

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

В.О. Гриценко, Н.С. Орлов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Исследован процесс регенерации отработанных моторных масел на различных типах микрофильтрационных мембран (полимерные, металлокерамические, керамические и углеродные с размером пор 0,03–0,1 мкм) на проточной установке с частичным отбором ретантата. Перед мембранным разделением масло было подвергнуто коагуляции для разрушения коллоидной системы и нейтрализации нафтенных и нафтоароматических кислот. Эксперименты по мембранному разделению регенерируемых масел проводились при давлении в напорном канале 0,1–0,5 МПа, температуре 40–140°C и скорости 1–3 м/с. Подобраны оптимальные параметры процесса мембранного разделения. Показано образование динамического слоя из асфальто-смолистых соединений моторных масел. Получено осветленное моторное масло на полимерных, металлокерамических и углеродных мембранах. Показано, что степень селективности по моноэтаноламину и асфальто-смолистым соединениям моторного масла зависит от материала мембраны и размеров применяемых мембран.

Ключевые слова: регенерация, отработанные моторные масла, микрофильтрация.

The microfiltration of used motor oil using different type of membranes (polymeric, cermet, ceramics and carbonic with average pore diameter 0,03–0,1 μm) was investigated in a batch microfiltration unit operated with partial recycle of retentate. Before membrane separation used motor oil was coagulated (as a coagulant was used monoethanolamine) for destruction of colloidal system and neutralization naphthenic and naphtho-aromatic acids. Experiments were conducted at a pressure of ~0,1–0,5 MPa, temperatures (T) in the range of 40–140°C and cross-flow velocities in the range of 1–3 m/s. Optimal operation factors of the process of membrane separation were selected. The formation of gel-layer from asphaltene was shown. The purified oil exhibits a considerable discoloration. The selectivity of monoethanolamine and asphaltene is shown to be of similar magnitude and dependent on pore size and material of membrane.

Keywords: re-refining, recycling, used motor oil, microfiltration.

Введение

При эксплуатации моторных масел в двигателях внутреннего сгорания в них образуются продукты окисления в виде асфальто-смолистых соединений, нагаров, лаков и других соединений.

С целью предотвращения выпадения в осадок вышечисленных соединений в масло вводят моюще-диспергирующие присадки из класса поверхностно-активных веществ, которые удерживают продукты окисления моторного масла в коллоидном состоянии.

Резкое снижение эксплуатационных характеристик моторных масел наступает тогда, когда присадки в свободном состоянии практически исчерпаны. При таких условиях продукты окисления начинают выпадать в осадок, тем самым вызывая износ двигателя. Такое состояние

моторного масла свидетельствует о необходимости его замены.

Отработанные моторные масла (далее ОММ) относятся к «нефильтруемым» [1], так как при их фильтрации наблюдается весьма незначительный эффект очистки от окисленных соединений, которые находятся в коллоидном состоянии за счет действия присадок. Очевидно, что для увеличения эффекта очистки необходимо тем или иным способом осуществить «укрупнение» окисленных соединений – коагуляцию.

Процессу коагуляции ОММ посвящен ряд работ [2], в которых основное внимание уделяют поиску эффективных коагулянтов и определению их доз. Показано [3], что наибольший эффект наблюдается при использовании в качестве коагулянта моноэтаноламина (далее МЭА).

Избыток коагулянта, оставшийся в масле после регенерации, будет взаимодействовать с

вновь вводимыми присадками, необходимыми для придания маслу эксплуатационных свойств. При этом образовавшиеся соединения выпадают в осадок до тех пор, пока коагулянт не будет исчерпан, т. е. прореагирует с присадками полностью [4].

Таким образом, можно сделать вывод, что основная проблема процесса коагуляции ОММ – это удаление избытка коагулянта, зависящего как от качества исходного масла, так и срока его эксплуатации в двигателе внутреннего сгорания.

Следует отметить, что мембранные методы разделения мало исследовались для регенерации ОММ [5], а очистка ОММ от МЭА еще не рассматривалась.

