

УДК 66.066

АНАЛИЗ ИСНУЮЩИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ НАФТОПРОДУКТОВ ВІД ВОДИ

Асп. І.Ю. Сафонюк

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ ОТ ВОДЫ

Аспирант И.Ю. Сафонюк

CLEANING OIL FROM WATER ANALYSIS OF EXISTING METHODS

Graduate student I. Safonyuk

Проведений аналіз відомих методів очистки нафтопродуктів від води та наведена їх порівняльна характеристика. Встановлена доцільність пошуку нових, а також вдосконалення та інтенсифікації ефективності відомих методів очистки від води. Найбільший інтерес викликає дегідратація нафтопродуктів в електричному полі, оскільки цей метод має ряд переваг: дешевизна, можливість автоматизації процесу, простота конструкції.

Ключові слова: емульсія, вода, забруднення, коалесценція, електричне поле, очистка, фільтрування.

Проведенный анализ известных методов очистки нефтепродуктов от воды и приведена их сравнительная характеристика. Установлена целесообразность поиска новых, а также совершенствования и интенсификации эффективности известных методов очистки от воды. Наибольший интерес вызывает дегидратация нефтепродуктов в электрическом поле, поскольку этот метод имеет ряд преимуществ: дешевизна, возможность автоматизации процесса, простота конструкции.

Ключевые слова: эмульсия, вода, загрязнения, коалесценция, электрическое поле, очистка, фильтрование.

When operating oil is their continuous wear, dirt and aging. To slow this process use the following cleaning methods: filtration, sedimentation, centrifugation, thermal vacuum evaporation and others. Today's competitive environment all types of technological measures to maintain performance lubricants require constant improvement. The analysis of the known methods of cleaning oils of water and given their comparative characteristics. Typically the dehydration of oil requires either high power consumption or a large amount of supplies or takes a long period of time, which leads to an increase in the unit cost of production. Thus, the search for new and more effective, and the intensification of the known methods of cleaning oil from water is of interest to the industry. The most promising method of separation of emulsions

is the treatment in an electric field, as this method has several advantages: low cost, the ability to automate the process, simplicity of design.

Keywords: *emulsion, water, pollution, coalescence, the electric field, purification, filtration.*

Вступ. При експлуатації нафтопродуктів відбувається їх безперервний знос, забруднення і старіння. Для сповільнення цих процесів застосовують наступні методи очистки: фільтрування, відстоювання, центрифугування, термовакuumне випаровування та ін. У сучасних умовах конкуренції всі типи технологічних мпр по підтримці працездатності паливно-мастильних матеріалів (ПММ) вимагають постійного вдосконалення.

В таких вологих умовах виробництва наприклад як целюлозно-паперова переробка, застосування машин важкого типу складних кліматичних умовах, харчовій промисловості, існує висока ймовірність потрапляння води в робочу рідину. Однак забруднення водою мають місце практично у всіх сферах промисловості [1].

Присутність води є одним із негативних факторів, що знижують надійність роботи вузлів тертя в машинах. Вода сприяє окисленню базової оливи та вимиває деякі присадки, які притягуються до води. Зазвичай вода збирається на дні резервуара. Це призводить до гідролітичних реакцій, що в свою чергу веде до пришвидшення корозійних процесів і утворення абразивних забруднювачів. До найбільш поширених негативних факторів, що спричиняє вода можна віднести наступні [2]:

- корозія та утворення іржі. Кислоти об'єднуючись із водою підвищують свою агресивність. Корозія в свою чергу пришвидшує знос поверхонь. Тертя на пошкодженій поверхні веде до утворення концентраторів напруження та збільшення площі поверхні дії корозії;

- кавітація. РР із водою більш чутлива до кавітації оскільки на утворення пару із води необхідно затратити менше енергії ніж на пароутворення із оливи. Забруднення води також підвищує здатність нафтопродуктів до захоплення повітря, тим самим полегшуючи умови для кавітації;

- втрата несучої здатності поверхневої плівки. Присутність води в оливі веде до локального пониження в'язкості. В таких умовах значно підвищуються контактні тиски і

як наслідок підвищується втомлюваність поверхонь.

