

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

УДК 502.55.665.6

### ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ АДсорбЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ (ТУРБИННЫЕ МАСЛА)

И.Р. Татур, В.Г. Спиркин, Д.В. Шуварин, Д.Н. Шеронов, А.В. Мельников, Д.В. Курганов

Загрязнение и старение турбинного масла снижает надежность работы маслосистем турбинного и насосного оборудования (системы смазки, регулирования, гидроподъема, уплотнения генераторов, сжатия компрессоров и др.). Предельный уровень деградации масла вызывает необходимость периодической его замены, что увеличивает объемы отработанных масел, при сливе которых из оборудования и хранении возможно загрязнение окружающей среды [1, 2].

Наиболее эффективна очистка отработанных нефтяных масел с применением комплексной системы, включающей различные модули, например вакуумной осушки, электрофизической и адсорбционной очистки. Важнейшей стадией при регенерации масла на энергетических предприятиях является очистка в адсорбционном блоке. К основным сорбентам для очистки на стационарном слое (перколяция) относится силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76). Для контактной очистки масла используют природные сорбенты, в частности зикеевскую отбеливающую землю. Непрерывная регенерация масла крупнопористыми адсорбентами в процессе эксплуатации позволяет удалить большую часть продуктов окисления и замедлить старение масла. Однако силикагель марки КСКГ имеет низкую механическую и термическую стабильность, и при его применении, как и при использовании зикеевской земли, образуются отработанные материалы, для утилизации которых требуются специальные технологии [3, 4].

Цель работы – определение эффективности восстановления качества турбинных масел при адсорбционной очистке с использованием современных адсорбентов и последующими стабилизацией базовых регенерированных масел пакетами присадок и анализом качества масла в соответствии с требованиями (ТР ТС 030/2012, СО 153-34.20.501-2003 и СТО 70238424.27.100.053-2013).

В качестве адсорбентов использовали алюмосиликаты Alumac 2–5 марок Аи D (ГОСТ 8136-85) и АС-

230Ш марок А и Б (ТУ 38.401-58-409-2013), разработанные для осушки газов (воздуха, углекислого газа, водорода, природного газа и других) и жидкостей (бензина, гексана и др.). Они характеризуются высокой микропористостью, устойчивостью к истиранию активированного оксида алюминия и гидрофильностью, что позволяет их применять как эффективные осушители при низких значениях температуры точки росы (до  $-70$  °С).

Площадь поверхности и пористости применяемых адсорбентов измеряли на приборе для изучения физической адсорбции Gemini VII 2390 производства фирмы Micromeritics (США). Характеристика применявшихся для испытаний адсорбентов на основе алюмосиликатов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Основные физические показатели адсорбентов

Параметры	Адсорбент			
	Alumac 2–5 А	Alumac 2–5 D	АС-230Ш марка А	АС-230Ш марка Б
Удельная поверхность по методу БЭТ*, м <sup>2</sup> /г	335	312	448	441
Общая поверхность пор по методу БДХ**, м <sup>2</sup> /г	296	352	591	592
Общий объем пор диаметром от 1,7 до 300 нм по методу БДХ, см <sup>3</sup> /г	0,37	0,45	0,78	0,77
Средний диаметр пор по методу БДХ, нм	5,1	5,1	5,3	5,2

\* Метод Брунауэра–Эммета–Теллера.

\*\* Метод Баррета–Джойнера–Халенда.

Для оценки эффективности предлагаемых адсорбентов в модуле адсорбционной очистки использовали турбинное масло Тп-22С из маслобаков энергети-

ческого оборудования ОАО «Дальневосточная Генерирующая Компания»(ОАО «ДГК») (табл. 2).

Образец турбинного масла Тп-22С с приведенными показателями являлся достаточно презентабельным продуктом для оценки эффективности адсорбентов для регенерации отработанных турбинных масел и пакетов присадок к регенерированным маслам.

Перколяционная очистка с применением адсорбентов проводилась при оптимальных условиях [4]. Известно, что введение в энергетические масла при этих условиях деактиваторов металлов позволяет значительно

снизить в процессе эксплуатации окисление масел и накопление металлов в них. В работе было изучено влияние предварительной обработки образцов отработанного турбинного масла Тп-22С деактиватором с последующей его очисткой на адсорбционном модуле. При использовании модуля адсорбционной очистки отработанных турбинных масел Тп-22С с применением адсорбентов у регенерированного турбинного масла Тп-22С из маслобаков энергетического оборудования ОАО «ДГК» снижаются кислотное число и показатель преломления  $n_d^{20}$ , а также улучшается его цвет (табл. 3).