Экспериментальная часть

Целью данной работы является исследование возможности очистки ОММ от МЭА и асфальто-смолистых соединений, а также изучение влияния температуры и давления на удельную производительность и селективность тонкопористых микрофильтрационных мембран (см. табл. 1).

При исследовании процесса регенерации было использовано отработанное моторное масло «Nordix» с характеристиками, приведенными в табл. 2.

С целью перевода ОММ в разряд «фильтруемых» осуществлялась его коагуляция в лабораторном реакторе с мешалкой при температуре 80°C и концентрации коагулянта 10% объ-

Таблица 1. Характеристики исследованных мембран и их свойств

Тип мембраны	Свойства				
	Средний диаметр пор, мкм	Давление точки пузырька, кгс/см ²	Производительность мембран по дистиллированной воде при $\Delta p = 0,5$ ати, л/м ² ч	Термическая устойчивость, °С, не более	Предельное рабочее давление, ати
Полимерная типа МФФК	0,07	2,1	800 (по этанолу)	70–100	3–5
Металлокерамическая типа ТРУМЕМ	0,03	1,7	360	400	–
	0,05	1,7	800	400	–
	0,07	1,7	1000	400	–
Керамическая одноканальная	0,03	–	300	500	–
Углеродная одноканальная	0,1	–	100	300	–

Таблица 2. Характеристики ОММ «Nordix»

Наименования показателей	ОММ «Nordix»
1. Температура вспышки в открытом тигле, °С	186
2. Вязкость кинематическая при 100°C, сСт	6,1
3. Кислотное число масла, мг КОН/г	2,49
4. Щелочное число масла, мг КОН/г	0
5. Содержание воды, % масс.	0,00430
6. Содержание механических примесей, % масс.	2,51
7. Плотность при 20°C, г/см ³	871,3
8. Цвет нефтепродуктов темных, ед. ЦНТ	более 8,0
9. Зольность масла с присадками, % масс.	0,5695

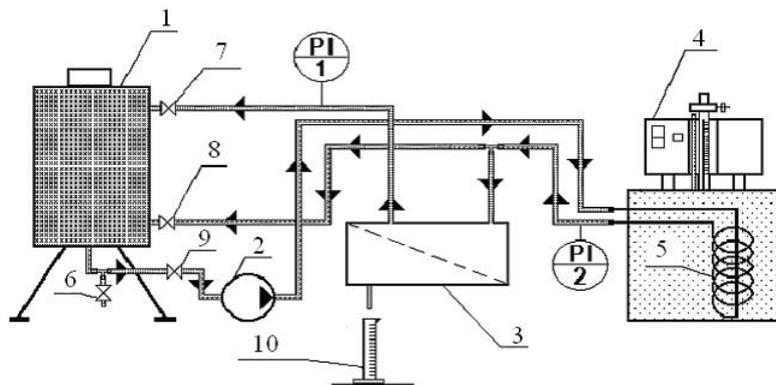


Рис. 1. Схема лабораторной установки мембранного разделения. 1 – исходная емкость; 2 – насос; 3 – проточная мембранная ячейка; 4 – термостат; 5 – змеевиковый теплообменник; 6, 7, 8, 9 – краны; 10 – мерный цилиндр для сбора пермеата

емных (смесь МЭА : изопропанол = 2:1) в течение 60 минут с последующим разделением на лабораторной центрифуге в течение 30 минут при факторе разделения, равном 10000.

Таким образом, было получено «исходное» масло, которое в дальнейшем подвергалось мембранному разделению на лабораторном стенде, представленном на рис. 1.

При расчете селективности по асфальто-смолистым соединениям ОММ использовали оптическую плотность ОММ в области 500–600 нм, легко определяемую и симбатную [6] их концентрации.

Оптическую плотность моторных масел определяли на фотокориметре КФК-2 при $\lambda = 590$ нм.

Концентрацию МЭА в масле определяли методом прямого потенциометрического титрования с применением рН-метра рН-673М.

