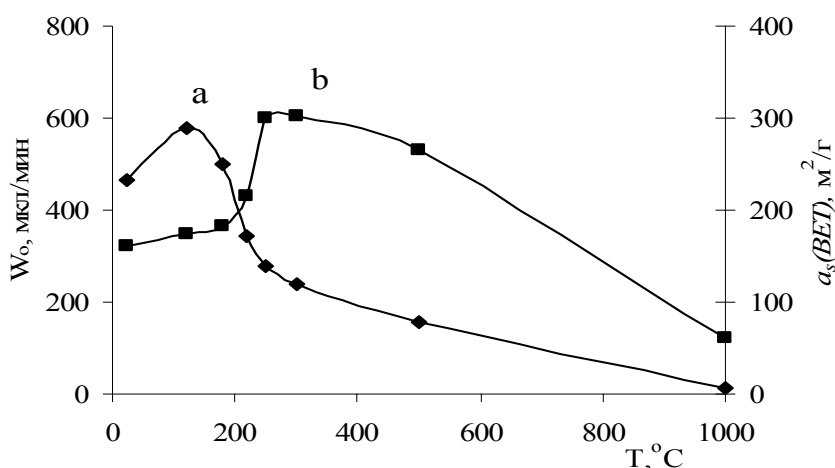


Рисунок 13 – Влияние температуры обработки осадка на величину удельной поверхности (а), скорость окисления кумола (б)

Неадекватность изменения иницирующей активности и величины удельной поверхности от температуры свидетельствует о способности ОВО инициировать радикально-цепной процесс окисления кумола по схеме:

1. Иницирование цепи: зарождение радикалов RO_2^\bullet
 $Fe_2O(OH)_2 + O_2 \rightarrow Fe_2OO^\bullet H + H_2O \rightarrow Fe_2OO^\bullet H + RH \rightarrow R^\bullet + Fe_2O(OH)_2 \rightarrow R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$
 2. Продолжение цепи: $RO_2^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + ROOH \rightarrow R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$
 3. Обрыв цепи: $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow$ молекулярные продукты,
- где RO_2^\bullet - пероксидный радикал кумола, RH – кумол.

При введении в реакцию систему ионола инициированный процесс окисления усложняется за счёт реакций с участием антиоксиданта (InH) и его радикала (In^\bullet):



Квадратичный обрыв цепей заменяется линейным, и на кинетической кривой появляется выраженный период индукции (рисунок, 14, б). Кинетическая кривая окисления кумола без антиоксиданта (рисунок 14, а) имеет линейный характер с незначительным снижением скорости окисления во времени. В присутствии ионола процесс окисления кумола тормозится за счет взаимодействия пероксидных радикалов с молекулой и радикалом антиоксиданта, и на кинетической кривой появляется выраженный период индукции.

а)

б)

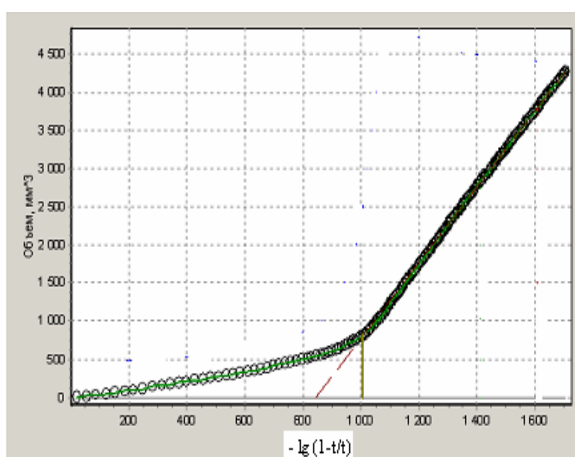
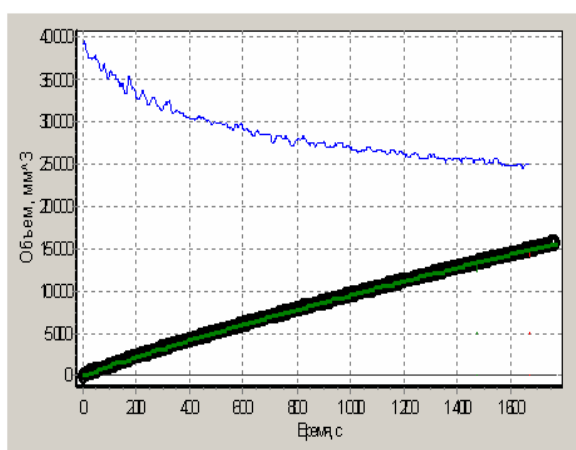


