

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»

На правах рукописи

Маркелов Александр Владимирович

**Баромембранный процесс регенерации отработанных
моторных минеральных масел строительных машин
методом ультрафильтрации**

05.02.13 - «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
академик РААСН,
доктор технических наук,
профессор С. В. Федосов;
научный консультант:
кандидат технических наук,
доцент Ю.П. Осадчий

Иваново – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ	11
1.1 Классификация и требования, предъявляемые к моторным маслам.....	11
1.1.1 Моторные масла.....	11
1.1.2 Классификация моторных масел по вязкости.....	12
1.2 Изменения качества моторных масел в процессе работы в двигателях внутреннего сгорания.....	14
1.3 Классификация отработанных моторных масел.....	20
1.4 Существующие способы очистки отработанных моторных масел	22
1.4.1 Физические методы.....	22
1.4.2 Химические методы.....	28
1.4.3 Физико-химические методы.....	29
1.4.4 Комбинированные методы.....	31
1.5 Экономические и экологические аспекты восстановления отработанных моторных масел.....	41
1.6 Основные положения теории ультрафильтрации в пористой перегородке.....	44
1.7 Модели процесса массопереноса при ультрафильтрации.....	49
1.8 Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования.....	55
Глава 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ И РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ	59
2.1 Общие положения.....	59
2.2 Методика определения кислотного и щелочного чисел.....	59
2.3 Методика определения содержания воды.....	67

2.4	Методика определения кинематической вязкости.....	68
2.5	Методика определения температуры вспышки масел.....	71
2.6	Методика определения цвета нефтепродуктов.....	73
2.7	Методика определения механических примесей в маслах.....	76
2.8	Методика определения концентрации примесей методом турбидиметрии.....	78
Глава 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ.....		84
3.1	Математическая модель процесса разделения отработанного моторного масла от примесей ультрафильтрацией. Общие представления и допущения.....	84
3.2	Вывод уравнений баланса массы раствора и концентрации асфальто-смолистых примесей.....	86
3.3	Влияние потери давления на процесс ультрафильтрации. Задача определения профиля давлений в канале мембраны трубчатого типа.....	92
3.4	Выводы по результатам теоретических исследований.....	98
Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ.....		101
4.1	Описание экспериментальной установки и методики проведения испытаний.....	101
4.2	Определение параметров ведения процесса разделения.....	106
4.3	Выбор типа мембран.....	112
4.4	Обсуждение экспериментальных исследований.....	115
4.4.1	Влияние перепада давления на процесс разделения.....	115
4.4.2	Влияние температуры на процесс разделения.....	117
4.4.3	Влияние гидродинамических условий на процесс	

разделения.....	119
4.4.4 Влияние слоя геля на границе мембрана – раствор.....	121
4.5 Проверка адекватность математической модели экспериментальным данным.....	123
4.6 Создание методики инженерного расчета установки и технологической схемы промышленного разделения отработанных моторных масел.....	126
4.6.1 Описание конструкции и принцип работы ультрафильтрационной установки.....	126
4.6.2 Методика расчета установки.....	128
4.6.3 Гидравлический расчёт.....	132
4.6.4 Определение экономической эффективности ультрафильтрационной установки по переработке отработанных моторных масел.....	134
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.....	140
Список использованной литературы.....	141
Приложения.....	161

Введение

При строительстве промышленных и гражданских сооружений, дорог и аэродромов в России используется несколько сотен тысяч единиц строительной техники. Силовые агрегаты строительной техники требуют периодической замены смазывающей жидкости с целью продления срока службы и уменьшения износа деталей.

Одним из важных направлений создания ресурсосберегающих технологий при эксплуатации строительной техники является переработка отработанного моторного масла с целью его повторного использования.

Так, по официальным статическим данным в г. Москве за год образуется порядка 50 тыс. тонн отработанного моторного масла, из которых перерабатывается чуть больше 40% [1].

Технологические процессы переработки отработанных моторных масел должны быть малотходными, экологически чистыми и экономически выгодными для привлечения внимания к этой проблеме предпринимателей и производителей нефтепродуктов [2].

В ближайшие годы можно ожидать увеличения количества автомобильного транспорта при одновременном увеличении потребления моторных масел. В настоящее время производство моторного масла в мире оценивается в 15 млн. тонн в год [52], поэтому в развитых странах Европы и Америки разработан ряд ресурсосберегающих и организационно-экономических мероприятий, направленных на снижение прироста его потребления. По этой причине отработанные моторные масла нужно рассматривать в качестве сырьевой базы для производства нефтепродуктов.

Существующие и успешно реализованные в настоящее время производства по переработке отработанных масел в Европейском Союзе и США, основанных на химических и физико-химических процессах, требуют больших капитальных вложений и не все из них в полной мере отвечают требованиям безотходности и экологической безопасности [52].

Отработанные моторные масла представляют собой сложные многокомпонентные смеси, особенностью которых является наличие в них моюще-диспергирующих присадок. Эти присадки предназначены для предотвращения коагуляции вредных примесей, образующихся в процессе старения моторного масла. Поэтому традиционные способы очистки (фильтрование, сепарация, адсорбция) оказываются малоэффективными.

На сегодняшний день созрела необходимость в создании новых технологических процессов, которые должны проводиться без отрыва от решения проблем по снижению вредного воздействия на окружающую среду.

Анализ результатов фундаментальных исследований показал, что без использования мембранной науки и мембранных процессов разделения реализация многих критических технологий требует больших материальных и временных затрат. Современные мембранные процессы отличаются высокой селективностью, низкими энергозатратами, простотой аппаратного оформления, служат основой создания малотходных технологий, они способны «навести мост» через пропасть, разделяющую промышленность и чистоту окружающей среды. Они просто не могут иметь негативных последствий, поскольку безреагентны [3].

В последнее время во всем мире мембраны применяют для обессоливания морской воды, очистки сточных вод с целью выделения ценных компонентов, для концентрирования, очистки и разделения растворов высокомолекулярных соединений в различных отраслях промышленности, в том числе и в нефтехимической.

Несмотря на технологическую компактность, экономичность и минимальное энергопотребление этих методов, потенциал баромембранных процессов используется не в полной мере.

Причина заключается в недостаточной изученности особенности взаимодействия между мембраной и сложной системой, содержащей асфальто-смолистые соединения, коллоидальные кокс и сажу, различные соли, кислоты, а также металлическую пыль и стружку, минеральную пыль, волокнистые и

поверхностно-активные вещества, воду и др. – это является актуальной задачей при восстановлении свойств и повторном использовании отработанных моторных масел.

Таким образом, исследование нового способа переработки отработанных моторных масел, основанного на применении баромембранных процессов, является актуальным.

Цель работы.

Целью работы является создание способа для восстановления физико-химических свойств отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, с помощью полимерных ультрафильтрационных мембран и с повторным использованием пермеата и концентрата.

Научная новизна.

1. Проведены экспериментальные исследования процесса регенерации отработанных моторных минеральных масел методом ультрафильтрации и получена зависимость влияния гелевой поляризации на сопротивление переноса дисперсной среды через полимерные полупроницаемые мембраны на основе фторопласта, полисульфонамида и полисульфона.

2. Получена зависимость влияния перепада давления, температуры, скорости течения жидкости над мембраной на проницаемость моторного минерального масла для полупроницаемой полимерной ультрафильтрационной мембраны марки УФФК методом полного факторного эксперимента.

3. Разработана математическая модель разделения отработанных минеральных моторных масел от асфальто-смолистых примесей методом ультрафильтрации, позволяющая рассчитать изменение концентрации асфальто-смолистых примесей и удельной производительности мембран во времени, учитывающая сопротивление слоя геля на границе разделения фаз.

4. Получено уравнение, определяющее потери давления по длине трубчатого мембранного модуля в процессе разделения отработанного моторного масла

Практическая ценность.

1. На основе математической модели предложена методика инженерного расчета установки для ультрафильтрации отработанного моторного масла.

2. Созданная технология восстановления отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, с повторным использованием пермеата для производства товарного моторного минерального масла или печного топлива позволяет получить ожидаемый экономический эффект для предприятия ООО «Ойл Сервис» около 2 млн. руб. в год.

3. Использование ультрафильтрационной установки приводит к снижению отрицательного воздействия отработанных моторных масел, содержащих токсичные примеси, на окружающую среду. Величина предотвращенного экологического ущерба для предприятия ООО «Ойл Сервис» оценивается в 100 тыс. руб. в год.

Автор защищает.

1. Уравнение для определения проницаемости полимерной мембраны на основе фторопласта типа УФФК при разделении сложных дисперсных систем, содержащих асфальто-смолистые компоненты, учитывающее влияние перепада давления, температуры и скорости течения разделяемой жидкости, полученное методом многофакторного эксперимента.

2. Математическую модель ультрафильтрации отработанного моторного масла, позволяющую определить концентрацию асфальто-смолистых примесей и производительность процесса разделения, учитывающую сопротивление слоя геля.

3. Уравнение для определения потерь напора по длине трубчатого мембранного модуля.

4. Основные результаты экспериментального исследования процесса ультрафильтрации отработанного моторного масла с помощью полимерных анизотропных мембран на основе фторопласта, полисульфонамида и полисульфона в виде трубчатых элементов.

5. Способ и устройство для отделения асфальто-смолистых примесей отработанных моторных масел методом ультрафильтрации с использованием отечественных полупроницаемых полимерных мембран на основе фторопласта УФФК, полисульфона ПС, полисульфонамида ПСА, позволяющих использовать полученный пермеат повторно для производства моторных масел или печного топлива, а концентрат – в качестве добавки при производстве строительных битумов.

Работа выполнена на кафедре «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы» Ивановского государственного политехнического университета.

Структура диссертации.

В первой главе дана краткая характеристика свежих и отработанных моторных масел, проведен анализ существующих методов переработки отработанных моторных масел. Установлено преимущество использования баромембранных методов разделения. Описаны основные параметры и дана краткая характеристика метода ультрафильтрации.

Во второй главе приведено описание стандартных лабораторных исследований для определения качества отработанных и восстановленных моторных масел по ГОСТам 11362 - 96, 33 – 82, 4333 – 87, 6370 - 83, 26378.1 - 84, 3900 – 85. Предложен ускоренный метод по определению концентрации асфальто-смолистых компонентов в отработанном моторном масле на основе теории светорассеяния частиц примесей в масляном растворе.

В третьей главе приведены теоретические исследования процесса разделения отработанного моторного масла и предложена математическая модель процесса ультрафильтрации в трубчатых мембранах, позволяющая определить концентрацию асфальто-смолистых примесей и

производительность процесса с учетом сопротивления слоя геля на границе фаз разделения.

В четвертой главе описаны свойства, исследуемых мембран. Представлены методики проведения экспериментов, анализов, обработки данных и оценки ошибки результатов.

Проведен выбор наиболее производительных и селективных мембран и анализ их структуры.

Исследовано влияние геля в приграничном с мембраной слое на процесс разделения.

Проведено сравнение теоретических выкладок с экспериментальными данными с целью оценки адекватности математической модели.

Отражены вопросы по созданию промышленной ультрафильтрационной установки. Дано описание и принцип работы установки. Определена возможная экономическая эффективность работы установки от повторного использования моторного масла и уменьшения ущерба окружающей среде.

Глава 1 Состояние вопроса восстановления отработанных моторных масел

1.1 Классификация и требования, предъявляемые к моторным маслам.

1.1.1 Моторные масла

Моторными называют масла предназначенные, для смазывания поршневых двигателей внутреннего сгорания.

Современные моторные масла это легированные смазочные материалы. Они обязательно содержат несколько легирующих добавок – присадок, значительно улучшающие свойства основы масла.

Основу моторного масла называют базовым маслом. В зависимости от происхождения базового масла различают три типа моторных масел: минеральное, синтетическое и полусинтетическое.

Минеральные базовые масла получают путем выделения из нефти соответствующих фракций и последующих операций их очистки[5]. В процессах очистки масляные дистилляты освобождают от асфальто-смолистых веществ, легко окисляющихся углеводородов, органических соединений, содержащих азот, серу, а также парафинов, имеющих высокую температуру плавления.

Все минеральные базовые масла состоят из смесей множества углеводородов с различной структурой молекул, состав которых предопределяется качеством исходного сырья – нефти, т.е. задан природой. Этим они принципиально отличаются от синтетических.

Синтетическими называют базовые масла, получаемые в результате синтеза однородных органических молекул веществ, которые обладают весьма благоприятными свойствами: очень низкой температурой застывания, высокой стойкостью к окислению, хорошей смазывающей способностью, благоприятной вязкостно-температурной характеристикой и т.д.[6]. В качестве синтетических

компонентов моторных масел находят применение полиальфаолефины, алкилбензолы, эфиры двухосновных кислот или полиолов.