Традиционным методом увеличения удельной производительности мембран является снижение вязкости жидкости за счет повышения температуры. Верхняя допустимая граница температуры – 140°C (см. рис. 2) обусловлена температурой вспышки ОММ, составляющей 160–180°C. В диапазоне температур 40–140°C кинематическая вязкость меняется приблизительно в 40 раз. Тем не менее, удельная производительность возрастает примерно в 6 раз (рис. 2а).

Сопоставляя значения удельной производительности (рис. 2а) и селективности мембран по асфальто-смолистым соединениям (рис. 2б) и МЭА (рис. 2в) можно сделать вывод о том, что оптимальный диапазон температур для всех исследованных мембран соответствует 80–100°C, а оптималь-

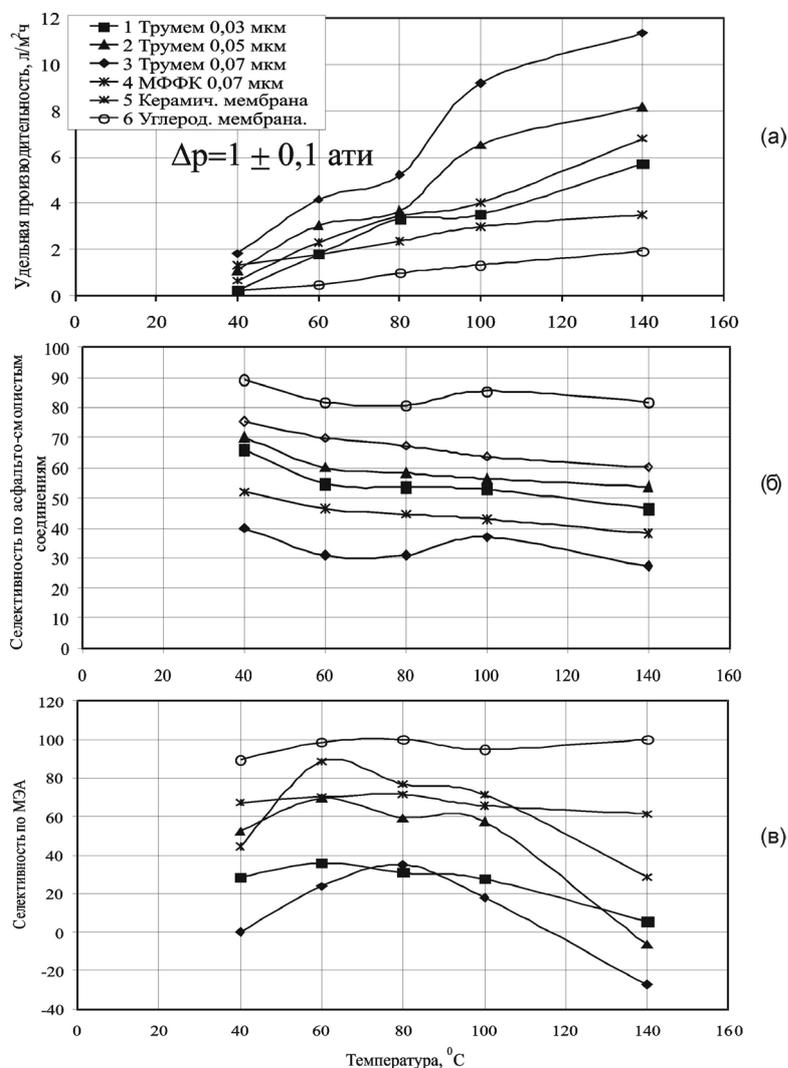


Рис. 2. Влияние температуры на удельную производительность и селективность микрофильтрационных мембран