Поширені методи очистки нафтопродуктів від води. Відстоювання. Першою і обов'язковою стадією всіх методів регенерації є відстоювання відпрацьованих оливи від різних механічних домішок та води. Воно базується на осадженні частинок, що знаходяться у рідині в підвішеному стані. Під дією сили тяжіння вода і механічні домішки, що мають більшу щільність ніж олива, в спокійному стані з плином часу осідають, утворюючи осад. Відстоювання значно спрощує подальші процеси регенерації, хоча при ньому не видаляються повністю всі забруднення і вода. Перевагою відстоювання є його крайня простота, дешевизна і нешкідливість для оливи; до недоліків відноситься велика тривалість процесу.

Швидкість відстоювання залежить від питомої ваги та розміру частинок, щільності й в'язкості оливи. Чим більше питома вага і розмір частинок і чим менше щільність і в'язкість оливи, тим більша швидкість осадження домішок. Так як в'язкість оливи залежить від температури, то відстоювання слід вести при підвищеній температурі. Оптимальна температура відстоювання оливи 35-40 ° С. При більш низькій температурі відстоювання сповільнюється, а при вищій йому заважають конвекційні струмені і помутніння оливи від утворення бульбашок в наслідок випаровування води [3].

Тривалість відстоювання залежить від висоти шару оливи в відстійнику: чим товще шар, тим більше потрібно часу на відстоювання. Встановлено, що найбільша ефективність процесу досягається при співвідношенні між діаметром відстійника і його висотою 1,5:1 або 2:1. Однак на практиці застосовуються в основному відстійники із співвідношенням діаметра і висоти приблизно 1:1.

Для відстоювання сильно забруднених оливи застосовують підземні сталеві або залізобетонні резервуари, куди зливають оливу яка надходить для регенерації. Дно резервуара має ухил в бік грязьовика, в якому скупчуються всі забруднення і вода. Час від часу в

резервуарах зливають оливу і очищають від осаду і води.

Очищення в відцентрових очисниках. У відцентрових очисниках (центрифугах, сепараторах) частинки відділяються від рідини під дією відцентрової сили, що виникає при обертанні забрудненої рідини. Відцентрові очищувачі можуть застосовуватися для очищення тільки тих рідин, щільність яких значно відрізняється від щільності твердих або рідких забруднюючих домішок.

За величиною кутової швидкості розрізняють центрифуги низькообертові (5000-10000 об/хв), високооборотні (10000-20000 об/хв) і ультрацентрифуги (більше 20000 об/хв) [3]. Відцентрові очищувачі можуть бути з реактивним приводом за принципом сегнерового колеса і з електроприводом. Для очистки олив від забруднюючих домішок застосовують центрифуги з електроприводом.

Ефективність центрифуги визначається не тільки величиною кутової швидкості рідини, що очищається, але і характером потоку в роторі. Виходячи з цього, центрифуги ділять на очисники з порожнистим ротором і очисники з ротором, що має вставку (тарілки). Найбільш поширені тарілчасті очищувачі, в яких процес центрифугування здійснюється шляхом поділу потоку рідини на тонкі шари без збільшення її швидкості. В тарілчастих сепараторах розділяючись рідини (масло – легкий компонент і згущена суспензія – важкий компонент) більше не стикаються і тому не можуть знову змішуватися. Внаслідок цього створюються сприятливі умови для освітлення рідин з малим вмістом твердої фази (до 0,1%) і для розділення емульсій.

Фільтрування. Фільтрування – процес відділення забруднюючих домішок від оливи при проходженні її через пори фільтруючого середовища. Фільтруюче середовище складається з двох шарів: вихідного фільтруючого матеріалу і шару, який утворюється на ньому в початковий момент і безперервно наростає – шару осаду.