Рисунок 14 - Кинетическая кривая процесса поглощения кислорода кумолом в присутствии ОВО-250: а) без ионола, б) с ионолом

Таким образом, проба ОВО-250 обладает наибольшей иницирующей активностью по сравнению с другими образцами ОВО, а ОВО-120 наибольшей удельной поверхностью. Поэтому, для исследования сорбционных свойств в процессах очистки масел были использованы ОВО –250 и ОВО-120.

Исследование адсорбционных свойств минерального осадка в сравнении с известными сорбентами: Проба ОВО-120 и ОВО-250 изучены с позиций сорбционной способности по сравнению с силикагелем и окисью алюминия для ТМ (проба 3) после 1 стадии очистки.

По результатам испытаний сделано заключение об адсорбционной способности испытуемого сорбента (ОВО) по отношению к силикагелю, окиси алюминия, которое приведено в таблице 10. Наилучшей адсорбционной способностью при очистке трансформаторного масла обладает ОВО-250, не уступая по своим свойствам силикагелю, окиси алюминия, и даже превосходя их, ОВО-250 очищает ТМ до показателя $\text{tg } \delta = 0,31\%$.

Таблица 10 - Анализ качества масел, очищенных на промышленных сорбентах и ОВО

Масло	Сорбент	$\text{tg } \delta, \%$	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание водорастворимых кислот, мг КОН/г	Цвет
Отработанное масло	-	19,05	0,09	0,018	Коричневый
Очищенные масла	ОВО-120	4,17	0,03	0,09	Светло-коричневый
	ОВО-250	0,31	-	-	Светло-желтый
	Силикагель (АСК (160-240 мкм))	1,67	0,05	0,012	Темно-желтый
	Окись алюминия (ТУ 6-09-426-75)	2,46	0,03	0,010	Светло-коричневый

Показатели качества масла, очищенного с помощью ОВО-250, свидетельствуют об отсутствии в масле асфальто-смолистых соединений, ухудшающих тангенс угла диэлектрических потерь, кислых соединений и водорастворимых кислот. Основную роль в процессе очистки масла на ОВО следует отнести к природе этого уникального сорбента, его спиновым свойствам.

Пятая глава посвящена практической реализации полученных результатов.

Пробы отработанных трансформаторных масел, предоставленные ОАО “ТОМСКЭНЕРГО”, обрабатывали хлорным железом, согласно выше выбранным условиям, и пропускали через фильтр-адсорбер. В качестве адсорбентов выбраны ОВО-250 со сферозолой ($m_{(ОВО)} = 50 \text{ г}$; $m_{(сферозола)} = 50 \text{ г}$, соотношение 1:1) и волокнистый материал ($m_{(ППВ)} = 20 \text{ г}$). Сферозола необходима для предотвращения слипания мелкодисперсных частиц ОВО и увеличения скорости фильтрации масла. Прослойка слоев ОВО полипропиленовым волокном (ППВ) способствует увеличению скорости фильтрации масла. Схема заполнения колонки представлен на рисунке 15. В очищенные трансформаторные масла добавляли антиокислительную присадку (ионол) в количестве 0,25%, которые были проанализированы в химической лаборатории ОАО “ТОМСКЭНЕРГО”, результаты физико-химических анализов свидетельствуют о возможности их повторного использования (таблица 11).