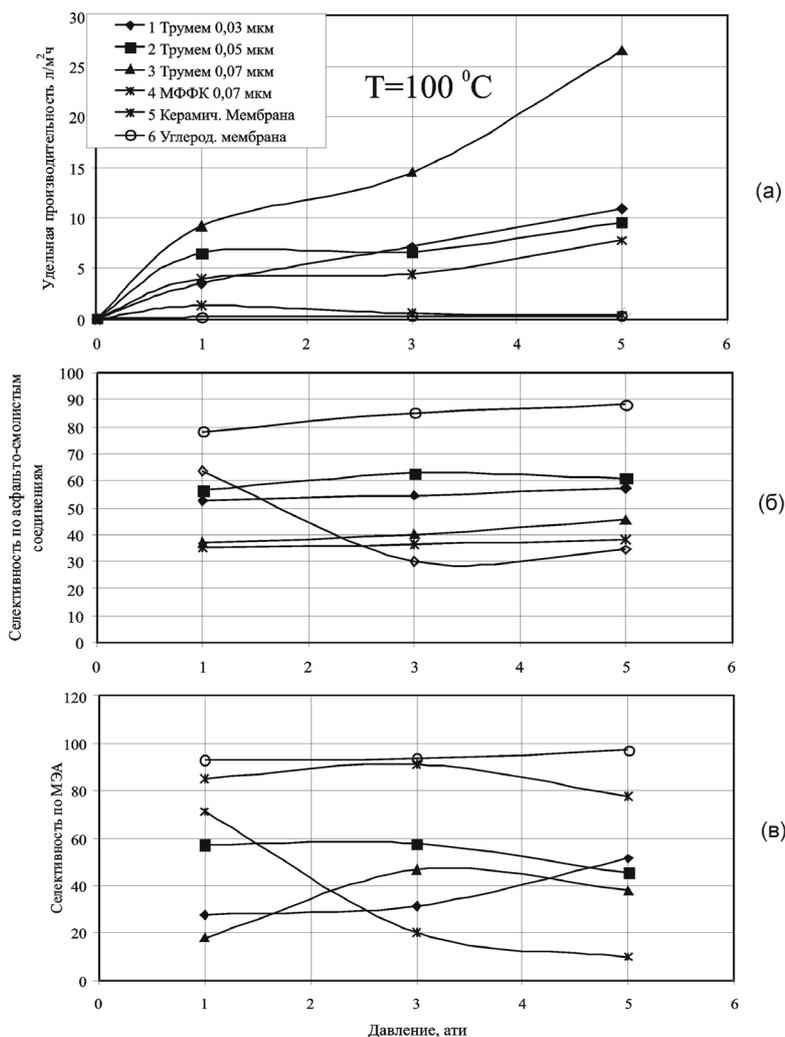


Рис. 3. Влияние давления на удельную производительность и селективность микрофильтрационных мембран

ный диапазон давлений (см. рис. 3а–3в) – 3–4 ати.

Цветность пермеатов, полученных на мембранах 1, 2, 4, 6, соответствует значениям, рекомендуемым для свежих моторных масел.

Вместе с тем, прогнозирование задерживающей способности мембран в зависимости от их материала и размеров пор затруднены. Объяснения различий в задерживающей способности мембран могут быть найдены в рамках экранного механизма, с учетом поверхностных и адсорбционных взаимодействий в системе «мембрана–раствор».

Анализируя зависимости удельной производительности (рис. 2а) и селективности (рис. 2б и 2в) в пределах одной группы мембран, например, серии ТРУМЕМ, мы видим, что возрастание размеров пор приводит к увеличе-

нию удельной производительности и снижению селективности, что логично.

(а) Если рассматривать мембраны, близкие по размерам пор, например, 3, 4, 6, то различия в удельных производительностях (рис. 2а) могут быть объяснены разными пористостями, а различия в селективностях (рис. 2б и 2в) – на основе поверхностных взаимодействий в системе «мембрана–раствор».

(б) Поэтому необходимо оценить степень полярности объектов разделения и степень олеофильности мембран.

(в) Отработанное моторное масло после коагуляции МЭА представляет собой эмульсию, состоящую из основы масла (дисперсионная среда), смол и асфальтенов (дисперсная фаза).