У практиці очищення свіжих і відпрацьованих, а також регенованих олив від забруднюючих домішок часто поєднують з сушінням оливи. Слід мати на увазі, що взагалі для сушки оливи ефективніша сепарація або сушка у вакуумі, проте для видалення слідів вологи і досягнення високої електричної міцності трансформаторних масел

фільтрування через сухий папір (картон) має явні переваги перед сепарацією. У випадках, коли хочуть отримати практично суху оливу, слід пропустити її через фільтрпрес, заряджений послідовно високопористим і щільним картоном [3]. Товсті листи пухкого картону (типу сульфатно-целюлозного) внаслідок своєї високої гігроскопічності швидко поглинають залишки вологи з масла. Так як велика кількість волокон захоплюється потоком масла, то для остаточного очищення від домішок і волокон в кожному з фільтруючих елементів після м'якого картону повинен бути встановлений лист фільтрувального технічного картону по ГОСТ 6722-65. Таким чином вдається повністю звільнити масло від найдрібніших слідів вологи, а також від шламу та інших тонкодисперсних домішок.

Колоїдні стабілізатори нафтових емульсій. Стійкість нафтових емульсій пов'язана із утворенням на краплях емульсованої води захисних оболонок природних стабілізаторів нафти, які механічно перешкоджають агрегації та злиттю крапель [4].

До складу захисних слоїв можуть входити як слабо поверхнево активні молекулярно і колоїдно розчинені компоненти нафти (смоли, асфальтени та інші полярні речовини), так і грубо дисперговані частки мінеральних та вуглистих суспензій та мікро кристалів парафіну, які скупчуються на поверхні крапель в результаті вибіркового змочування.

Видалення із нафти полярних компонентів, наприклад, шляхом обробки відбілюючою глиною або силікагелем, позбавляє її здатності емульгувати воду. В той же час на практиці часто спостерігається невідповідність між кількісним вмістом асфальтово-смолистих компонентів в нафті та стійкістю утворених водо-нафтових емульсій. З цього слідує, що емульгуюча здатність нафт визначається не тільки вмістом і складом природних стабілізаторів нафти, а й в значній мірі залежить від того в якому стані вони знаходяться в нафті.

Обробка ультразвуком. Для розділення компонентів емульсії також застосовують ультразвукові коливання. Однак відомо, що високоінтенсивна ультразвукова дія призводить до додаткового емульгування за рахунок механічного диспергування часток суміші [5].

Для здійснення деемульсифікації використовують механічні коливання ультразвукової частоти з низькою інтенсивністю, не допускаючи до утворення режиму розвинутої кавітації. При реалізації ультразвукової дії джерело ультразвуку поміщають в емульсію, що обробляється. В широкополосних коливаннях присутні гармоніки із частотами від десяти кілогерц до мегагерц. Таким чином в рідкому середовищі створюються умови для зближення і злиття крапель дисперсного середовища, тобто відбувається процес деемульсифікації. Цьому сприяють інтенсивні мікропотоки і перепади тиску, що викликаються проходженням коливань в рідкому середовищі.

Відділення емульсії відбувається відразу після введення коливань. При цьому інтенсивність розділення з плином часу падає експоненціально. Неповне розділення емульсії відбувається в наслідок того, що на певному етапі обробки досягається гранична концентрація крапель води в оливі, при якій відстань між краплями води демпфується. Процес деемульсифікації зупиняється, або протікає дуже повільно. Для повного розділення необхідний значний період часу.

Важливим фактором ультразвукової обробки являється безпека працівників, оскільки ультразвукове випромінювання несе високу інтенсивність шуму, а також являється шкідливим виробничим фактором та призводить до серцево-судинних захворювань [6].

Сушка за допомогою молекулярних сит. Молекулярні сита - новий тип адсорбентів. Вони характеризуються однорідною структурою внутрішніх пор, розміри яких співрозмірні з розмірами молекул; це дозволяє застосовувати їх для розділення та очистки газових і рідких систем, використовуючи розбіжності в розмірах та формі складових молекул.

Цеоліти володіють крихкою кристалічною структурою. Вони мають спільні атоми кисню в тетраедрах SiO_4 і AlO_4 [7]; в порожнечках розташовуються катіони Me і молекули води. Цеоліти здатні обмінювати присутню в них воду на інші рідини (спирт, аміак і та ін.), а катіони Me - на різні інші катіони. На відміну від конструкційної (тобто та, що входить в основний склад речовини) води так звана цеолітна вода поводить як

сорбована. При нагріванні цеолітів вона видаляється поступово, причому навіть у разі повного зневоднення основна структура їх не руйнується.