Полусинтетические масла в качестве базовых компонентов содержат минеральные масла и синтетические продукты, смешиваемые в рациональных соотношениях. При этом достигается существенное снижение цены без значительной утраты многих преимуществ синтетических моторных масел.

1.1.2 Классификация моторных масел по вязкости

Вязкость масла – это основной показатель качества, который является общим для всех масел, которая зависит от конструкции, режима работы и степени износа двигателя, температуры окружающей среды и других факторов.

В настоящее время автомобильный парк в России использует моторные масла как отечественного, так и импортного производства, классификация которых несколько отличается друг от друга [7]. В России используется ГОСТ 17479.1-85, в зарубежных странах признанной системой классификации является спецификация SAE J300. SAE – это аббревиатура «Общества Автомобильных Инженеров США» (Society of Automotive Engineers).

Вязкость масла по этим двум классификациям выражается в условных единицах, обозначающих комплекс вязкостных свойств. По ГОСТ17479.1-85 все масла делятся на классы вязкости[8], по SAE – степени вязкости[9], численные значения классов и степеней показаны в таблице 1 и таблице 2 Приложения А.

По спецификации SAE J300, вязкости масел определяются при условиях, близких к реальным. Для зимних масел устанавливается максимальное значение динамической вязкости при низких температурах и минимальное значение кинематической вязкости при 100°C. Для масел летних классов заданы пределы кинематической вязкости при 100°C и минимальные значения динамической вязкости при температуре 150°C и градиенте скорости сдвига 10^6 с^{-1} .

Всесезонные масла отвечают требованиям по одному из летних и одному из зимних масел, то есть обладают очень пологой зависимостью вязкости от температуры[10].

Интенсивность снижения вязкости для всех моторных масел одинакова и ее можно рассчитать по формуле[4]

$$\nu_t = \nu_{100} \cdot C_t, \quad (1.1)$$

где ν_t - кинематическая вязкость при температуре определения, мм²/с, (сСт);

ν_{100} - кинематическая вязкость при 100 °С, мм²/с, (сСт);

C_t - осредненный вязкостно-температурный коэффициент (1.2).

$$C_t = \frac{1}{e^{\frac{t}{103} - 1,63}}, \quad (1.2)$$

где t – температура определения, °С.

На вязкость масла в работающих узлах влияет не только температура, но и давление. Начиная с 5 МПа и выше вязкость возрастает, что необходимо учитывать при проектировании узлов трения и систем фильтрации, работающих на перепаде давления перед фильтром и после него. В подшипниках коленчатого вала, например, давление достигает 20 – 35 МПа, во втулках шатунов 50 – 90 МПа. При этих давлениях вязкость существенно возрастает.

Зависимость вязкости от давления может быть определена по формуле[4]

$$\nu_p = \nu_a \cdot \beta^p, \quad (1.3)$$

где ν_p - вязкость масла при давлении P ;

ν_a - вязкость масла при атмосферном давлении;

β – постоянный коэффициент равный 1,002 – 1,004 для минеральных масел;

P – давление, при котором определяют вязкость.

Приблизительно повышение вязкости масел в зависимости от давления показано в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Повышение вязкости масла в зависимости от давления

Давление МПа	7	20	40	60
Повышение вязкости, % от исходной	20...25	50...60	120...160	250...350

1.2 Изменения качества моторных масел в процессе работы в двигателях внутреннего сгорания

Автомобильные моторные масла при обычных температурах устойчивы против окисления и физико-химические свойства их могут оставаться долгие годы без существенных изменений.

При работе в двигателях внутреннего сгорания моторные масла соприкасаются с металлами, подвергаются действию температуры, давления, проникающего в картер воздуха, минеральных примесей и др. факторов, под влиянием которых с течением времени происходит изменение свойств масла: разложение, окисление, полимеризация и конденсация углеводородов, разжижение горючим и обводнение.

В результате в маслах накапливаются асфальто-смолистые соединения, коллоидальные кокс и сажа, различные соли, кислоты, а также металлическая пыль и вода. Весь этот сложный процесс изменения физико-химических свойств масла называется старением[22].

Работы по модернизации современных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) [12] ведут к повышению температур в них, уменьшению зазоров в трущихся узлах, увеличению числа оборотов вращения коленчатого вала. Все это резко ускоряет процессы старения моторного масла.

Металлические частицы попадают в масло в результате стирания металла с поверхности трущихся деталей. Основная их часть задерживается масляными фильтрами двигателя, но наиболее мелкие продолжают циркулировать по системе смазки.

Дизельные двигатели работают на более бедных, чем бензиновые двигатели смесях: для сжигания 1 кг топлива в них расходуется в 1,5 раза больше воздуха. По этой причине ускоряется загрязнение масла пылью из окружающей атмосферы. Минеральные примеси (пыль, песок), попадая в масляную систему из воздуха и накапливаясь в масле, приводят к более интенсивному износу металлических деталей [13]. Особенно сильно загрязняются такими примесями масла при работе сельскохозяйственной и строительной техники.

В таблице 1 Приложения Б показано изменение некоторых показателей качества масла М-10Г₂ в процессе работы в дизельных двигателях воздушного охлаждения Д-37Е и Д-144 со сроком смены 480 часов [4].

Теплонапряженность дизеля Д-144 увеличена за счет увеличения частоты вращения с 1800 до 2000 мин⁻¹. Процессы окисления (изменение вязкости, кислотного числа) и накопление механических примесей в масле работавшем в дизеле Д-144, происходит заметно быстрее. В первые 120 часов работы свойства масла меняются интенсивнее, что связано с окислением малостабильной части масла. В дальнейшем количество продуктов окисления увеличивается медленнее. Резкое снижение щелочного числа в дизеле Д-144 в процессе работы, говорит о более быстром уменьшении концентрации присадок. Зольность работавших масел меняется незначительно. Это объясняется тем что, с одной стороны, она уменьшается при срабатывании присадок, а с другой – может возрасти за счет накопления неорганических механических примесей. Моющие и антикоррозионные свойства значительно ухудшаются.

Из таблицы 1 Приложения Б видно, что наибольшее влияние на изменение свойств масла оказывает содержание серы в топливе. В этом случае необходимо применять масла с более высокими эксплуатационными свойствами.

Исследования показали [13, 17, 24], что основную массу взвешенных частиц составляют примеси размером 1...3 мкм. Как более крупных, так и более мелких частиц относительно немного.

На рисунке 1.1 приведен дисперсный состав механических примесей, накапливающихся в маслах при работе одноцилиндровой установки НАТИ-69 и полноразмерного дизеля СМД-62. Установка НАТИ-69 является одноцилиндровым отсеком двигателя СМД-62, в ней полностью воспроизводится рабочий процесс дизеля и процессы старения масла, однако отсутствует система очистки. Это обстоятельство позволяет оценить истинный состав примесей, накапливающихся в масле. Дисперсный состав примесей в маслах М-10Г₂ и М-10Дм (60 часов работы) практически одинаков, однако из-за наличия в последнем более эффективных присадок количество мелких частиц несколько выше, чем в М-10Г₂. До 25...27 % доходит количество примесей размером около 1,5 мкм и

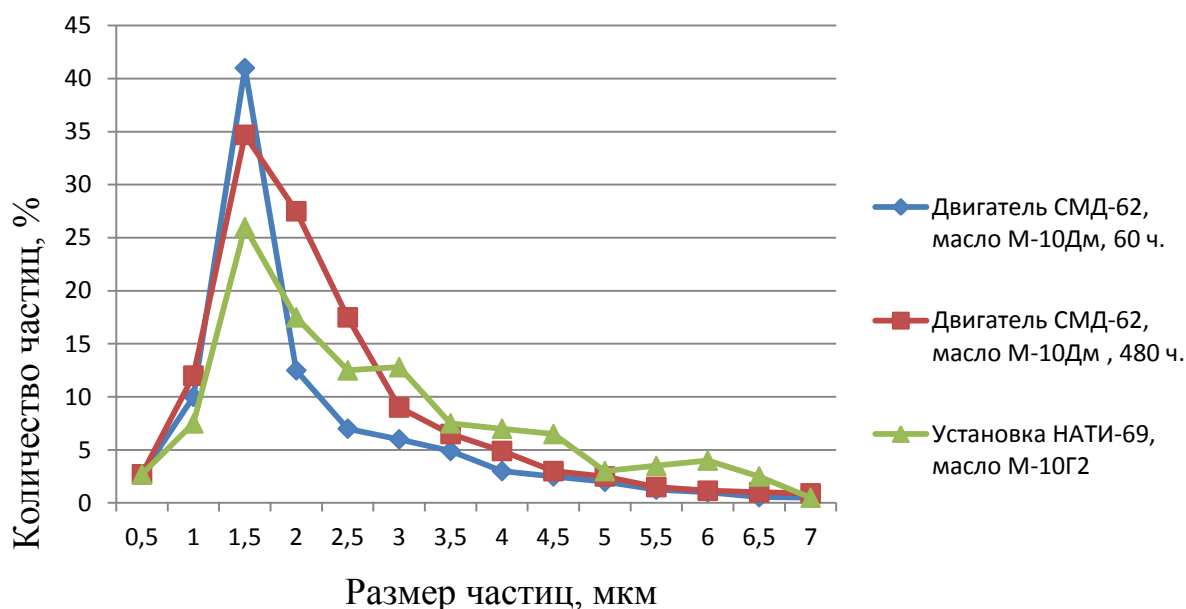


Рисунок 1.1- Дисперсный состав механических примесей.

хорошо заметны вторичные пики концентрации примесей размером 3, 4, 6 мкм.

При работе полноразмерного дизеля СМД-62, оборудованного полнопоточной центрифугой, основную массу частиц также составляют механические включения размером 1...2 мкм, которые не задерживаются центробежными маслоочистителями. В отличие от установки НАТИ-69 здесь отсутствуют вторичные пики более крупных частиц, так как агрегаты оседают в центрифуге. Из-за эффективной очистки масла содержание мелких примесей (1..2 мкм) превышает 40 % общего количества. Через 480 часов работы

двигателя их концентрация несколько снижается за счет срабатывания моюще-диспергирующих присадок[4].

Во время работы в двигателях моторные масла обводняются[14, 25]. Вода проникает в масло из окружающего воздуха, из продуктов сгорания топлива или через не плотности водяных охлаждающих устройств и находится в нем в растворенном состоянии и в виде эмульсии, а также может переходить из одного состояния в другое.

В результате повышенных температур претерпевают химические изменения углеводороды, из которого состоит ММ. Старение масла в результате окисления и его влияния на эксплуатационные характеристики приведены в многочисленных наблюдениях и исследованиях [15-20].

В таблице 1.2 приведены результаты исследования на установке ПЗЗ [3], обеспечивающей максимальное приближение к условиям работы масла в двигателе (окисление в объеме и в пленке, интенсивная аэрация, каталитическое действие различных металлов).

Таблица 1.2 – Влияние температуры на изменение показателей качества масел (установка ПЗЗ, 2ч)

Тем- пера- тура испы- тания, °С	Масло М-10В ₂				Масло М-10Г ₂			
	Вязкость при 100 °С, мм ² /с, (сСт)	Щелоч- ное число, мг/г	Кислот- ное число мг/г	Корро- зийность, г ² /м	Вязкость при 100 °С, мм ² /с, (сСт);	Щелоч- ное число мг/г	Кислот- ное число мг/г	Корро- зийность мг/г
80	10,8	2,72	0,49	Отсутств.	11,0	4,8	0	Отсутств
110	11,0	2,64	0,92	Отсутств.	11,0	4,7	0,1	Отсутств
140	11,5	1,98	1,72	6,0	11,2	4,1	0,6	Отсутств
170	12,2	1,02	2,84	8,4	11,4	3,6	1,2	3,5
200	13,8	0,48	3,93	12,8	12,2	2,85	2,0	9,0
230	15,9	0,12	4,81	39,7	13,6	1,6	3,9	35,0

Из таблицы 1.2 видно, что глубина старения масла не пропорциональна температуре. Если при 120°С процессы окисления после 2 часов работы установки практически не заметны, то в интервале 120...200 °С они

значительно интенсифицируются (резкое возрастание кислотного числа, коррозионности, вязкости, снижение щелочного числа).

В зависимости от температуры, при которой происходит окисление масла, могут образовываться шламы, лаки и нагары.

Шламы представляют собой густые (мазеобразные) липкие продукты темного цвета, выпадающие из масла в виде осадка. Анализ осадков показывает, что они являются эмульсией воды и масла, стабилизированной мылами и продуктами окисления масла и содержат нерастворимые в масле продукты. Осадки содержат 50 – 85% масла, 5 – 35 % воды, 1- 7% топлива, 2 – 15% оксикислот, 0,1 – 1,5% асфальтенов, 2 – 10% карбенов и карбоидов, причем их зольность составляет 1 - 8%[4, 22].