Основа масла – смесь изопарафиновых, нафтеновых, ароматических и нафтеноароматических углеводородов с молекулярной массой 300–600 кг/кмоль.

Смолы – вещества жидкой или пластичной консистенции с молекулярной массой около 1000 кг/кмоль. По составу они неоднородны и представляют собой смесь ароматических углеводородов с длинными цепями, конденсированных ароматических и нафтеноароматических углеводородов с короткими цепями, фенольных и азотистых оснований, серо-, серокислород- и серокислородазотсодержащих соединений [2]. Смолы легко вступают в реакции окисления и конденсации, переходя в асфальтены, карбены и карбоиды.

Асфальтены содержатся в нефтях и нефтепродуктах в относительно малых количествах. Например, в высокосмолистых нефтях их содержание редко превышает 3–4%. Молекулярная масса асфальтенов соответствует 1500–2000 кг/кмоль. Отношение углерода к водороду в асфальтенах составляет 11:1 и более, а в смолах, соответственно, 8:1. Асфальтены по сравнению со смолами содержат больше серы, кислорода и

азота. По химическому строению – это конденсированные ароматические и нафтеноароматические соединения, связанные с гетероциклами, содержащими кислород, серу и азот. По внешнему виду асфальтены – темно-коричневые или черные порошки, нерастворимые в бензинах, но растворимые в бензоле и четыреххлористом углероде. При нагревании и окислении асфальтены переходят в карбены и карбоиды – еще более конденсированные, уплотненные и сложные модификации, не растворимые в бензоле. Асфальтены являются лиофильными коллоидами по отношению к нейтральным смолам и ароматическим растворителям, но лиофобны по отношению к бензинам.

Ниже изображен ряд, характеризующий степень полярности компонентов, входящих в состав масел:

основа масла < смолы < асфальтены
< моноэтаноламин

Ряд, характеризующий степень олеофильности мембран, был построен на основании известных значений их углов смачивания:

керамические < металлокерамические
< полимерные гидрофобные
< углеродные гидрофобные

Исходя из сопоставления приведенных выше рядов, можно сделать следующие выводы. Разделяющая способность олеофильной мембраны обусловлена пониженной растворимостью асфальто-смолистых соединений и МЭА в основе масла, находящейся на поверхности и в порах мембраны.

Качественно селективность может быть объяснена на основании схемы представленного ряда:

олеофильная мембрана – основа масла –
– асфальто-смолистые соединения – МЭА,

из которого следует, что селективность по МЭА должна быть выше, чем по асфальто-смолистым соединениям, что и подтверждается экспериментальными данными.

Металлокерамическая мембрана обладает практически одинаковой селективностью как по асфальто-смолистым соединениям, так и по МЭА.

Керамическая мембрана из анализа поверхностных взаимодействий как наиболее олеофобная должна обладать большей селективностью по асфальто-смолистым соединениям и меньшей по МЭА, что опровергается экспериментальными данными.

Наиболее веской причиной такого несоответствия является влияние адсорбционных взаимодействий.

В соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если в результате его адсорбции будут уравниваться полярности этих фаз, т. е. по полярности это вещество должно занимать промежуточное положение между веществами, составляющими фазы. Таким образом, в данном случае на поверхности и в объеме керамической мембраны будут адсорбироваться преимущественно асфальто-смолистые соединения, забивая поверхность и матрицу мембраны.

Приведенные электронные фотографии как чистых (см. рис. 4а, 5а, 6а, 6в, 7а, 7в), так и использованных (см. рис. 4б, 5б, 6в, 6г, 7б, 7г) мембран подтверждают образование слоя асфальто-смолистых соединений.

В связи с тем, что мембраны подвержены блокированию в результате образования осадка на поверхности (см. рис. 6а, 6б, 7а, 7б) и проникновению его в поры (см. рис. 6в, 6г, 7в, 7г), необходимо периодически восстанавливать их свойства.

Восстановление свойств всех мембран, за исключением керамической, достигается путем их промывки бензином БР-2.