У літературі описані десятки синтетичних цеолітів різних типів і форм, проте найбільш поширені так звані цеоліти загального призначення: KA , NaA , CaA , SaX (перша буква вказує на переважаючий в цеоліті метал). У більшості випадків вони використовуються у вигляді таблеток, циліндриків або кульок розміром 2,0-5,0 мм. Пори їх представляють собою сферичні порожнини діаметром 11,4 А для цеолітів типу А і близько 11,9 А для цеолітів типу Х.

Ці порожнини з'єднані вузькими отворами, так званими вікнами. Ефективні діаметри вікон істотно розрізняються для цеолітів різних типів (від 4 до 9 А).

Дуже важливим фактором для адсорбції цеолітами є їх велика спорідненість з полярними молекулами, що пояснюється, очевидно, електростатичним характером адсорбційного зв'язку поверхні цеолітового каркасу і адсорбованих молекул. Слід зазначити, що цеоліти всіх типів мають дуже жорсткий і міцний каркас, що не піддається деформації при нагріванні і охолодженні. Це забезпечує стійку вибірковість адсорбції і багаторазовість використання цеолітів.

Адсорбційна сушка трансформаторного масла протікає в кілька стадій. Термічна активація цеоліту шляхом прожарювання при 350-400°C протягом 4-5 год. При температурі близько 200°C активованій адсорбент заливають сухою оливою [8]. Стадія безпосередньої сушки протікає досить ефективно при 16-20°C. Щоб кожна одиниця об'єму масла якомога довше стикалася з осушувачем, відношення висоти адсорбера (висоти шару молекулярних сит) до діаметра повинно бути найбільш великим (зазвичай 3: 1 або 4: 1).

Регенерація відпрацьованого цеоліту. При застосуванні цеолітів температурний режим та інші умови відповідають першій стадії. Сорбційні властивості молекулярних сит відновлюються повністю, практично без втрат адсорбенту.

Питомі капіталовкладення на 1 м³ масла в разі сушіння масла на цеолітових установках визначаються в 6 дол., а на центрифугах продуктивністю 3-5 тис. л/год - близько 15 дол.

(термін служби цеолітів прийнятий 3 роки, що явно занижено). За наявними літературними даними, цеоліти після 2000 циклів регенерації зберігають динамічну активність до 70% від початкової.

Термовакуумне випаровування. Спосіб сушіння оливи розпиленням його в вакуумі при невисокій температурі полягає в тому, що розчин оливи з водою розпилюється форсункою в бак, в якому створюється вакууметричний тиск. При цьому з оливи видаляються вільна і розчинена волога, а також розчинене повітря. При тонкому диспергуванні олива швидко віддає свою вологу. Суша олива у вигляді крапель випадає на дно вакуумного бака [3].

Ефективність і швидкість сушіння підвищуються при нагріванні оливи, так як збільшується випаровування вологи. Втрати оливи від випаровування при цьому незначні. Швидкість випаровування води з оливи залежить також від різниці між тиском насиченої водяної пари при даній температурі і залишковим тиском в вакуумному баку.

Сушку оливи можна проводити по замкнутому циклу, підключивши установку безпосередньо до гідравлічної системи.

Установки для вакуумної сушки олії більш продуктивні і надійні в роботі, ніж центрифуги. Крім того, витрата електроенергії для цих установок в 3-4 рази менше. Наприклад переносна вакуумна установка ПСМ1-3000 має продуктивність 3 м³/год. При потужності сепаратора 5,5; електродігрівача 36 та вакуумного насоса 0,5 КВт. Сучасні аналоги даної установки виготовляє компанія Alfa Laval.

Енергоефективна очистка нафтопродуктів від води із використанням обробки в електричному полі. Науковим дослідженням електричної дегідратації нафтової емульсії займався Cottrell, F. G. [9]. Вперше цей метод був застосований в комерційних цілях у 1909 р. на ділянці «Lucil Oil Co» в районі Coalinga, Каліфорнія. В першій половині ХХ ст. Патенти процесу Cottrell у відношенні дегідратації нафти знаходились під контролем «Petroleum Rectifying Co», Лос Анжелес, Каліфорнія. Ця компанія монтувала установки під наглядом своїх інженерів, які залишались біля них доти, доки їх не пристосують під місцеві умови.