Лаки представляют собой прочные тонкие пленки толщиной в десятые и сотые доли миллиметра, с гладкой поверхностью. Лаки образуются на деталях двигателя, нагреваемых до температуры около 250°C. В основном в состав лаков входят: углерод (до 85%), водород и кислород[4, 22].

Нагар представляет собой твердую углеродистую массу с шероховатой поверхностью, которая образуется в камере сгорания, где температура превышает 2000 °С. Состав нагара при работе на этилированном бензине - это соединения свинца (примерно 50%), а при работе на неэтилированном – углерод (до 75%), кислород (до 20%), водород (до 5%)[4, 22].

При температуре 270 – 300 °С и выше наряду с протекающими процессами окисления наблюдается термическое разложение углеводородов с образованием CO₂, воды и углекислых веществ[4, 22].

Некоторые металлы и их соли каталитически ускоряют окисление моторных масел. Наиболее активными катализаторами являются: железо, медь, никель, свинец, марганец, цинк.

Скорость окислительных процессов возрастает и при наличии в масле воды, так как она активирует упомянутые выше катализаторы.

При работе масел в двигателях наряду с процессами разложения и образования первичных продуктов окисления протекают вторичные процессы

(полимеризация и конденсация). В результате окисления моторного масла образуются 8 – 18% кислых соединений, 39 – 57% смол и 4 – 11% других продуктов.

Процесс окисления и окислительной полимеризации может идти по двум направлениям [22]:

- углеводороды → перекиси → кислоты → оксикислоты → эстолиды → асфальтогеновые кислоты;

- углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды.

Первая цепочка приводит к образованию кислых продуктов, вторая нейтральных.

Продукты глубокого окисления и уплотнения – оксикислоты, асфальтогеновые кислоты, асфальтены, карбены и карбоиды в отличие от смол и кислот нерастворимы в масле; иногда они образуют коллоидные растворы или выпадают в осадок. Характерный состав загрязняющих примесей в масле приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Состав примесей в отработанном масле[22]

Наименование примесей	Количество примесей, %	
	Дизельные двигатели	Бензиновые двигатели
Асфальтены:		
Минимальное	3	5
Максимальное	10	30
Среднее	7	19
Карбены и карбоиды:		
Минимальное	80	37
Максимальное	90	88
Среднее	86	72
Неорганические компоненты		
Минимальное	4	4
Максимальное	17	38
Среднее	7	9

Моющие свойства – это способность предотвращать сцепление частиц продуктов, получающихся в процессе окисления, как между собой, так и с металлическими поверхностями.

Для увеличения вышеназванных свойств во все современные масла добавляют специальные присадки. При работе двигателя на масле с моющей присадкой резко уменьшается образование, как высокотемпературных отложений (лаков), так и низкотемпературных продуктов в виде осадков и шламов. Большая часть моющих присадок принадлежит к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы присадки обволакивают твердые частицы продуктов старения масла, не давая этим частицам слипаться; размывают крупные скопления частиц и препятствуют осаждению их из масла и прилипанию к металлическим поверхностям; смывают с поверхностей смолистые продукты.

В присутствии присадки углеродистые частицы получаются настолько мелкодисперсными, что отработанные масла с моющими присадками, слитые из двигателей, практически не отстаиваются при длительном выдерживании в отстойниках при температуре не менее 80°C и вообще трудно поддаются восстановлению на маслорегенерационных установках.

Изменение вязкости моторного масла происходит при разбавлении тяжелыми фракциями горючего [21]. Обычно в моторном масле содержание топлива не превышает 3-7 %. Влияние разжижения масла топливом представлено в таблице 1.4.

Таблица. 1.4 - Влияние содержания топливных фракций в масле на его вязкость и температуру вспышки

Содержание в масле топливных фракций, %	Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт		Температура вспышки, °С	
	Бензин	Дизельное топливо	Бензин	Дизельное топливо
0	8,8	9,4	194	165
3	7,5	8,1	79	155
5	6,9	7,7	65	148
7	6,1	7,1	48	121
10	5,8	6,4	41	84

Чем выше температура вспышки, тем большее время масло сохраняет первоначальные свойства при нагревании, тем меньше нагарообразование и испаряемость.

1.3 Классификация отработанных моторных масел

В РФ качество отработанных смазочных материалов (ОСМ) определяется ГОСТ 21046-89 [26].

Настоящий стандарт распространяется на отработанные нефтепродукты: масла, промывочные жидкости и другие нефтепродукты, предназначенные для регенерации и утилизации с учетом условий, обеспечивающих сохранение внешней среды.

В соответствии с этим стандартом ОСМ разделены на три группы.

Первая группа – «Масла моторные отработанные (ММО)». Она включает в себя глубоко окисленные высоколегированные моторные масла, в том числе масла, применяемые в трансмиссиях и смеси их с индустриальными маслами, подлежащие регенерации. По своему компонентному составу содержат присадки и продукты их разложения (4-8%), смолы и другие продукты окисления (до 3%), органические соединения цинка, бария кальция, серы, фосфора (до 2%), а также канцерогенные продукты неполного сгорания топлива и продукты износа деталей двигателя.

Вторая группа – «Масла индустриальные отработанные (МИО)». В данную группу входят нелегированные масла, которым свойственно применение в мягком температурном режиме, в том числе выделенные из отработанных эмульсий, смеси индустриальных масел, турбинные, компрессорные, гидравлические, вакуумные, приборные, трансформаторные, конденсаторные, кабельные и смеси их с индустриальными, подлежащие регенерации.

Третья группа – «Смеси нефтепродуктов отработанных (СНО)». Эта группа включает продукты, не пригодные для переработки с получением основ смазочных масел. К ним относятся - смеси нефтепродуктов отработанных, применявшиеся в качестве промывочных жидкостей: бензин, в том числе уайт-

спирит, керосин, дизельное топливо, нефтяные масла, не отвечающие требованиям групп ММО и МИО, трансмиссионные масла, смеси нефти и нефтепродуктов, собранные при зачистке резервуаров, трубопроводов, железнодорожных цистерн, нефтеналивных судов и другого оборудования, подлежащие переработке в смеси с нефтью. Кроме того наличие в составе этой группы верхнего слоя из очистных сооружений фактически предопределяет присутствие в них органических и неорганических соединений, не предсказуемых как по составу, так и по количеству.

По физико-химическим показателям отработанные нефтепродукты должны соответствовать нормам и требованиям, указанным в таблице 1 приложения Г.

Технические требования к регенерированным моторным маслам определяются по техническим условиям ТУ - 32 -ЦТ - 647 – 80 «Масла моторные регенерированные». Масла М -12БР и М - 14 БР должны соответствовать требованиям настоящих технических условий, указанных в таблице 1 Приложения В.

Следует заметить, что на сегодняшний день достаточно жесткие требования ГОСТ 21046-86 не выполняются по целому ряду причин. В первую очередь они не отражают низкого уровня технологии сбора и переработки отработанных масел.

Особенно трудно выполнить требования к содержанию в отработанных маслах воды, так как сборщики не имеют возможности собирать отдельно обводненные отходы (шлам со дна резервуаров, выделенный из водомасляных эмульсий верхний слой, стоки после промывки емкостей), а также удалять из них воду.

Опыт крупных переработчиков отработанных масел в России показывает, что реально поставляемые в течении нескольких последних лет СНО стабильно содержат в среднем от 6 до 10% воды[23], что значительно усложняет технологию переработки.

1.4 Существующие способы очистки отработанных моторных масел

1.4.1 Физические методы

К традиционным физическим методам регенерации отработанных масел относятся такие, при которых, не затрагивая химической основы очищаемых масел, удаляют лишь механические примеси, т.е. пыль, песок, частицы металла, вода, смолистые, асфальтообразные, коксообразные и углистые вещества, а также топливо [22]. Наиболее распространены следующие физические методы регенерации: отстаивание, сепарация (центрифугирование), фильтрация, промывка водой, выпаривание.

Отстаивание отработанных масел основано на том, что механические примеси и вода, находящиеся в масле во взвешенном состоянии, осаждаются с течением времени.

Содержание механических примесей в верхнем слое масла уменьшается, а в нижнем увеличивается в зависимости не только от температуры масла, но и от времени отстаивания (табл. 1.5) [22, 27] .

Таблица 1.5 - Зависимость содержания в масле механических примесей от продолжительности отстаивания при $t = 80\text{ C}$

Расстояние от дна, мм	Содержание примесей, %, при продолжительности отстаивания				
	1ч	3ч	6ч	12 ч	18ч
240	0,14	0,09	0,03	0,00	0,00
180	0,16	0,11	0,07	0,00	0,00
120	0,18	0,10	0,11	0,03	0,00
60	0,19	0,23	0,23	0,19	0,00
1	0,21	0,33	0,50	0,73	0,92

Полное осаждение механических примесей произошло только после 18 ч отстаивания.

Отстаивание ОММ от механических примесей и воды и при подогреве не всегда приводит к желательному результату: иногда даже при длительном процессе

отстаивания значительное количество примесей остается во взвешенном состоянии, т.е. практически масло не отстаивается.

Наиболее широко распространен в области обезвоживания масел и очистки от механических примесей процесс сепарации (центрифугирования) [27, 28, 29].

Под влиянием центробежных сил наиболее тяжелые загрязняющие примеси отесняются к стенкам сосуда, образуя кольцевой слой отложений; следующий слой состоит из выделяющейся воды, а третий кольцевой слой, расположенный у оси вращения, представляет собой очищенное масло.

Глубина очистки масла сепаратором при данной скорости вращения определяется главным образом разностью плотностей масла и примесей, а также степенью дисперсности последних. В зависимости от характера загрязнений очистку масла в сепараторах можно проводить способом осветления или способом сепарации.

Моторное масло, как правило, очищают способом осветления; загрязненное механическими примесями, с незначительным количеством влаги (0,1-0,3%) - путем осветления, а при сильном увлажнении - сепарацией.

Нигде масло не смешивается так интенсивно с воздухом, как при сепарации. Эффективность работы сепаратора сильно зависит от количества находящейся в масле воды. По мере уменьшения содержания воды в масле эффективность ее отделения уменьшается. Необходима многократная сепарация, чтобы извлечь из масла следы воды. Поэтому в системах очистки после центрифуг используют фильтр-пресс, доочищающий сепарированное масло от следов воды и механических примесей [29] или специальные фильтрующие центрифуги (рис. 1.3) [30, 31].

Так же сепарацию можно совместить с выпариванием [50]. Под действием центробежных сил исходное сырье разделяется на тонкие пленочные слои и нагревается, в результате происходит возгонка отдельных фракций, причем в

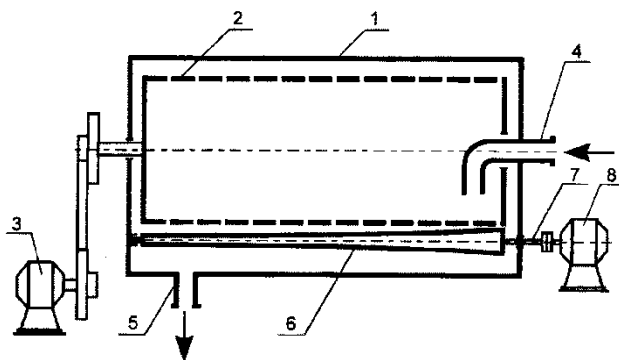


Рисунок 1.2 - Общий вид конструкции фильтрующей центрифуги: 1 – корпус; 2 – фильтр; 3 – электродвигатель; 4 – впускной трубопровод; 5 – выпускной трубопровод; 6 – устройство восстановления фильтра ; 7 – приводной вал; 8 - электродвигатель.

самом начале, где температура самая низкая, происходит испарение наиболее легколетучих фракций, например бензина, далее с повышением температуры стенок ротора испаряются все менее и менее летучие компоненты - керосин, дизельное топливо и т.д. (рис. 1.3).