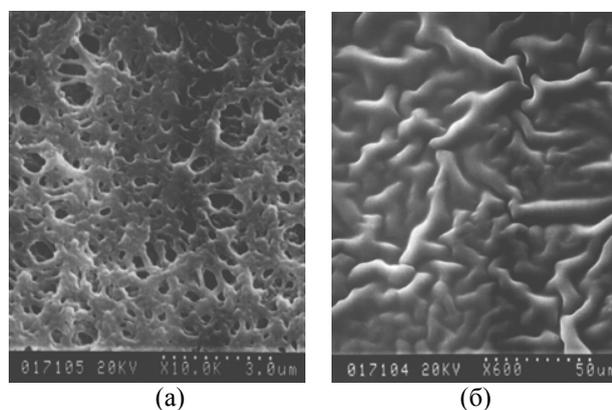


Рис. 4. Электронная микрофотография полимерной мембраны МФФК, чистой (а) и использованной (б)

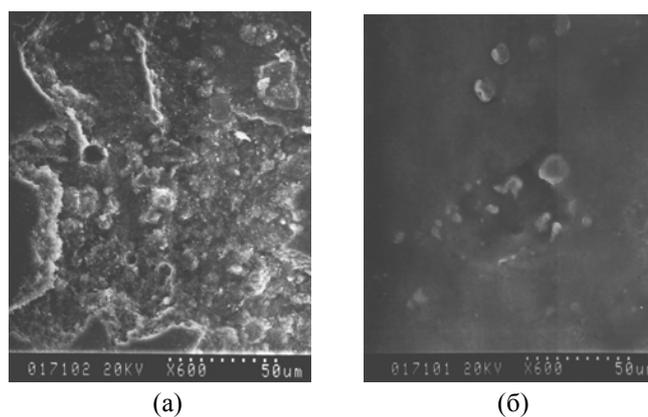


Рис. 5. Электронная микрофотография металлокерамической мембраны ТРУМЕМ, чистой (а) и использованной (б)

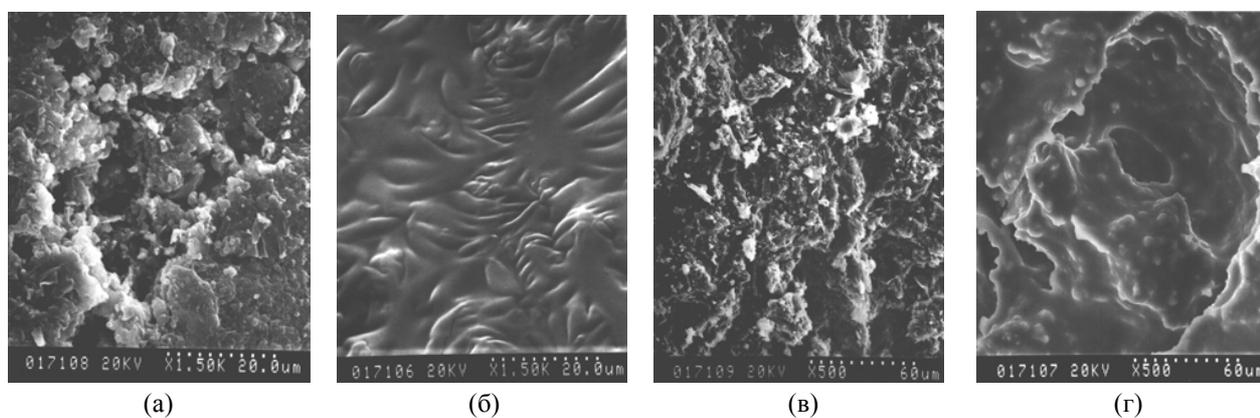


Рис. 6. Электронная микрофотография углеродной мембраны; поверхность: а – чистая, б – использованная; скол: в – чистый, г – использованный