Eddy, W. G. та Eddy, H. C. описували процес відділення води від нафти під дією електрики наступним чином: «В емульсії під дією змінного електричного поля високої напруги мілкі частки води, електрично заряджені полем, розривають плівку, що їх оточує, і об'єднуються, утворюючи більш крупні краплі води. Цей процес напруження і зіткнення, напруження і відштовхування в струмопровідних частинках продовжується до тих пір, поки всі мікроскопічні частинки в початковій емульсії не розірвуть свої оболонки, причому більш крупні краплі відіграють роль ядер, і поки вся вода не опиниться у вільному стані і не почне осідати у вигляді крупних крапель. Невелика затрата енергії в даному методі по свідченням, отриманим із промислових установок, підтверджує теорію, що даний ефект спостерігається не завдяки прохідному струму, а швидше за рахунок множини рядів конденсаторів. Мілкі частинки води слугують електродами, або полюсами конденсаторів, а нафта відіграє роль діелектрика, який руйнується при високій напрузі, тим самим дозволяючи сусіднім крапелькам, зарядженим позитивно або негативно, нейтралізуватись при об'єднанні».

Пропускна здатність установки Cottrell, F. G. залежить від факторів, що також, впливають на переробку нафти іншими способами. Найвагоміші з них: густина і в'язкість нафти, природа емульсії, вміст води та інших домішок. Як і в інших методах, нагрівання допомагає переробці нафти.

Електрообробка для розділення нафтопродукту і реагенту широко застосовувалась і на вітчизняних підприємствах. Роздільники працювали на постійному струмі високої напруги. Відстоювання в електричному полі в порівнянні з природнім відстоюванням мають наступні переваги [10]:

- зниження металоємності конструкції за рахунок зменшення необхідного об'єму в 20 і більше раз;

- більш безпечні умови праці за рахунок герметизації процесу;

- простота обслуговування, можливість повної автоматизації роботи електровідстійників;

- незначні капітальні та експлуатаційні затрати.

Принцип роботи електророздільника базується на очистці хімічними реагентами або

промивки водою нафтопродукту при оптимальній інтенсивності контакту з наступною коалесценцією реагенту в електричному полі. Енергетичний контакт реагенту з нафтопродуктом дозволяє швидше досягнути максимальної глибини реакції. Незважаючи на енергійне перемішування електричні сили легко руйнують емульсію і усувають труднощі, які зазвичай пов'язані із розділенням фаз.

Застосування електричного поля при очистці нафтопродуктів дозволяє замість громіздкого довготривалого періодичного процесу створити безперервний автоматизований сучасний виробничий процес.

Процес електроочистки складається із двох складових частин: коалесценції (укрупнення) частин дисперсної фази під впливом електричного поля та осідання укрупнених частин під дією сили тяжіння.

Пришвидшення процесу осідання пояснюється Законом Стокса [10]:

$$v = \frac{0,2gr^2}{9\eta}(\rho_1 - \rho_2) \quad (1)$$

де v – швидкість падіння сферичної краплі рідини під впливом сили тяжіння, м/с;

r – радіус краплі, м;

η – в'язкість дисперсного середовища, кгс·с/м²;

ρ_1 – густина дисперсної фази, кг/м³;

ρ_2 – густина дисперсного середовища, кг/м³;

g – прискорення вільного падіння, $g = 9,81$ м/с².

Із приведеної залежності видно, що при збільшенні розмірів крапель процес розділення пришвидшується, так як швидкість падіння часток прямопропорційна квадрату їх радіуса. На швидкість розділення впливають також в'язкість рідини, різниця густин обох фаз і швидкість потоку.

В електричному полі мілкодисперговані крапельки реагенту швидко укрупнюються до розмірів 150 – 200 мкм та більше і осідають із очищеного нафтопродукту під дією сили ваги. Електричне поле дозволяє пересилити опір коалесценції, обумовлений наявністю

стабілізуючих плівок, що покривають частинки реагента або води.