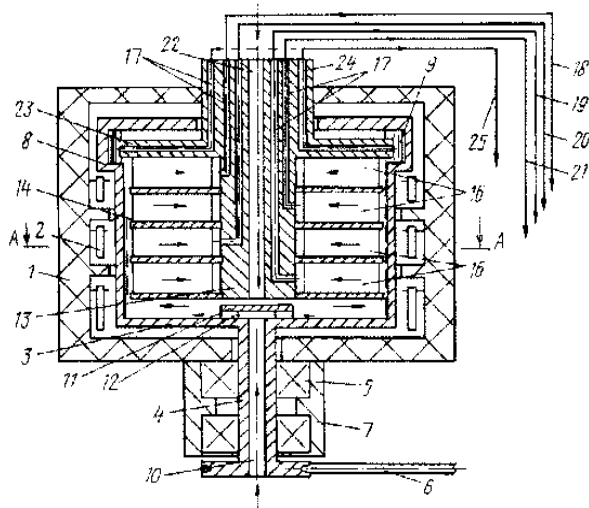


Рисунок 1.3 - Продольный разрез установки: 1 - теплоизоляционного корпуса; 2 - кольцевыми нагревателями 2; 3 – ротор; 4- валу; 5- подшипники; 6 - приводом; 7 - втулка 7; 8 - кольцевая камера; 9 - тяжелой фракции; 10 - центральный осевой канал; 11 - шайба; 12 - радиальные каналы; 13 - неподвижный ротор; 14 - диски; 15 - лопатками; 16 - технологические камеры; 17 - осевых каналов 17; 18, 19, 20, 21 - трубопроводы; 22 - канал для подачи исходного продукта; 23 - напорный диск; 24 - каналы напорного диска; 25 - трубопроводы.

Также известно устройство имеющее камеру-испаритель [51], которая соединена через собственную стенку с верхнюю часть камеры сепарации.

Устройство очищает масло двумя способами сепарированием от песка с помощью центробежных сил и выпариванием от воды путём его нагрева.

Следующим видом восстановления отработанных ММ является их промывка водой для удаления из них кислых продуктов - водо-растворимых низкомолекулярных кислот, а также мыл - солей органических кислот, растворимых в воде. Промывка водой не обеспечивает полного восстановления масел при глубоком их старении.

Температура масла при промывке водой (рекомендуется применять горячую воду) имеет существенное значение. При температуре ниже 60 °С затрудняется отделение воды от масла, а при более высокой температуре шлам может растворяться в масле.

Для очистки отработанного моторного масла от воды и топлива известна установка работающая по принципу выпаривания [32, 33]. Сущность метода основана на разбении струи нагретого до 80 - 95°С отработанного масла в испарителе создан режим низкотемпературной вакуумной сушки: давление 1,3 – 26,7 кПа и температура не выше 90°С.

Наиболее производительным физическим методом очистки масла является фильтрование[22]. Фильтрующие материалы, применяемые для очистки нефтяных масел, весьма разнообразны и различаются по фильтрационным показателям, физико-химическим свойствам, химическому составу, способам изготовления и т. д.

Различаются фильтрующие материалы для грубой очистки, обычно обеспечивающие тонкость фильтрования более 70 - 100 мкм; материалы, обеспечивающие среднюю тонкость очистки (от 20 до 60 мкм); материалы для тонкой очистки (от 5 до 20 мкм). Такое деление является весьма условным, так как требуемая тонкость фильтрования зависит от условий применения масла конкретного сорта.

Рассматривают две группы фильтрующих материалов - поверхностные и объемные. Считается, что материалы поверхностного действия имеют толщину всего в несколько раз больше, чем размер задерживаемых ими частиц, и задерживают эти частицы на своей поверхности, а материалы объемного действия имеют толщину на

несколько порядков больше, чем размер задерживаемых ими частиц, оседающих главным образом в глубине материала.

подавляющее большинство объемных фильтрующих материалов изготавливают из весьма разнообразных по химическому составу волокон. Волокна применяют при производстве таких широко распространенных фильтрующих материалов, как ткани, натканые текстильные материалы, бумаги, картон, войлок; волокна также используют в несвязанном виде в конструкциях набивных и навивных фильтров [34].

Наряду с волокнами для изготовления фильтрующих материалов применяют разнообразные порошки - металлические, минеральные, пластмассовые, стеклянные и т. д.

В последние годы возрастает интерес к нетрадиционным способам фильтрования. Так зарубежная промышленность значительно расширила производство фильтрующих материалов мембранного типа. Опыт таких фирм, как Millipore(США), Sartorius (ФРГ) показывает, что возможно промышленное применение мембранных фильтрующих материалов на основе нитрата и ацетата целлюлозы, фторопласта, полиамида, поливинилхлорида, тефлона и т. п.

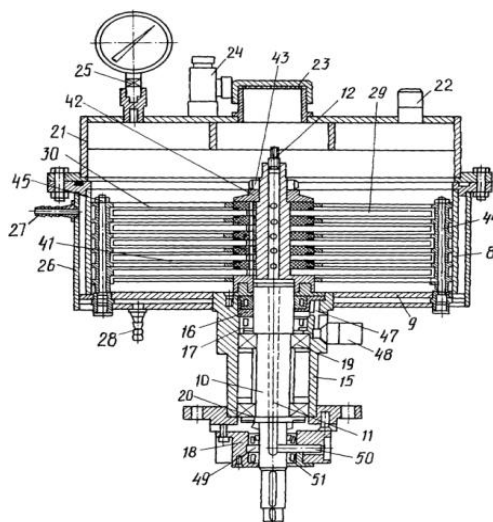
Большое количество работ, вышедших в последнее время, посвящено изучению ультра- и микрофильтрации отработанных масел с использованием как полимерных [35,39], так и керамических [36, 37 ,38] мембран.

Среди полимерных мембран можно выделить ацетатцеллюлозные и полисульфоновые, фторопластовые. Керамические мембраны применяются как одноканальные, так и 19 -канальные.

В работе [40] отмечается, что полимерные мембраны химически нестабильны и максимальные условия, при которых они могут быть применены - это $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\Delta P = 1$ МПа.

Исследователями [41] также была изучена диффузия асфальтенов через пористые мембраны и на основе полученных результатов предложена "динамическая" коллоидная модель структуры асфальтенов, в соответствии с которой данные структуры непрерывно меняются в зависимости от температуры, концентрации и содержания растворителя, в котором они диспергированы.

Для разделения технических жидкостей в широком диапазоне применения известны несколько типов мембранных аппаратов [42, 43, 44]. Один из них представлен на рисунке 1.4.



Рисунке 1.4 Мембранный аппарат для разделения технических жидкостей: а) общий вид мембранного аппарата с присоединенным электродвигателем; б) разрез мембранного аппарата. 1-Мембранный аппарат; 2- муфты; 3- с электродвигателем; 4- рама; 5,6- крепежные элементы; 7-регулируемые опоры; 8- цилиндрический корпус; 9- плоское днище; 10- центральный вал; 11- внутренний канал; 12,13- верхняя и нижняя торцевые пробки; 14- перфорационные отверстия; 15- сальниковая коробка; 16,17- сальниковые уплотнения; 18- нажимная втулка; 19,20-центрирующие подшипники; 21- верхняя крышка; 22- штуцер ввода исходной смеси; 23- горловиной; 24- предохранительным клапаном; 25- манометр; 26- «рубашкоа» для термостатирования; 27, 28- штуцера ввода и вывода хладагента; 29- мембранные элементы; 30-сепараторные элементы; 31- сборка из жесткой недеформируемой основы; 32- дренажный слой; 33-две полупроницаемые мембраны; 34-герметизирующий слой; 35- отверстие; 36,37- внутреннее и периферийное кольца; 38- радиальные перемычки; 39-о центральное отверстие; 40- отверстие в периферийном кольце; 41- шайбы; 42- нажимная втулка; 43-уплотняющая гайка; 44- шпильки; 45- гайки; 46- проставочные втулки; 47- системы каналов; 48- штуцер; 49,50- системы кольцевого и радиального каналов втулки; 51- радиальный.

Достижение высокого качества разделения обеспечивается в предложенном аппарате за счет предотвращения загрязнения поверхности мембран при описанной выше турбулизации жидкости. Это обеспечивает постоянную при работе аппарата чистоту поверхности мембраны и высокое качество очистки.

Так же известен способ ультраfiltrации моторного масла [45]. При использовании этого способа очистки в отработанное моторное масло, подлежащее мембранному разделению после центрифугирования, вносится

гранулированный полиэтилен со средними размерами частиц 0.04-0.13 мм в количестве 0.19-1.0 кг/м² мембранной поверхности под высоким давлением, которое не допускает осаждения полиэтиленовых частиц. После этого полученную жидкость в пульсирующем режиме подают в мембранный модуль трубчатого или плоскорамного типа, где и осуществляется процесс мембранного разделения.

1.4.2 Химические методы

Химические методы очистки масла основаны на активной реакции загрязняющих веществ со специальными реагентами вводимыми в отработанное масло. После химической реакции образуются новые соединения, легко удаляемые из масла. К химическим методам очистки относятся кислотная и щелочная очистки, окисление кислородом, гидрогенизация, а также осушка и очистка от загрязнений с помощью окислов, карбидов и гидридов металлов. Серноокислотная очистка является самым старым и широко распространенным в нефтяной промышленности методом удаления из масляных дистиллятов асфальто-смолистых веществ, кислорода и серосодержащих соединений и других нежелательных примесей [22].

Серная кислота как химический реагент в первую очередь действует на более реакционноспособные вещества, находящиеся в отработанном масле, такие как смолы и асфальтены, карбоновые и оксикислоты, фенолы и другие продукты окисления.

Существуют проекты стационарных и передвижных установок (рис.1.5) для регенерации отработанных масел по схеме кислота – глина [22].

Недостатком серноокислотной очистки является образование большого количества кислого гудрона, который является трудно утилизируемым и экологически опасным продуктом. Кроме того серноокислотная очистка не обеспечивает удаление из отработанных масел полициклических и высокотоксичных соединений хлора.

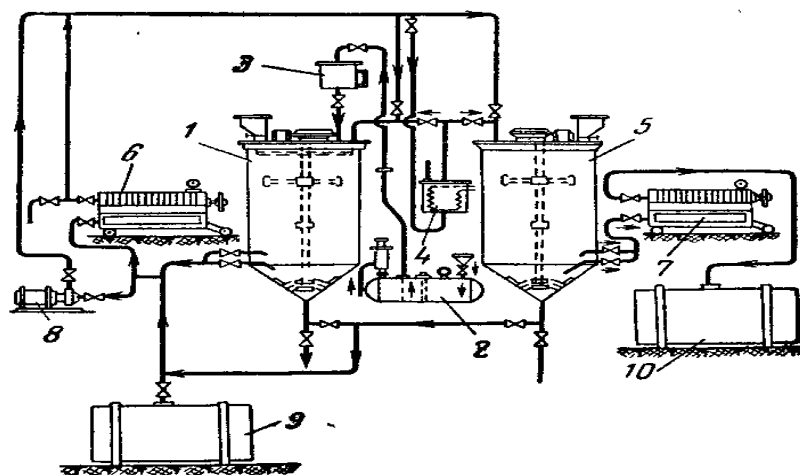


Рисунок 1.5. Технологическая схема передвижной установки типа ОРГРЕС, работающего по методу кислота-глина:

1-кислотная мешалка; 2-монжус серной кислоты; 3-дозатор; 4-электроподогреватель; 5-контактная мешалка; 6,7-фильтрпрессы; 8-грязевой насос; 9-емкость отработанного масла; 10-емкость регенерированного масла.

Щелочная очистка может быть завершающим этапом после сернокислотной очистки или первоначальным этапом щелочноземельной очистки, а также самостоятельным процессом при регенерации отработанных масел. Для щелочной очистки обычно применяют каустическую соду, кальцинированную соду и тринатрийфосфат.

Для щелочной очистки отработанных масел известны установки, в которых эмульсия при нагревании до 130°C в закрытых аппаратах и при повышенном давлении легко разрушается (например, в установках типа РМ-50, РМ-100-63 и др.[22]).

Чаще всего очистку ведут раствором, содержащим 2,5—4% едкого натрия (плотностью 1,03—1,05) и при температуре 70 - 80 °С.

Щелочные реагенты (Na_2CO_3 и Na_3PO_4) применяются и как эффективные коагуляторы при регенерации отработанных масел.

Известен способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений [46, 47]. Сущность: в предварительно нагретое масло вводят 0,5-1,0% 50%-ного водного раствора тиокарбамида в расчете на массу очищаемого масла.

1.4.3 Физико-химические методы

Физико-химические методы восстановления отработанного масла нашли весьма широкое применение. К ним относят коагуляцию, адсорбцию и селективное растворение содержащихся в масле загрязнений.

Коагуляция – укрупнения частиц загрязнений, находящихся в масле в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, осуществляется с помощью специальных веществ, так называемых коагулянтов, к которым относятся электролиты неорганического происхождения, поверхностно активные вещества (ПАВ), не обладающие электролитическими свойствами коллоидные растворы ПАВ и гидрофильные высокомолекулярные соединения.

В последнее время проявляется большой интерес к вопросам разделения, глубокой осушки и тонкой очистки различных систем, в том числе нефтяных масел, на основе применения новых избирательных адсорбентов — молекулярных сит (цеолитов) [22].

Адсорбция различных веществ природными кристаллическими адсорбентами, имеющими поры молекулярных размеров, была названа «персорбцией», а сами кристаллические адсорбенты, способные к избирательной адсорбции по размерам и форме молекул, получили название «молекулярные сита».