Таблица 2

Физико-химические показатели турбинного масла Тп-22С (СТО 70238424.27.100.053-2013)

Показатели	Значение		Методы испытаний
	нормируемое	фактическое (для отработанного масла ОАО "ДГК")	
Кислотное число, мг КОН/г	0,09...0,15	0,14	ГОСТ 5985, ГОСТ 11362
Стабильность против окисления (при 120 °С, 14 ч, расходе кислорода 200 см <sup>3</sup> /мин): кислотное число после окисления, мг КОН/г; не более массовая доля осадка, %, не более	0,15 0,005	0,17 0,01	ГОСТ 981
Реакция водной вытяжки, рН	5,6...8,0	8,5	ГОСТ 6307
Время демульсации, с, не более	300	200	ГОСТ 12068
Время демульсации, с, не более	1800	900	ASTM 1401-09
Массовое содержание шлама (общее), %, не более	0,005 (отсутствие)	Отсутствие	СТО 70238424.27.100.053
Массовое содержание воды, %, не более	0,03	Следы	ГОСТ 2477
Класс промышленной чистоты, не более	11	13	ГОСТ 17216 (приложения А, В, Г), ГОСТ ИСО 4407
Коррозия на стальных стержнях	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 19199
Массовое содержание присадки АГИДОЛ-1 (ионол), %, не менее	0,4	0,3	СТО 70238424.27.100.053
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при температуре: 40 °С 50 °С	28,0...35,0 20,0...23,0	31,6 21,6	ГОСТ 33
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	185	215	ГОСТ 4333

Таблица 3

Влияние адсорбентов и деактиватора на показатели регенерированного турбинного масла Тп-22С

Адсорбент	Кислотное число, мг КОН/г	Показатель преломления $n_d^{20}$	Цвет по ЦНТ	Массовая доля воды, %
<b>Турбинное масло Тп-22С (эталон)*</b>				
–	0,03	1,4796	1,5	Следы
Alumas 2–5 А	0,019	1,4795	1,0	Отсутствует
Alumas 2–5 D	0,019	1,4795	1,0	«
АС-230Ш марки А	0,017	1,4795	1,0	«
АС-230Ш марки Б	0,017	1,4795	1,0	«
<b>Турбинное масло Тп-22С (эталон)+деактиватор</b>				
–	0,05	1,4800	1,5	Следы
Alumas 2–5 А	0,015	1,4797	1,0	Отсутствует
Alumas 2–5 D	0,015	1,4797	1,0	«
АС-230Ш марки А	0	1,4795	0,5	«
АС-230Ш марки Б	0	1,4795	0,5	«
<b>Турбинное масло Тп-22С (ОАО «ДГК»)</b>				
–	0,14	1,4805	1,5	Следы
Alumas 2–5 А	0,05	1,4803	1,0	Отсутствует
Alumas 2–5 D	0,05	1,4803	1,0	«
АС-230Ш марки А	0,005	1,4800	1,0	«
АС-230Ш марки Б	0,005	1,4800	1,0	«
<b>Турбинное масло Тп-22С (ОАО «ДГК»)+деактиватор</b>				
–	0,16	1,4810	1,0	Следы
Alumas 2–5 А	0,3	1,4805	1,0	Отсутствует
Alumas 2–5 D	0,3	1,4805	0,5	«
АС-230Ш марки А	0	1,4800	0,5	«
АС-230Ш марки Б	0	1,4800	0,5	«

\* Товарное турбинное масло Тп-22С производства ООО «Газпромнефть смазочные материалы».