Останні лабораторні дослідження показують значний вплив частоти електричного поля на процес дегідратації [11]. Час освітлення оливи скорочується від 3 хв при постійному полі до 14 сек. при частоті 3 МГц. Час відстою в електричному полі має експоненціальну залежність від частоти.

Висновки. Питання очистки нафтопродуктів від води можна вважати не вирішеним у повному обсязі, оскільки існуючі методи повністю не задовольняють потребам сучасного виробництва. Кожен із фізичних методів дегідратації має свої суттєві недоліки, такі як: довготривалість процесу, висока енергоємність, низька продуктивність або якість очищення. Хімічні методи в своїй більшості потребують дорогих розхідних матеріалів.

Досягти необхідної чистоти продукту можна лише із комплексним використанням найбільш раціональним для кожного конкретного випадку методом, використовуючи їх переваги.

Застосування електричного поля при дегідратації нафтопродуктів уже довело свою ефективність та економічність. Однак даний метод залишається відкритим для вдосконалення. Необхідно встановити залежність ефективності коалесценції в зовнішньому електричному полі у відповідності до конкретних умов процесу та властивостей конкретної рідини (температура, в'язкість, діелектрична проникність, концентрація та розміри крапель води, присутність домішок). Це дасть можливість вирішити науково-технічну задачу по програмному керуванню електроочисником. Зміна таких параметрів як напруженість поля, відстань між електродами, частота, в режимі реального часу надасть можливість значно підвищити ефективність процесу.

Необхідно встановити вплив електроочистки на якість очищених олив, а також дію уведених до них присадок. Крім того не дослідженим лишається процес взаємодії води із базовою оливою та присадками під дією електричного поля.

Список використаних джерел

1. Jim Fitch, How Water Causes Bearing Failure [Text] /Jim Fitch// Machinery Lubrication – 2008, №7.

2. Drew Troyer, Removing Water Contamination [Text] /Drew Troyer// Machinery Lubrication – 2001, №5.
3. Брай, И.В. Регенерация трансформаторных масел [Текст] / И.В. Брай. – 2-е изд. – М.: Химия 1972. – 168 с.
4. Трофимов, В.В. Обезвоживание нефти и очистка сточных вод [Текст] / В.В. Трофимов. – М.: Недра, 1971. – 262 с.
5. Хмелев, В.Н. Разрушение масляной эмульсии ультразвуковым воздействием [Текст] / С.Н. Цыганок, Ю.М. Кузовников // Бийский технологический институт (филиал). Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. Россия. – Бийск, 2008.
6. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку [Текст]. – К.: МОЗУ, Головне санітарно-епідеміологічне управління, 1999. – 34 с.
7. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита [Текст] / Д. Брек; пер. с англ. А.Л. Клячко, И.Л. Клячко, В.И. Якерсона. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
8. Соколов, В.А. Молекулярные сита и их применение [Текст] / В.А. Соколов, Н.С. Торочешников, Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1964. – 156 с.
9. Дау, Д. Нефтяные эмульсии [Текст] / Д. Дау; пер. с англ.; под. ред. А.Ф.Добрянского. – М.: Химия, 1928. – 126 с.
10. Мартыненко, А.Г. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока [Текст] / А.Г. Мартыненко, В.П. Коноплев, Г.П. Ширяева. – М.: Химия, 1974. – 87 с.
11. Воронін, С.В. Вплив частоти коливань електричного поля на процес коалесценції води в робочій рідині [Текст] / С.В. Воронін, І.Ю. Сафонюк, А.В. Олійник // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип. 142. – С. 169-173.

Рецензент д-р техн. наук, професор М.П. Ремарчук

Сафонюк Іван Юрійович, аспірант кафедри будівельних, колійних і вантажно-розвантажувальних машин Української державної академії залізничного транспорту. Тел.: (093)303-31-38 E-mail: jonisaf@meta.ua.

Saphonuk Ivan Yuriyovich, postgraduate of department of build, travel and freight-unloading machines at Ukrainian State Academy of Railway Transport. Tel.: (093)303-31-38 E-mail: jonisaf@meta.ua.