Различаются три основные группы природных цеолитов[22]:

- шабазит $\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- натролит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- гейландит $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Сорбционные свойства молекулярных сит восстанавливаются полностью практически без потери цеолита. На рис. показана принципиальная установка с молекулярными ситами (рис.1.6).

Обводненное масло из сырьевого бака с определенной скоростью подается насосом снизу в адсорбер, включенный в цикл очистки. Проходя сквозь слой активированного адсорбента, оно осушивается.

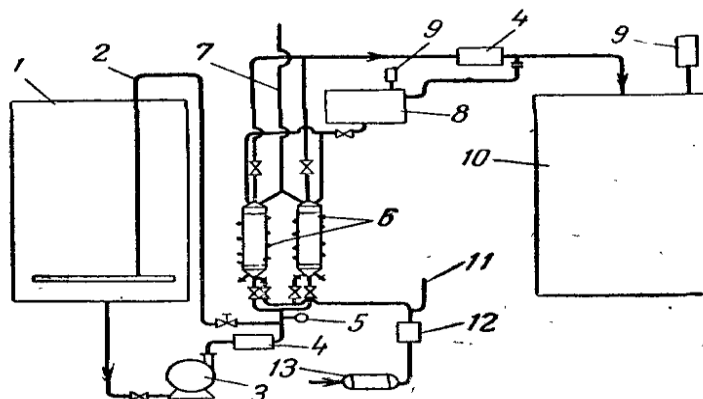


Рисунок 1.6. Принципиальная схема установки с молекулярными ситами:

1 - бак «сырого» масла; 2-линия сброса масла; 3-насос; 4-фильтры тонкой очистки; 5-манометр; 6-адсорберы (десорберы); 7-газоход; 8-промежуточный бачок для сухого масла; 9-патроны с цеолитом типа NaA; 10- бак-сборник «сухого» масла; 11-термопара; 12-печь для нагрева воздуха; 13-воздуходувка.

В качестве адсорбционной очистки известен способ [48], который включает фильтрование через адсорбент (силикагель или смесь силикагеля и песка).

При этом адсорбент дополнительно содержит 96-99% серную кислоту при весовом соотношении адсорбент: кислота 1:(0,25-0,5). Процесс ведут при температуре 100-200°C со скоростью, обеспечивающей время пребывания масла в зоне контакта с адсорбентом не менее 1 часа.

Известен способ получения дизельного топлива из отработанного моторного масла [49]. Отработанное моторное масло нагревают до 40°-50°, смешивают с 20%-30% водным раствором силиката натрия в соотношении 20:1÷2, перемешивают 15-20 мин, а затем центрифугируют при 2500-3000 об/мин в течение 15-20 мин. В конце отделяют осадок с последующей вакуумной перегонкой.

1.4.4 Комбинированные методы

На практике часто прибегают к различным комбинациям способов, чтобы обеспечить достижение более высокого эффекта очистки.

При выборе метода регенерации или комбинации методов необходимо учитывать характер и природу продуктов старения отработанных масел и требования, предъявляемые к регенерированным маслам, а также количества

собираемых отработанных масел. Располагая этими данными, можно определить, какие физико-химические свойства масла требуют исправления и, следовательно, выбрать соответствующий способ его восстановления. Воду и твердые механические примеси удаляют из масла при помощи простейших методов регенерации — отстоя и фильтрации. В случае наличия в отработанном масле топлива и растворенных или химически связанных продуктов старения используют, в зависимости от их характера, более сложные методы разделения.

Основные схемы регенерации различных отработанных масел в зависимости от сорта, степени и характера их загрязнения, а также от дальнейшего назначения регенерированных масел применяются на практике обычно в следующих сочетаниях[4, 10, 14,22]:

- 1) отстой и фильтрация;
- 2) отстой, обезвоживание и фильтрация;
- 3) отстой, обработка адсорбентами и фильтрация, в том числе отгоном воды;
- 4) отстой, отгон топлива, обработка адсорбентом и фильтрация;
- 5) отстой, обработка адсорбентом, отгон горючего и фильтрация;
- 6) отстой, обработка ПАВ, отгон топлива, обработка адсорбентом и фильтрация;
- 7) отстой; обработка ПАВ, адсорбентом, отгон топлива и фильтрация;
- 8) отстой, обработка щелочью (или другими щелочными реагентами), адсорбентом и фильтрация;
- 9) отстой, обработка кислотой, адсорбентом и фильтрация;
- 10) отстой, обработка кислотой, щелочью, адсорбентом и фильтрация;
- 11) отстой, обработка кислотой, щелочью, отгон топлива, обработка адсорбентом и фильтрация;
- 12) отстой, отгон топлива, обработка кислотой, адсорбентом и фильтрация.

Ниже рассмотрены основные применяемые на практике схемы регенерации масел. Режим работы свежих масел и характер претерпеваемых

ими изменений в процессе эксплуатации настолько разнообразны, что в каждом случае к выбору оптимального метода регенерации необходимо подходить аналитически.

Решение этой проблемы реализуется двумя основными путями. Первый вариант предполагает хорошо организованную систему сбора отработанных масел и переработку их в больших объемах на крупных маслорегенерационных предприятиях [52]. По второму варианту отработанное масло восстанавливается (перерабатывается) небольшим объемом мелкими предприятиями или непосредственно в условиях строительных и транспортных организаций на разнообразных маломощных установках [53,54,55].

Ниже приведены наиболее распространенные процессы регенерации отработанных масел применяемые в настоящее время.

Процесс кислотнo-кoнтaктнoй oчисткi разработан и используется уже более полувека, но в последнее время установки с использованием такой схемы уже не строят. Процесс включает четыре ступени (рис.1.9):

- атмосферная перегонка (отделение топливных фракций);
- сернокислотная очистка (отделение присадок, смол и других продуктов окисления масел);
- контактная очистка адсорбентами (доочистка от смол и органических кислот);
- вакуумная перегонка (выделение дистиллятных масляных фракций).

Вторичные рафинаты вакуумной перегонки используют без дополнительной обработки в качестве базовых масел для приготовления товарных композиций. Тяжелые газойли и остатки, получаемые при перегонке, используют в качестве топлива для собственных нужд предприятия и для производства пара. Кислый гудрон нейтрализуют известью, перемешивают с отработанным маслом и сжигают в специальных печах. Там где это невозможно из-за больших выбросов сернистого газа, кислый гудрон может быть использован в качестве сырья для производства сульфатов. Фирма «Меткеп» разработала процесс, в котором кислый гудрон смешивают с отбеливающей

глиной и полученный продукт используют в качестве топлива для производства цемента без отрицательных последствий для качества цемента и окружающей среды.

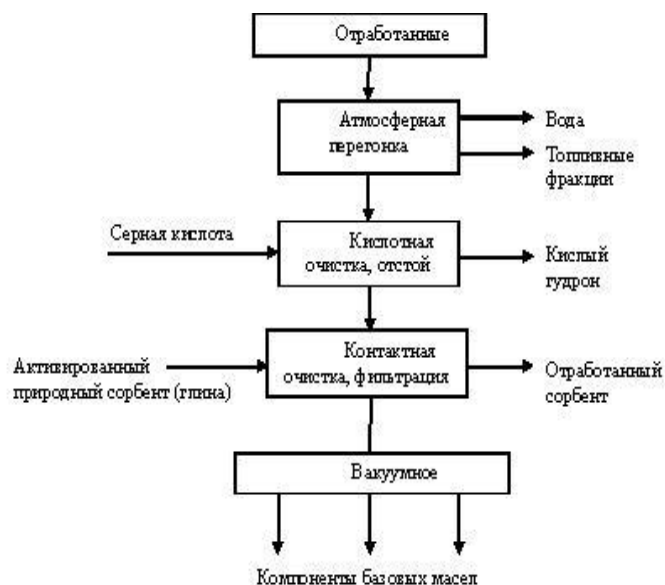


Рисунок 1.7 - Схема кислотно-контактной очистки отработанных масел.

Тем не менее, основным недостатком этого процесса является образование трудно утилизируемого кислого гудрона.

Модифицированный вариант кислотной очистки предложен фирмой «Меткеп». Этот процесс позволяет повысить качество регенерированного масла, снизить энергозатраты и уменьшить процент образования кислого гудрона по сравнению с базовым вариантом. Процесс фирмы «Меткеп» осуществляется в пять стадий (рис.1.8).

После отгонки воды и топливных фракций перед стадией сернокислотной очистки включена операция мягкого термического крекинга, обеспечивающая деструкцию оставшихся присадок и части продуктов окисления масел, что позволяет сократить расход серной кислоты до 15% на сырье. Одновременно с этим предварительная термообработка позволяет сократить время отстаивания кислого гудрона и повысить скорость фильтрации при отделении отработанного сорбента. Еще одним новшеством этого процесса является проведение контактной адсорбционной очистки в две стадии, причем вторая стадия совмещена с вакуумной перегонкой.



Рисунок 1.8 - Схема процесса фирмы «Меткеп»

Наиболее трудно утилизируемым отходом этого процесса является кислый гудрон, образующийся в количестве до 200 кг/т сухого сырья. Его нейтрализуют негашеной известью с получением гранулята, используемого в производстве цемента или в печах для обжига медной руды. Другим отходом является отработанный сорбент (до 60 кг/т сырья), который либо используется в цементной промышленности, либо сжигается в котельных, работающих на твердом топливе.

Французский институт нефти (IFP) разработал процесс, в котором основная масса загрязняющих примесей предварительно удаляется экстракцией жидким пропаном до основной стадии сернокислотной очистки, в результате чего значительно снижается расход серной кислоты и отбеливающей глины, а следовательно, уменьшается объем отходов. При этом выход регенерированных масел увеличивается до 85% на осушенное сырье. Обезвоженное отработанное масло после атмосферной перегонки попадает в экстракционную колонну, где контактирует с жидким пропаном при температуре 75—95°C (рис. 1.9).

Несмотря на серьезные проблемы с утилизацией кислого гудрона — основного недостатка процессов регенерации отработанных масел с использованием сернокислотной очистки, установки такого типа достаточно широко используются во всем мире. Более 100 установок такого типа эксплуатируются в США, ФРГ, Великобритании, Франции, Италии, Швейцарии, Испании, Нидерландах, а также во многих развивающихся странах.

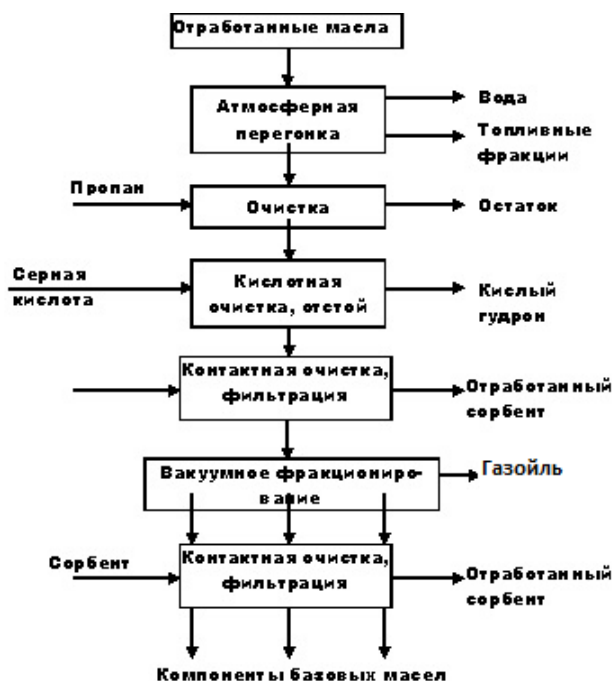


Рисунок 1.9- Схема процесса IFP с применением серной кислоты.

Более прогрессивными, однако, несомненно являются процессы регенерации отработанных масел не использующие серную кислоту.

Фирма «Snamprogetti» усовершенствовала процесс FIN, включив в его схему экстракцию пропаном до и после вакуумной перегонки и добавив ступень гидроочистки (рис.1.10). Таким образом процесс стал пятиступенчатым без ступени сернокислотной очистки.

Аппаратное решение тонкопленочного испарения возможно различными способами, при которых общим является распределение сырья тонким слоем на большой поверхности, подогреваемой высокотемпературным теплоносителем.

Пары сырья с малым пробегом поступают во внешнюю конденсационную систему, а остаток удаляется снизу аппарата.