Заводом “Ролтом” предоставлена проба отработанного индустриального масла для очистки. Масло подвергалось обработке хлорным железом (0,10 моль/л), а затем пропускать через фильтр-адсорбер. Положительные результаты испытаний масла в лаборатории ”Ролтома” свидетельствуют о возможности его повторного использования.

Таблица 11 - Показатели качества очищенных ТМ

Параметры масла	Проба 1	Проба 2	Проба 3
Напряжения пробы, кВ	67	66	70
tg δ при 90 ⁰ С, %	0,4	0,5	0,3
Кислотное число, мг КОН/г	0,02	0,02	0,004
Цвет	Светло-желтое, прозрачное	Светло-желтое, прозрачное	Светло-желтое, прозрачное

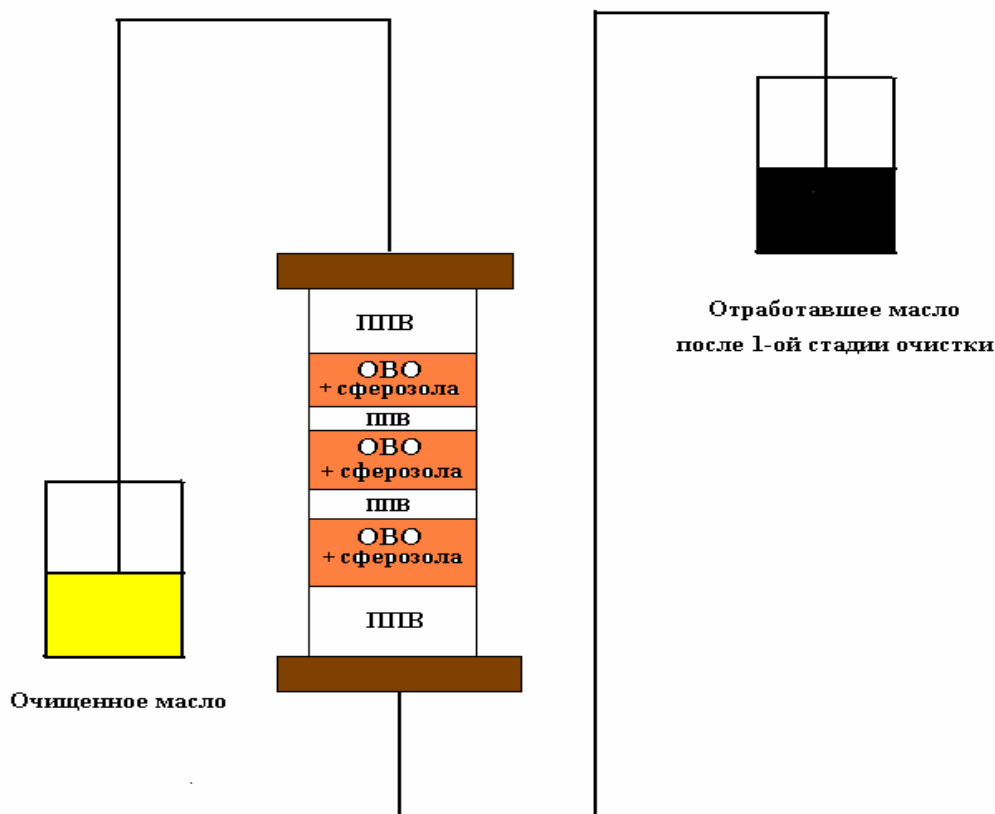


Рисунок 15 – Схема фильтра для очистки минеральных масел

Выводы

1. Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии и кинетическим методом анализа антиоксидантов с использованием модельной реакции инициированного окисления кумола, позволяют количественно оценить содержание антиокислительной присадки (ионол) и степень образования новых ингибиторов окисления в процессе деградации ТМ.