**Влияние предварительной обработки отработанного турбинного масла деактиватором с последующей адсорбционной очисткой содержания металлов в регенерированном масле**

Элемент/длина волны, нм	Отработанное ТП-22С, ppm		
	исходное	очищенное	после контакта с деактиватором
Ca			
317,993	15,55	5,78	2,14
396,847	14,31	4,6	2,94
211,276	45	38,82	38,82
422,673	7,56	2,6	1,4
Zn			
213,857	0...3,37	0...0,88	1,51
202,578	5,43...5,6	1,23...1,45	0,9...2,5
206,2	5,24	1,16	0,79
P			
213,618	1,34...3,14	0	0
Mg			
280,27	1,1	0,108	0,03
279,553	1,09	0,097	0,01
518,36	0	0	0
Fe			
259,94	182,02	21,42	6,27
238,204	176,06	18,5	5,33
233,283	164,13	17,85	7,83
Pb			
220,353	0,4...1,07	0	0
283,305	0	0	0,51
Si			
251,611	6,86	4,19	3,92
251,432	13,41	10,63	10,4
Cr			
267,716	1,22...1,24	0...0,09	0
Cu			
327,395	4,3	0,99	0,66
324,754	6,05	0,85	0,71
Mn			
257,61	1,61	0,32	0,12
344,199	0	0	0
Sn			
283,998	0	0	0
189,926	2,33	2,98	3,13

Предварительная обработка образцов отработанных турбинных масел Тп-22С деактиватором с последующей очисткой на адсорбционном модуле приводит к значительному улучшению показателей базовых регенерированных турбинных масел – до минимума снижаются кислотное число, цвет масла (см. табл. 3). Наилучшие результаты по регенерации отработанных турбинных масел получены при использовании адсорбентов АС-230Ш марок А и Б. В дальнейшем при испытаниях модуля адсорбционной очистки применяли адсорбент АС-230Ш марки Б.

В составе турбинного масла Тп-22С, находившегося в эксплуатации на энергетическом оборудовании ОАО «ДГК», анализом по ASTM D 5185-09 обнаружены в различных концентрациях 11 элементов, которые перешли в состав турбинного масла Тп-22С, в основном, в результате его контакта с металлическими поверхностями оборудования. Среди них значительное количество железа, кальция, меди, кремния и цинка. Содержание микроэлементов в турбинном масле Тп-22С при очистке его двумя способами: с применением модуля адсорбционной очистки и предварительной обработки отработанного турбинного масла Тп-22С деактиватором с последующим применением адсорбционного модуля приведены в табл. 4.

Из полученных данных следует, что предварительная обработка отработанного турбинного масла Тп-22С, используемого в энергетическом оборудовании ОАО «ДГК», деактиватором с последующим применением адсорбционного модуля позволяет снизить в регенерированном масле содержание железа почти в 30 раз, меди в 6 раз и полностью удалить из него фосфор, свинец и хром. В процессе регенерации из него удаляются практически все присадки и природные антиокислители, которые обеспечивают товарному маслу соответствующие эксплуатационные показатели [5].

Для получения товарного турбинного масла Тп-22С, удовлетворяющего требованиям СО 153-34.20.501-2003 и СТО 70238424.27.100.053-2013, в регенерированное турбинное масло вводили пакеты присадок для турбинного масла Тп-22С – традиционный пакет фирмы BASF и разработанный в РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина [6]. Состав пакета присадок, вводимых в регенерированное масло, практически не влияет на физико-химические показатели исходного (вязкость, плотность, температуру застывания, температуру вспышки и другие), но повышает его эксплуатационные показатели (термоокислительную стабильность, эмульгируемость, фильтруемость,

смазочные свойства и другие) (табл. 5). Регенерированное турбинное масло Тп-22С по нормативным показателям полностью соответствует требованиям СО 153-34.20.501-2003 и СТО 70238424.27.100.053-2013. Термоокислительную стабильность регенерированного турбинного масла Тп-22С оценивали по СТО Газпром 2-2.4-134-2007. Температура испытаний составляла 180 °С, продолжительность испытаний 3 ч. Результаты испытаний приведены в табл. 6.