Одним из процессов регенерации отработанных масел с использованием тонкопленочного испарения разработан канадской фирмой «Mohawk Lubricants». На первой стадии процесса путем однократного испарения осуществляют удаление свободной, эмульгированной воды и бензиновых фракций. Затем в вакуумной колонне при температуре 260—270°C отгоняют керосиновые фракции. Последующую вакуумную перегонку проводят в две

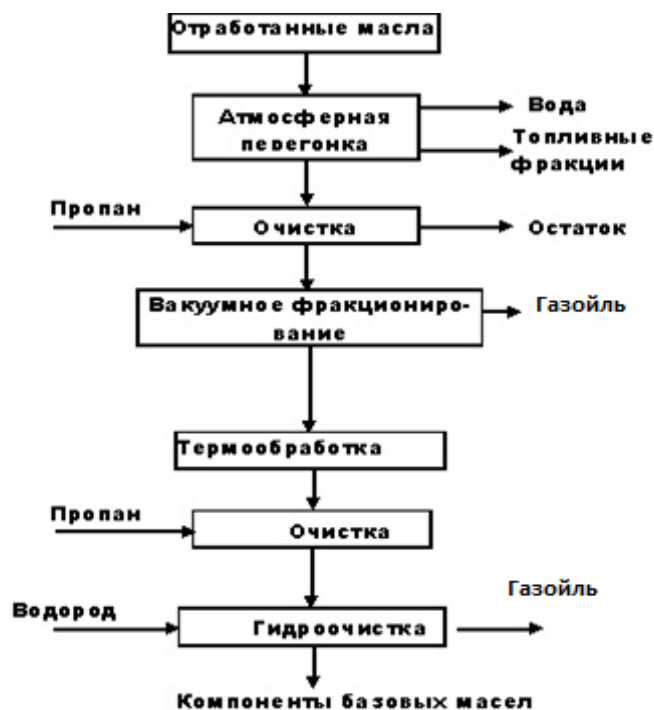


Рисунок 1.10 - Схема процесса фирмы «Snamprogetti»

стадии в тонкопленочных испарителях. Полученные легкий и тяжелый дистиллят для улучшения цвета и удаления серно- и азотсодержащих соединений направляют на гидроочистку (рис. 1.11). Гидроочищенные масла дополнительно обрабатывают гидроксидом натрия. Достоинством процесса является высокое качество конечного продукта, близкое к качеству свежих базовых масел. Получаемые компоненты базовых масел продукты используют в качестве компонентов при изготовлении моторных, промышленных и гидравлических масел.

Остаток вакуумной перегонки используют в производстве дорожного и кровельного битума, а отработанный гидроксид натрия — в целлюлозно-бумажной промышленности.



Рис. 1.13 - Схема процесса фирмы Mohawk Lubricants.

В ряде стран работают и строятся установки с использованием процесса голландской фирмы «Kinetics Technology International» (рис. 1.12), в котором тонкоплёночное испарение используется для отбора тяжелого дистиллята из остатка вакуумной перегонки.

Освобожденное от воды и бензиновых фракций сырье, поступает в колонны вакуумной перегонки, где из отработанного масла отгоняются газойль и три масляные фракции. Остаток вакуумной перегонки направляют в тонкоплёночный испаритель для выделения тяжелого дистиллята. Все полученные масляные фракции на последней стадии процесса подвергают гидроочистке. Этот процесс может применяться для регенерации широкого спектра отработанных масел.



Рис. 1.12. Схема процесса фирмы «КТИ»

Принципиальный недостаток тонкопленочного испарения — потребность нескольких аппаратов для получения нескольких масляных фракций, поэтому капитальные и эксплуатационные затраты чрезмерно высокие.

Ниже представлены установки по восстановлению отработанных масел небольшими объемами.

На рисунке 1.13 показана установка для регенерации отработанных промышленных масел [53], содержащая фильтр предварительной очистки, емкость-дегазатор и устройством формирования тонкослойного потока масла. Предварительно обработанное химическими реактивами загрязненное масло при открытом входном вентиле 1 через фильтр предварительной очистки 2, где осуществляется очистка от грубых (крупнее 100 мкм) механических примесей, поступает в нагреватель 3, где нагревается до 80°C. Нагретое масло насосом 4 подается в корпус устройства формирования тонкослойного потока масла 5. В емкость - дегазатор 6 масло поступает тонкослойным потоком в виде расширяющегося конуса.

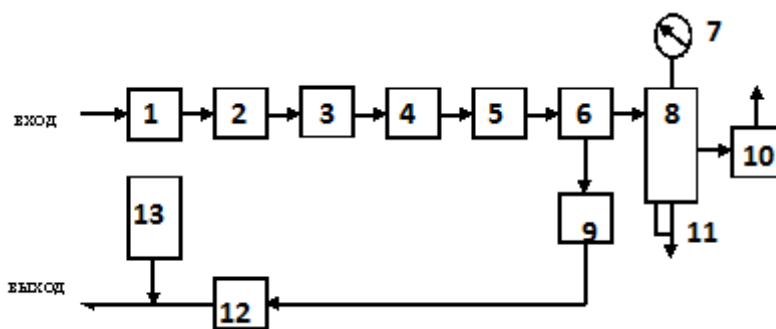


Рисунок 1.13 - Установка для регенерации отработанных промышленных масел: 1- входной вентиль; 2 - входной фильтр предварительной очистки; 3 -нагреватель; 4 - входной масляный насос; 5 - устройство формирования тонкослойного потока масла; 6 - емкость-дегазатора; 7 - конденсатор-отделитель масляных паров; 8- вакуумметр; 9- пробка для слива отстоя масла; 10 - вакуумный насос; 11- выходной масляный насос; 12 - выходной фильтр; 13 - емкость для ввода присадок 13.

Вакуумный насос 10 обеспечивает разрежение в емкости - дегазаторе 6 величиной 10^4 Па, а также удаляет пары воды и легкокипящих примесей, испаряющихся из тонкого слоя масла под действием температуры и разрежения, в конденсатор-отделитель паров 7, где эти пары конденсируются и периодически сливаются из корпуса конденсатора-отделителя паров 7 через пробку для слива 9. Очищенное от растворенной воды и примесей масло откачивается из корпуса емкости-дегазатора 6 насосом 11 и подается на вход выходного фильтра 12, а после фильтрации для ввода присадок из емкости 13.

К комбинированным методам можно отнести установку утилизации отработанного масла [54], принцип действия которой основывается на методе сепарирования (рис.1.14). Сущность способа утилизации: неочищенное

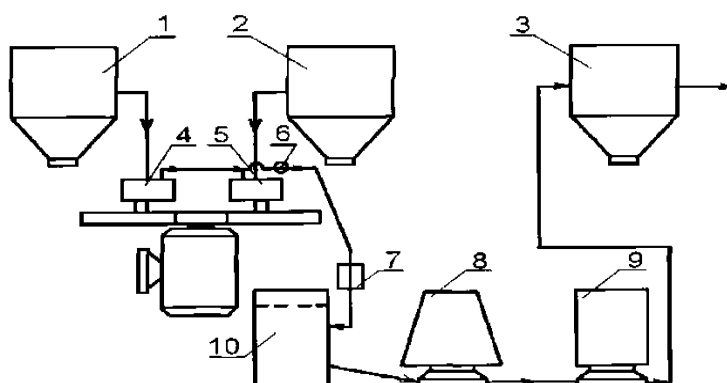


Рисунок 1.14- Блок-схема установки. Позициями на чертеже обозначены: 1 - емкость для отработанного масла, 2 - емкость для дизельного топлива, 3 - емкость для топливно-масляной смеси, 4, 5 - насосы, 6 - регулятор расхода жидкости, например в виде клапана, 7 - ультразвуковой смеситель, 8 - центробежный очиститель грубой очистки, 9 - центробежный очиститель тонкой очистки, 10 - бионакопитель.

отработанное моторное масло вводят в дизельное топливо, затем производят центробежную очистку полученной смеси с разделением на фракции: тяжелую жидкую, легкую жидкую и твердую.

Первый очиститель выполнен с конической вставкой, обеспечивающей грубую очистку, а второй - с цилиндрической вставкой, обеспечивающей тонкую очистку.

Перед центробежной очисткой на топливно-масляную смесь можно воздействовать ультразвуковым полем частотой 20÷28 кГц в течение времени, необходимого для получения гомогенной структуры.

Известен способ утилизации отработанного моторного масла [55], при котором отработанное моторное масло нагревают до 70-80°C и подают в аппарат центробежной очистки. В аппарате центробежной очистки происходит разделение на масляную фазу и водно-масляный шлам. Водно-масляный шлам затем подвергают фильтрации. В результате фильтрации происходит отделение водной фазы и масляного шлама. Масляный шлам можно дальше использовать при производстве асфальта. Масляную фазу подвергают очистке путем хемосорбционной и адсорбционной фильтрации. После чего очищенное отработанное моторное масло добавляют к свежему моторному маслу в количестве не более 30%.

1.5 Экономические и экологические аспекты восстановления отработанных моторных масел

Проблема экономии и рационального использования нефтепродуктов, в том числе смазочных масел на минеральной и синтетической основе, приобрела особую актуальность.

Одним из основных поставщиков отработанных смазочных материалов является автомобильный транспорт. Потенциально в России минимальное количество отработанного моторного масла составляет порядка 500 тыс. тонн ежегодно [65]. Для снижения ущерба окружающей среде таким количеством отработанных масел, необходима контролируемая утилизация.

Однако в России в настоящее время установок или заводов по утилизации с соблюдением природоохранного законодательства недостаточно. Тем не менее органы государственной власти выдают лицензии на сбор и утилизацию отработанных масел. На основании лицензии осуществляется сбор отработанных масел и продажа их в качестве топлива для прямого сжигания в неспециализированных печах без предварительной очистки от загрязняющих биосферу примесей. Такая организация рынка отработанных смазочных материалов противоречит принципам защиты окружающей среды [95].

Наиболее перспективным направлением утилизации и повторного использования ОММ представляется применение их после переработки по прямому назначению, т.е. ОММ нужно рассматривать в качестве сырьевой базы для производства различных ценных нефтепродуктов, а не в качестве отходов промышленного производства [94].

Рассмотренные ранее технологические процессы регенерации отработанных масел обеспечивают примерно одинаковый уровень качества получаемых масляных фракций (рис. 1.8 – 1.13).

Стоимость строительства данных установок (при одинаковой мощности) увеличивается в порядке их описания, а некоторые технико-экономические показатели этих процессов приведены в таблице 1.7.

Проблемы экологической безопасности применения смазочных материалов неотделимы от утилизации ОММ, которые в настоящее время являются одними из наиболее распространенных техногенных отходов, негативно влияющих на все объекты окружающей среды — атмосферу, почву и воду.

Таблица 1.7-Технико-экономические показатели промышленных процессов регенерации отработанных масел

Наименование показателя	Процессы			
	Meinken	IFP	Shamprogetti	КТИ
1	2	3	4	5
Выход базовых масел*	77,8	90	90-92	92

1	2	3	4	5
Выход побочных продуктов*	13,4	10	8-10	8
Выход вредных отходов*	11,5	Нет	Нет	Нет
Удельные энергозатраты на 1 т сырья				
- электроэнергия, кВт·ч	1070	57	50	30
- водяной пар, кг	Нет данных	510	900	250
- вода, м ³	4,5	32	65	60
- топливо, 10 ⁹ Дж	Нет данных	4,7	3,3	1,5

*Выход в тоннах на 100 т сухого масла после удаления воды и топлива.

Необходимость утилизации ОММ в настоящее время ни у кого не вызывает сомнений, поскольку их захоронение и уничтожение (в основном — путем сжигания) порождают подчас еще большие экологические проблемы, чем сами ОММ, и при значительных затратах не позволяют повторно использовать ценное вторичное сырье, что невыгодно уже с экономической точки зрения. При этом весьма важно, чтобы процессы утилизации сами по себе не представляли существенной угрозы биосфере.

Наиболее рациональным направлением в решении современных экологических проблем представляется практическая реализация концепции предотвращения загрязнения, поскольку колоссальные затраты на устранение возникших загрязнений и невозможность предвидеть и устранить все их последствия целиком и полностью оправдывают разработку более безопасных технологий и создание принципиально нового оборудования.

Важнейшее условие организации малоотходного производства — наличие системы обезвреживания неиспользуемых отходов, в первую очередь токсичных. При этом воздействие отходов на окружающую среду не должно превышать предельно допустимых концентраций.

Наметились следующие пути создания малоотходных технологий:

- 1) комплексная переработка сырья;
- 2) разработка принципиально новых процессов и схем получения известных видов продукции;

3) рекуперация промышленных отходов;

4) разработка и создание территориально-промышленных комплексов с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов.

Подводя итог выше изложенному, необходимо отметить, что регенерация минеральных ресурсов, как и любая техногенная система, не может являться решением экологических проблем, однако она позволяет сократить, по возможности, количество загрязнений, поступающих в окружающую среду.

Анализируя ситуацию по утилизации моторных масел, сложившуюся в настоящее время в России, можно сделать вывод о том что наиболее выгодно осуществлять сбор отработанных масел по эксплуатационным группам, а их регенерацию производить на мобильных установках непосредственно на местах их применения.