2. Впервые показано, что после расходования антиокислительной присадки (ионол) процесс старения нефтяных масел сопровождается образованием парамагнитных центров, что приводит к появлению асфальто – смолистых соединений.

3. Впервые показано, что в отработанных нефтяных маслах взаимодействие парамагнитного центра с диамагнитными молекулами приводит к формированию коллоидных структур (от 100 до 10000 нм), накоплению осадка и ухудшению эксплуатационных свойств масел.

4. Разработан способ регенерации отработанных масел, включающий стадию разрушения коллоидных структур и удаления асфальто-смолистых соединений в осадок хлорным железом, с последующей очисткой рафината сорбентом на основе минерального осадка очистки воды.

5. Установлено, что минеральный осадок очистки воды представлен аморфной формой оксигидрата железа $\text{FeOOH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ переменного состава, свойств и примесью карбонатов (4.0 %мас.). Температурная обработка свыше 500 °С приводит к формированию кристаллической структуры оксида железа, составу $\text{FeOOH} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, разложению карбонатов, снижению удельной поверхности и сорбционной активности.

6. Показано, что структурные изменения, происходящие в образцах ОВО при термической обработке, влияют на состояние его поверхности и сорбционную способность. Максимальная удельная поверхность определена для ОВО-120, а максимальная адсорбционная способность для ОВО-250. Предложен фильтр – адсорбер на основе ОВО-250 для очистки отработанных масел

7. Очищенные масла по физико-химическим показателям пригодны для повторного использования в промышленности (подтверждается актами испытаний сертифицированных лабораторий ОАО “ТОМСКЭНЕРГО” и ОАО “Ролтом”).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Каменчук Я.А. Влияние температуры и растворителя на процесс осадкообразования в отработанном индустриальном масле /Каменчук Я.А., Писарева С.И., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 29-31.

2. Писарева С.И. О природе образования и растворения асфальто-смоло-парафиновых отложений /Писарева С.И., Каменчук Я.А., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 6. С. 38-41.

3. Каменчук Я.А. Изменение содержания ингибиторов окисления и парамагнитных центров в процессах старения нефтяных трансформаторных масел /Каменчук Я.А., Писарева С.И. // Нефтехимия. 2006. Т.46. № 5. С. 395-398.

4. Каменчук Я.А. Природа явлений старения и химических процессов очистки использованных нефтяных масел /Каменчук Я.А., Писарева С.И., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г.// Материалы V международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск. 2003. С.562-564.

5. Каменчук Я.А. Физико-химические основы процесса очистки отработанного индустриального масла /Каменчук Я.А., Писарева С.И., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. // Материалы международной научно-практической конференции “Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов”. Москва. 2003. С. 135-139.

6. Каменчук Я.А. Природа явлений старения и химических процессов при регенерации использованных нефтяных масел /Каменчук Я.А., Писарева С.И., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. // Материалы I Всероссийской конференции “Химия для автомобильного транспорта”. Новосибирск 2004. С. 163-167.

7. Каменчук Я.А. Вариант решения проблемы очистки отработанных смазочных масел /Каменчук Я.А., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. // Материалы III Российской научно-практической конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии”. Томск. 2004. С. 121-122.

8. Каменчук Я.А. Физико-химические закономерности процессов старения трансформаторных масел /Каменчук Я.А., Писарева С.И. // Материалы III Всероссийской

конференции молодых ученых “Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии”. Томск. 2006. С. 260-262.

9. Писарева С.И. Состав и структура минерального осадка очистки артезианской воды от железа /Писарева С.И., Сироткина Е.Е., Каменчук Я.А., Рябова Н.А. // Материалы VI международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск. 2006. С.523-526.

10. Писарева С.И. Способ очистки использованных масел /Писарева С.И., Каменчук Я.А., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г.// Пат. № 2242504, приор. от 31.07.2003, опубл. БИ № 35, 20.12.2004.