Основные физико-химические показатели регенерированного турбинного масла Тп-22С

Показатели	Значения		Методы
	нормируемое	фактическое (для регенерированного масла ОАО «ДГК»)	
Кислотное число, мг КОН/г	0,09...0,15	0,005	ГОСТ 5985, ГОСТ 11362
Стабильность против окисления (при 120 °С, 14 ч, расходе кислорода 200 см <sup>3</sup> /мин): кислотное число после окисления, мг КОН/г, не более	0,15	0,03	ГОСТ 981*
массовая доля осадка, %, не более	0,005	0,004	
Реакция водной вытяжки, рН	5,6...8,0	7,0	ГОСТ 6307
Время деэмульсации, с, не более	300	150	ГОСТ 12068
Время деэмульсации, с, не более	1800	300	ASTM 1401-09
Массовое содержание шлама (общее), %, не более	Отсутствие	Отсутствие	СТО 70238424.27.100.053
Массовое содержание воды, %, не более	0,03	Отсутствие	ГОСТ 2477
Класс промышленной чистоты, не более	11	11	ГОСТ 17216 приложения А, В и Г, ГОСТ ИСО 4407
Коррозия на стальных стержнях	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 19199
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при температуре:			ГОСТ 33
40 °С	28,0...35,0	32,1	
50 °С	20,0...23,0	21,6	
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	185	213	ГОСТ 4333

\*Окисление с пакетом присадок РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.

Таблица 6

Термоокислительная стабильность регенерированного турбинного масла Тп-22С с различными пакетами присадок (СТО Газпром 2-2.4-134-2007)

Показатели	Турбинное масло Тп-22С с пакетом присадок			Регенерированное масло Тп-22С без присадок
	РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина	традиционный	фирмы BASF	
Испаряемость, %	3,1	3,0	3,1	3,2
Относительный прирост вязкости, %	0,44	1,32	1,27	3,2
Структурный коэффициент $\beta_t$	0,14	0,44	0,35	1,0
Кислотное число, мг КОН/г:				
исходное	0,005	0,005	0,005	0,005
окисленное	0,03	0,10	0,05	0,20

Регенерированные турбинные масла Тп-22С на основе отработанных масел предприятия ОАО «ДГК» с введенными в их состав пакетами присадок обладают высокой термоокислительной стабильностью.

Турбинное масло Тп-22С с пакетом присадок, предложенных РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, имеет структурный коэффициент  $\beta_t = 0,14$ , а кислотное число у окисленного масла в 3 раза ниже этих показателей для регенерированного масла с традиционным пакетом присадок. Турбинное масло Тп-22С с пакетом присадок фирмы BASF также имеет высокую термоокислительную стабильность, но уступает по эффективности турбинному маслу Тп-22С, содержащему отечественный пакет присадок.

Для оценки эмульгирующей способности и влияния пакета присадок на свойства регенерированного турбинного масла Тп-22С была определена деэмульгируемость масел по ASTM 1401-09 (табл. 7).

Таблица 7

Деэмульгирующие свойства регенерированных турбинных масел

Регенерированное турбинное масло Тп-22С	Время деэмульсации, с
Без присадок	300
С пакетом присадок РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина	180
С пакетом присадок фирмы BASF	165

Регенерированное турбинное масло Тп-22С изначально имело высокое время деэмульсации – 300 с. Введение в состав регенерированного масла пакета присадок, содержащего эффективные деэмульгаторы, позволяет сократить время деэмульсации регенерированного масла с 300 до 180...165 с.

Для определения возможности многократного использования адсорбентов на модуле адсорбционной

очистки проводили их регенерацию путем термической обработки при температуре 600 °С в течение 1 ч. После чего замеряли площадь поверхности и пористость адсорбентов. После регенерации продуктов адсорбции адсорбент АС-230Ш полностью сохранил свои физические показатели, которые находятся на уровне исходного материала. На восстановленном адсорбенте АС-230Ш была повторно произведена очистка турбинного масла Тп-22С из маслобаков энергетического оборудования ОАО «ДГК» на модуле адсорбционной очистки. Полученные результаты по регенерации турбинного масла на модуле адсорбционной очистки показали высокую эффективность восстановленного адсорбента АС-230Ш (табл. 8).

Все значения показателей для регенерированного турбинного масла Тп-22С, полученные до и после восстановления адсорбента, находятся в пределах ошибки определения, что свидетельствует о возможности его повторного использования.

Таблица 8

**Влияние восстановленного адсорбента на показатели регенерированного турбинного масла Тп-22С**

Адсорбент	Кислотное число, мг КОН/г	Показатель преломления $n_D^{20}$	Цвет по ЦНТ	Массовое содержание воды, %
–	0,14	1,4805	1,5	Следы
АС-230Ш	0,003	1,4800	0,5	Отсутствует

### Выводы

1. Изучена возможность регенерации отработанных нефтяных энергетических масел с использованием современных адсорбентов, с последующей стабилизацией базовых регенерированных масел пакетами присадок.