1.6 Основные положения теории ультрафильтрации в пористой перегородке

В данном подразделе рассмотрены данные в объёме, необходимом для разработки технологических процессов разделения отработанных моторных масел ультрафильтрацией.

Ультрафильтрацией называется процесс разделения, заключающийся в продавливании раствора через полупроницаемые мембраны, которые пропускают растворитель и задерживают растворённые вещества. Процесс ультрафильтрации занимает промежуточное положение между нанофильтрацией и микрофильтрацией (рис.1.17). Ультрафильтрационные мембраны имеют размер пор от 20 до 1000 А (или 0,002-0,1 мкм) и позволяют задерживать тонкодисперсные и коллоидные примеси.

Процессы микрофильтрации, ультрафильтрации очень схожи друг с другом по природе. Разделение растворов и коллоидных систем методами ультра- и микрофильтрации основано на различии в молекулярной массе или размерах

частиц компонентов разделяемой системы [56]. Кроме этого задерживание мембраной растворённых примесей происходит вследствие адсорбции частиц поверхностью мембраны или блокирования частиц внутри пор, что обычно не характерно для взвешенных частиц, отделяемых при микрофильтрации [56,57].

Частицы, задерживаемые в процессах осмоса, ультрафильтрации, диализа и обратного осмоса, соизмеримы с размерами элементов надмолекулярной структуры полимеров. Отсюда следует, что регулирование разделяющей способности мембран должно проводиться на надмолекулярном структурном уровне с привлечением для этого необходимых приёмов и методов.

Такой подход к классификации мембранных процессов в ряде случаев оказывается удобным, но поскольку в основу его положены внешние признаки процессов, классификация почти всегда производится произвольно [57].

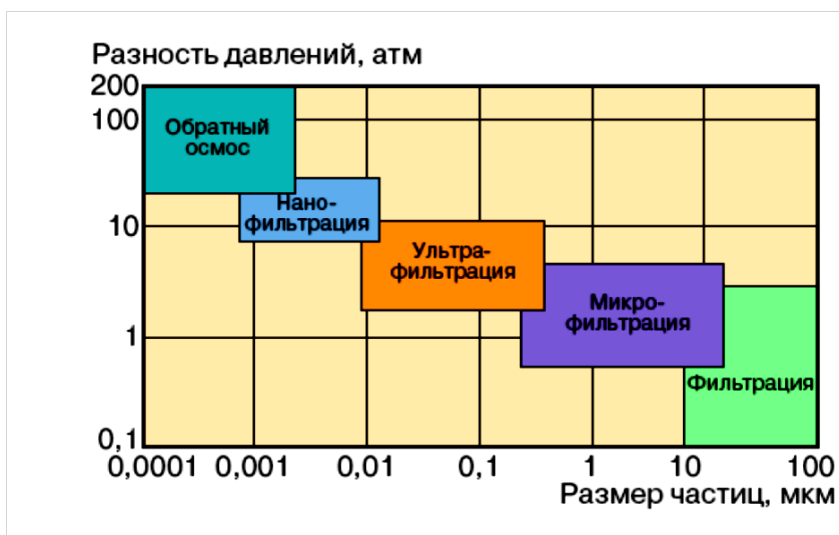


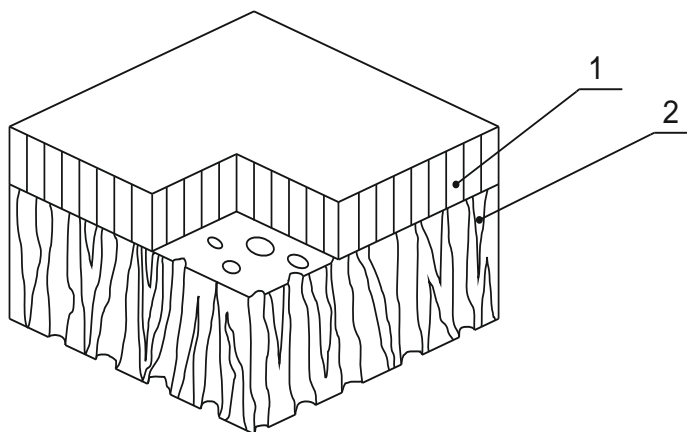
Рисунок 1.15- Классификация баромембранных процессов

В данном случае под растворителем следует понимать базовое моторное масло, а под примесями асфальтены, карбены и карбоиды и различные неорганические примеси.

Из рисунке 1.15 видно, что ультрафильтрация качественно отличается от известной в практике технологии процесса фильтрования, так как позволяет подвергать обработке в основном дисперсные системы с размером частиц более 5 нм [56-62].

Величина пор в ультрафильтрационных мембранах значительно меньше, чем в средах, применяемых для фильтрования, что обуславливает потери напора при продавливании даже дистиллированной воды.

Синтетические полимерные мембраны уже более 100 лет применяются в лабораторной практике для выделения и концентрирования небольшого количества продукта. Но ни ультрафильтрация, ни обратный осмос не имели промышленного применения до тех пор, пока не были изобретены анизотропные мембраны (рис 1.16) [59], у которых плотность и размер пор по толщине пленки существенно различаются в тонком слое на поверхности (skin) и в остальном объеме. Такие мембраны обладают большой проницаемостью 100000 л/м² час для УФ, при высокой селективности – до 99%.



Рисцунок 1.16- Структура анизотропной диффузионной мембраны: 1 – верхний слой 0,1-1,0 мкм; 2 – нижний слой 100 мкм.

В таблице 1 Приложения Д приведены характеристики нескольких основных полимерных мембран, которые используются для УФ [63,64, 66-70] органических сред в настоящее время.

При постоянном рабочем давлении проницаемость раствора через анизотропные полупроницаемые мембраны (ППМ) постоянно снижается. Это явление называется закупориванием пор, которое обусловлено процессом концентрационной и гелевой поляризации на верхнем слое.

Типичная картина изменения соотношения концентраций в объеме исходного раствора при разделении представлена на рисунке 1.17 [56].

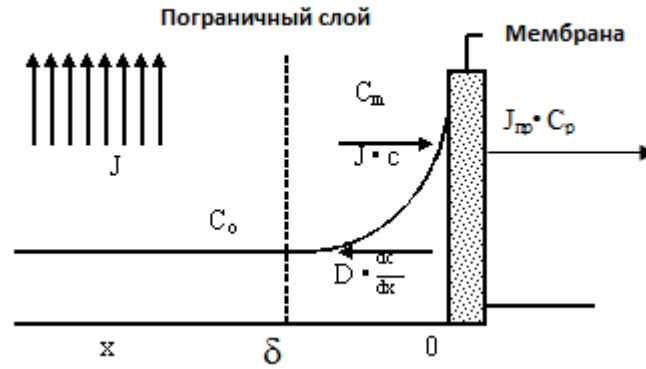


Рисунок 1.17- Распределение концентрации, задерживаемого мембраной вещества у поверхности мембраны

Вдоль мембраны движется поток исходного раствора с объемным расходом J , $\text{м}^3/\text{с}$ и с концентрацией по задерживаемому компоненту C_0 . Под действием движущей силы (градиент давления) через мембрану проникает поток пермеата $J_{\text{пр}}$ с концентрацией компонента $C_p < C_0$. Из-за того, что отток происходит из прилежащего к мембране слоя раствора, в этом слое концентрация компонента растет по мере приближения к поверхности мембраны.

Такой характер изменения концентрации будет одинаков для любого задерживаемого мембраной компонента – неорганических ионов и солей, водорастворимых органических соединений, в том числе высокомолекулярных, для коллоидных и взвешенных частиц.

Скорость падения проницаемости мембран зависит от внешнего давления, от температуры, предварительной обработки мембран. При постоянном давлении эффект уплотнения проявляется заметнее для мембран с большими проницаемостями. Предложено уравнение расчёта проницаемости в любой момент времени [57, 64].

$$G = G_0 \frac{t^{m-1}}{1 + m} \quad (1.4)$$

где G – проницаемость мембраны в рассматриваемом сечении, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

G_0 – начальная проницаемость;

m – коэффициент, характеризующий скорость падения проницаемости за период первых 100 ч работы;

t_c – толщина связанного слоя воды, м;

Необходимо отметить, что наблюдаемое падение производительности вследствие закупоривания мембран часто превышает рассчитанную величину [71]. Детали механизма закупоривания окончательно не выяснены [72], но все типы мембран при любой конструкции аппарата подвержены закупориванию.

Увеличение скорости потока жидкости над мембраной уменьшает закупоривание, но не устраняет полностью.

Для некоторых случаев найден ряд удовлетворительных решений проблемы закупоривания [33, 39, 42-45, 56]:

- фильтрация разделяемого раствора перед обработкой;
- добавление ингибиторов осаждения;
- создание специальных гидродинамических условий процесса.

Важной характеристикой ППМ является их долговечность, которая определяется, прежде всего, химической стойкостью их в разделяемой среде, и устойчивостью к микроорганизмам. Наибольшее распространение получили мембраны из фторопласта, полисульфонамида и на основе ацетата целлюлозы, которые значительно превосходят по характеристикам другие типы мембран, но недостатком их является дороговизна и сложность изготовления [64].

В работах [40], [41] получены следующие данные (рис. 1.20 - 1.22) зависимости производительности и селективности по асфальтенам от времени для керамических мембран со средним диаметром пор 0,1 мкм при условиях $\Delta P \sim 586$ кПа, $T = 110$ °С и скорости в напорном канале $v \sim 6,9$ м/с.

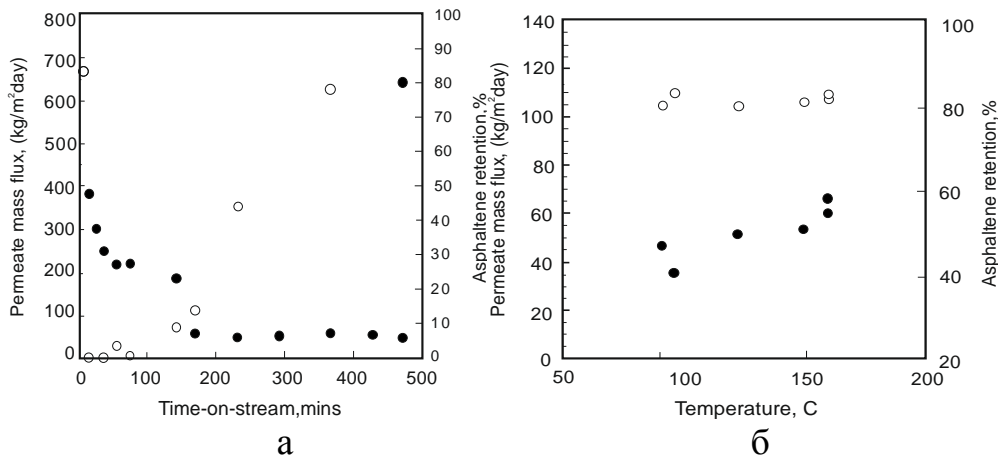


Рисунок 1.18 - Зависимость производительности полупроницаемых керамических по пермеату и селективности по асфальтосмолистым соединениям в зависимости: а - от времени; б - от температуры

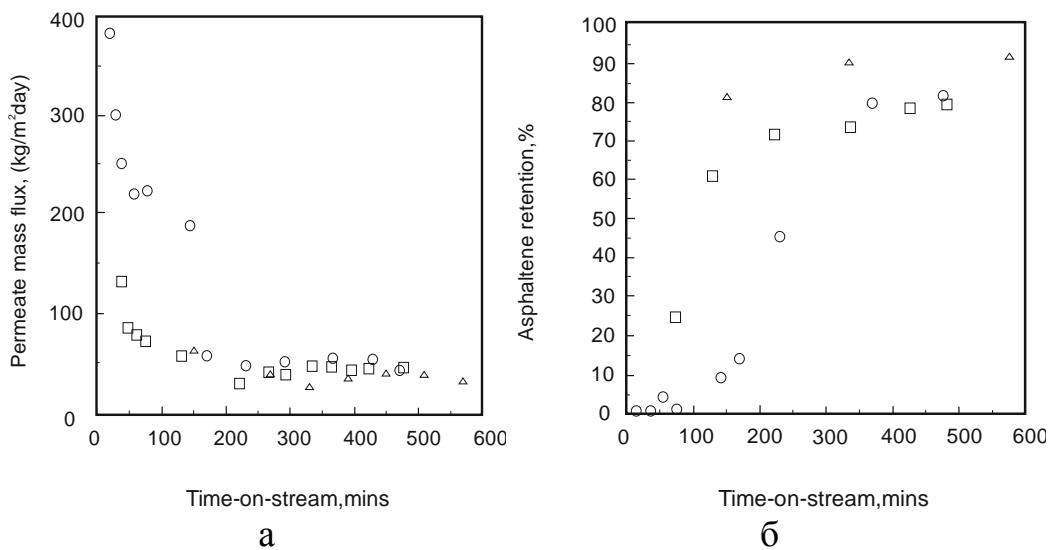


Рисунок 1.19 - Влияние среднего диаметра пор на производительность и селективность по асфальтосмолистым соединениям в зависимости: а – от времени; б – от температуры. Символы обозначают диаметры пор и имеют следующее значение: ○ ~ 0,1 мкм; □ ~ 0,05 мкм; △ ~ 0,02 мкм