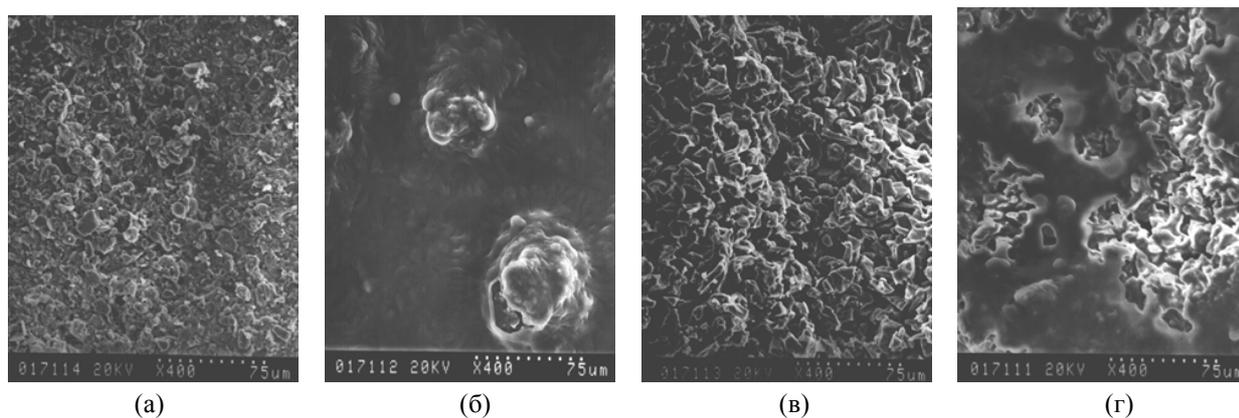


Рис. 7. Электронная микрофотография керамической мембраны; поверхность: а – чистая, б – использованная; скол: в – чистый, г – использованный

Таблица 3. Режимы эксплуатации мембран

Тип мембран	Температура, °С	Давление, ати	Цвет моторного масла, ед. ЦНТ
1. Углеродная	100	3–4	3,0
2. Полимерная серии МФФК, 0,07 мкм	60–80	3–4	3,5
3. Металлокерамическая серии ТРУМЕМ 0,03 мкм 0,05 мкм	100	3–4	4,0
	100	3–4	4,0

Единственным практически приемлемым способом регенерации керамической мембраны является прокаливание при температуре около 400°С.

В табл. 3 представлены рекомендуемые режимы эксплуатации мембран при регенерации ОММ.

Выводы

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Предложен процесс регенерации отработанных моторных масел, состоящий из двух стадий: коагуляции и микрофльтрации. Даны рекомендации по выбору мембран и режимов их эксплуатации.

2. Показана возможность прогнозирования характеристик разделения на основе состава масла и типа мембран.

Литература

1. *Шашкин П.И., Брай И.В.* Регенерация отработанных нефтяных масел. М.: Химия. 1970.
2. *Прокопьев В.Н., Синянская Р.И., Мищенко Е.В. и др.* Способ регенерации отработанного смазочного масла. Пат. 2076898 Россия, МПК⁶ С 10 М 175/02. – 93026982/04.
3. *Мухортов И.В., Брагина Е.И.* Зависимость свойств регенерированного моторного масла от глубины очистки сырья // Техническая эксплуатация, надежность и совершенствование автомобилей. Челябинск. 1996, с. 88–92.
4. *Ахметкалиев Р.Б.* Способ очистки отработанного моторного масла от суспензированных механических примесей и воды. Пат. 2015160 Россия, МПК⁶ С10 М 175/02. – 5012692/04.
5. *Лутфуллина Н.А., Лукашевич В.И., Лукашевич А.В.* Способ регенерации отработанных масел и установка для его осуществления. Пат. 2034910 Россия, МПК⁶ С10 М 175/02. – 5040776/04.
6. *Евдокимов А.Ю., Эльтеков Ю.А., Фалькович М.И., Марцин И.И.* Оценка активности сорбентов для регенерации масел // Химия и технол. топлив и масел. 1990. № 10, с. 6–8.