2. Показано, что применение адсорбционной очистки для отработанного турбинного масла позволяет получить регенерированное масло с высокими показателями, соответствующими СО 153-34.20.501-2003 и СТО 70238424.27.100.053-2013.

3. Наилучшие результаты получены при регенерации отработанных энергетических масел из маслобаков энергетического оборудования ОАО «ДГК» на модуле адсорбционной очистки с применением адсорбента марки АС-230Ш.

4. Показано, что турбинные масла, стабилизированные пакетами присадок, разработанных РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и фирмой BASF, удовлетворяют требованиям по термоокислительной стабильности к турбинным маслам марки Тп-22С по СТО Газпром 2-2.4-134-2007, при этом имеют значительный запас по показателю – структурный коэффициент  $\beta_T$ .

5. Установлено, что после регенерации адсорбент АС-230Ш полностью сохранил свои физические показатели, которые находятся на уровне исходного материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Химмотология. Свойства и применение топлив, смазочных и специальных материалов: в 2 ч. / В.Г. Спиркин [и др.]. Ч. II. Свойства и применение смазочных и специальных материалов: учеб. пособ. для вузов / В.Г. Спиркин [и др.]: под ред. В.Г. Спиркина, В.Л. Лапки. – М.: Изд. центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014. – 271 с.
2. Пособие для изучения Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей. – М.: ОРГРЭС, 2005. – С. 240–285.
3. Шуварин Д.В. Новые технологии очистки и регенерации энергетических масел: сб. докл. науч.-практ. конф. «Экологическая безопасность энергетики: опыт, проблемы, инновационные решения». – М.: Московский учебный центр ЕЭС, 2015. – С. 49-57.
4. Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Г. Технология переработки нефти: учеб. пособ. Ч. III. Производство нефтяных смазочных материалов. – М.: Химия, 2014. – 328 с.
5. Шуварин Д.В. Энергетические масла. Актуальные вопросы применения и контроля качества. – М.: Энергетик, 2013. – № 4. – С. 10–14.
6. Пат. 2451061 РФ. Композиция присадок для турбинного масла / В.Г. Спиркин, И.В. Митин, И.Р. Татур [и др.]; заявитель и патентообладатель РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина: заявл. 07.05.2010; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14.

### LITERATURA

1. Khimmotologiya. Svoystva i primeneniye topliv, smazochnykh i spetsial'nykh materialov: v 2 ch. / V.G. Spirkin [i dr.]. Ch. II. Svoystva i primeneniye smazochnykh i spetsial'nykh materialov: ucheb. posob. dlya vuzov / V.G. Spirkin [i dr.]; pod red. V.G. Spirkina, V.L. Lashkhi. – M.: Izd. tsentr RGU nefi i gaza imeni I.M. Gubkina, 2014. – 271 s.
2. Posobie dlya izucheniya Pravil tekhnicheskoy ekspluatatsii elektricheskikh stantsiy i setey. – M.: ORGRES, 2005. – S. 240–285.
3. Shuvarin D.V. Novye tekhnologii ochistki i regeneratsii energeticheskikh masel: sb. dokl. nauch.-prakt. konf. «Ekologicheskaya bezopasnost' energetiki: opyt, problemy, innovatsionnye resheniya». – M.: Moskovskiy uchebnyy tsentr EES, 2015. – S. 49-57.
4. Kapustin V.M., Tonkonogov B.P., Fuks I.G. Tekhnologiya pererabotki nefi: ucheb. posob. Ch. III. Proizvodstvo nefyanykh smazochnykh materialov. – M.: Khimiya, 2014. – 328 s.
5. Shuvarin D.V. Energeticheskie masla. Aktual'nye voprosy primeneniya i kontrolya kachestva. – M.: Energetik, 2013. – № 4. – S. 10–14.
6. Pat. 2451061 RF. Kompozitsiya prisadok dlya turbinnogo masla / V.G. Spirkin, I.V. Mitin, I.R. Tatur [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' RGU nefi i gaza imeni I.M. Gubkina: zayavl. 07.05.2010; opubl. 20.05.2012, Byul. № 14.