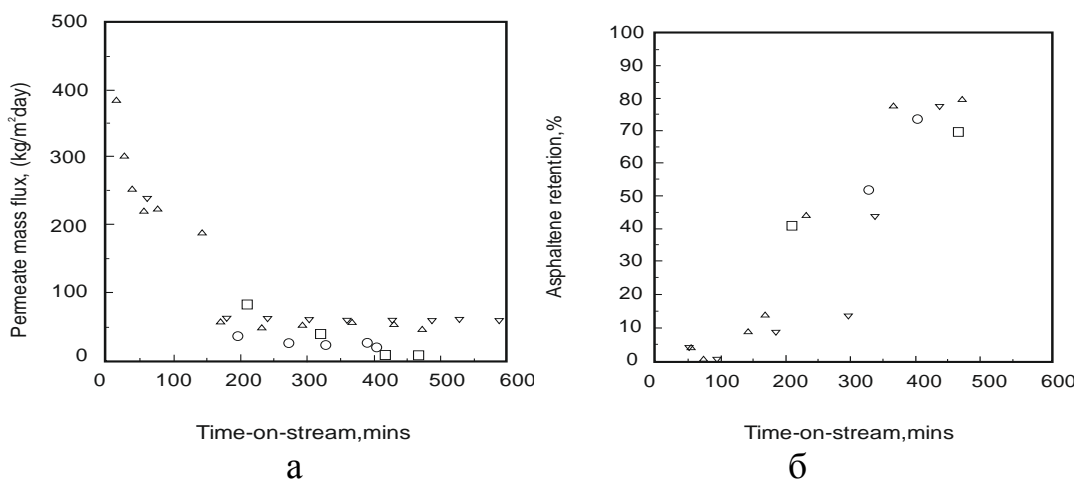


Рисунок 1.20 - Влияние скорости потока жидкости в напорном канале в зависимости от времени ведения процесса разделения на : а - на производительность; б - на селективность по асфальтосмолистым соединениям

Символы обозначают различные значения скорости потока в напорном канале и имеют следующее значение: \bigcirc - 2,3 м/с; \square - 5,0 м/с; \triangle - 6,9 м/с; ∇ - 8,8 м/с.

Из рисунков 1.18 - 1.20 видно что, производительность резко снижалась, но увеличивалась селективность по асфальтенам. Это объясняется образованием гелевого слоя на мембране.

1.7 Модели процесса массопереноса при ультрафильтрации

Первыми моделями для описания процесса ультрафильтрации были пленочная [73] и конвективной диффузии [74], пришедшие из теории массопереноса в обратном осмосе [75, 77, 61, 76–80].

В пленочной теории использовали уравнение проницаемости мембраны и решение одномерного стационарного уравнения диффузии в узком пограничном слое у поверхности мембраны. В последнее решение вводили коэффициент массоотдачи, зависящий от продольной координаты и рассчитываемый по критериальным уравнениям, заимствованным из теории теплопередачи. При этом до образования осадка концентрация на поверхности мембраны растет от значения концентрации на границе пограничного слоя до концентрации гелеобразования, а затем, после образования осадка, остается неизменной. Проницаемость же мембраны продолжает падать уже не из-за увеличения перепада осмотического давления, а за счет роста толщины осадка и, соответственно, его гидравлического сопротивления.

В моделях, основанных на теории нестационарной одно- и двухмерной конвективной диффузии и явлении концентрационной поляризации [76, 77, 81, 82, 83, 84, 85, 86], уравнение материального баланса диффузионного и конвективного потоков частиц у поверхности мембраны, направленных, соответственно, от и к ее поверхности, использовалось в качестве одного из граничных условий. Как и в пленочной модели, концентрация частиц на поверхности мембраны была переменной до образования осадка и постоянной после его образования. Полученные решения достаточно хорошо описывали

процесс тупиковой ультрафильтрации в высокой ячейке с плоской мембраной для растворов нейтральных макромолекул, но во многих случаях занижали производительность проточного процесса [87].

Подход, не построенный на явлении концентрационной поляризации, а рассматривающий процессы ультрафильтрации и микрофильтрации аналогично процессу традиционной фильтрации частиц через пористые перегородки, представлен во многих работах [80, 88, 89, 90, 91, 92], которые можно объединить под названием модели последовательных сопротивлений. Он базируется на уравнении Дарси, в котором проницаемость прямо пропорциональна перепаду давления через мембрану и обратно пропорциональна суммарному гидравлическому сопротивлению мембраны и осадка. Уравнение для описания процесса фильтрования с образованием осадка находят из допущения, что масса образовавшегося осадка прямо пропорциональна объему прошедшего пермеата.

На рисунке 2.1 условно показаны дополнительные сопротивления массопереносу через мембрану.

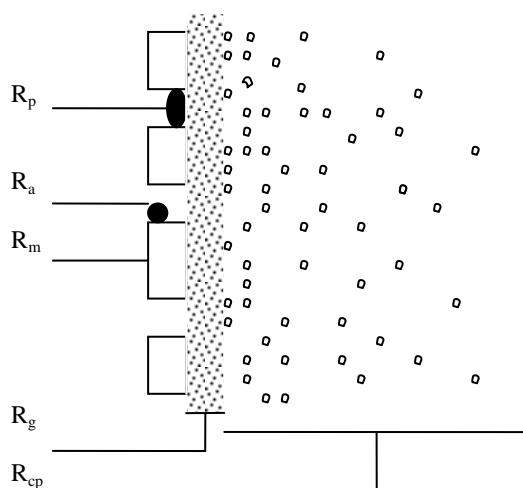


Рисунок 2.1- Различные типы сопротивлений массопереносу через мембрану: R_p – перекрытие пор; R_a – адсорбция; R_m – мембрана; R_g – гелевый слой; R_{cp} – слой повышенной концентрации растворенных веществ

Удельная производительность мембраны в общем виде выражается уравнением:

$$G = \frac{\Delta p}{\nu \cdot R_t}, \quad (1.5)$$

где ν – вязкость;

$R_t = R_p + R_a + R_m + R_g + R_{cp}$ – общее сопротивление массопереносу.

В идеальном случае $R_t = R_m$, но на практике всегда встречаются и другие сопротивления. Данные сопротивления приводят к снижению производительности мембран и установок, т.е. с поляризационными явлениями необходимо бороться.

Увеличение гидравлического сопротивления мембраны может происходить за счет полного (одна пора одной частицей) или постепенного (одна пора многими частицами) закупоривания пор, а также возможно постепенное закупориванием пор с одновременным образованием осадка на поверхности мембраны, в котором интенсивность возрастания общего сопротивления по мере увеличения количества пермеата пропорциональна самому этому сопротивлению.

Описание экспериментальных данных, полученных в тупиковых процессах ультрафильтрации с плоской мембраной, с помощью модели последовательных сопротивлений показало, что реальный процесс должен описываться сразу несколькими механизмами, действующими параллельно. [88, 89, 90, 92].

В работе С. В. Полякова [93] предложена модификация модели постепенного закупоривания пор, основанная на допущении о том, что частицы не могут осаждаться на стенки поры равномерно по ее длине. Основанием для такого допущения служит обеднение раствора по мере его движения от устья поры к ее концу.

Таким образом, постепенное закупоривание поры мембраны более активно происходит на входном участке поры и останавливается в тот момент, когда пора станет абсолютно селективной. Учет отношения длины входного закупоривающегося участка поры ко всей ее длине в конечном уравнении процесса показал, что форма кривой фильтрования сильно зависит от этого параметра, и с помощью этой модели можно более гибко подойти к описанию экспериментальных данных. Также в работе С. В. Полякова [93] было показано, что сжимаемость осадка не оказывает значительного влияния на форму

фильтрационных кривых, что подтверждает обоснованность применения моделей последовательных сопротивлений для обработки экспериментальных данных при ведении процессов УФ и МФ.

Знание структуры ППМ имеет большое значение при разработке и изучении механизма мембранного разделения. В настоящее время имеются несколько гипотез для объяснения процессов, происходящих при разделении с помощью ППМ водных растворов [97,98]. Одной из гипотез, принадлежащей Винку [99, 100], является гипотеза УФ разделения водных растворов солей. Согласно этой гипотезе отделение молекул воды от молекул растворенного вещества происходит из-за разницы между размером пор мембраны и величинами размеров молекул, которые соизмеримы с ними. В работах Сурираджана [101, 102] объясняется механизм селективности наличием связанной воды на поверхности мембран и внутри пор. Под действием давления вода проходит через поры при диаметре не более двух толщин этого слоя. Для потока воды через поры можно использовать уравнение Пуазейля.

$$G = \frac{z \cdot \pi \cdot \Delta p \cdot t_c^4}{8 \cdot \mu \cdot l}, \quad (1.6)$$

где z – число пор в мембране;

Δp – перепад давления на мембране;

t_c – толщина слоя связанной воды;

μ – коэффициент динамической вязкости, $\frac{H \cdot c}{M^2}$;

l - длина канала.

Наиболее устоявшейся является гипотеза капиллярно-фильтрационного разделения [102, 103], основные положения которой сводятся к следующему: на поверхности и внутри пор лиофильной мембраны, погруженной в раствор электролита, возникает слой связанной воды. Этот слой образует особую фазу по границе раздела толщиной t_c (рис. 2.2).

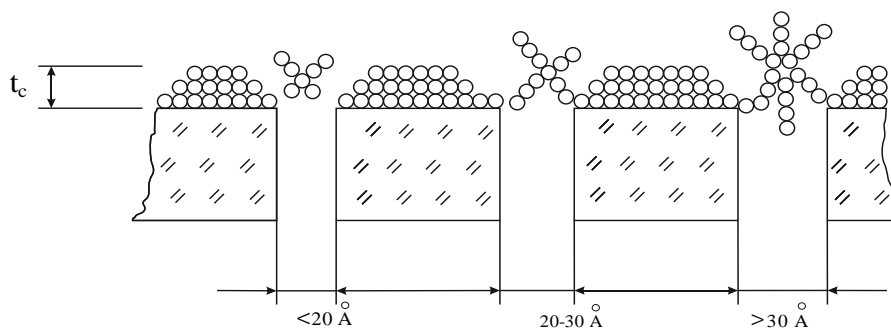


Рисунок 2.2 - Механизм мембранного разделения водных растворов

Вода на границе раздела фаз твёрдое тело-раствор по своим свойствам отличается от воды в свободном состоянии. Например, связанная вода полностью или частично теряет растворяющую способность. Поэтому наличие связанной воды в порах мембраны одна из основных причин непроницаемости молекул растворённых веществ, для которых связанная вода не является растворителем.

Методы расчёта мембранных аппаратов проточного типа базируются на уравнениях, полученных при изучении процесса в модельном аппарате типа «фильтр-пресс». Метод на основе эмпирических корреляций по влиянию концентрации растворённых веществ и гидродинамических условий нашёл развитие в работах [28, 56 – 59, 61, 63, 64, 71] и базируются на экспериментально изученных зависимостях селективности и проницаемости мембран от влияния внешних факторов. Во всех случаях предполагается, что процесс УФ проводится при постоянном избыточном давлении и постоянной температуре. Если пренебречь также продольной диффузией в потоке жидкости, которая почти не оказывает влияния на процесс УФ [56, 64], то описание процесса может быть выражено с помощью следующей системы уравнений[71]:

$$J_f = J_k + J_p, \quad (1.7)$$

$$J_f \cdot C_f = J_k \cdot C_k + J_p \cdot C_p, \quad (1.8)$$

$$\frac{dJ_p}{dF} = G, \quad (1.9)$$

$$C_p = f(C_k, J_k), \quad (1.10)$$

$$G = f(C_k, J_k). \quad (1.11)$$

где J_f – расход жидкости, подаваемой в аппарат, кг/ч;

J_k – расход жидкости, проходящей через произвольное сечение аппарата, кг/ч;

J_p – расход фильтрата на пути следования потока от входа в аппарат до рассматриваемого сечения, кг/ч;

C_f – массовая доля растворённого вещества в жидкости на входе в аппарат;

C_k – массовая доля растворённого вещества в жидкости на выходе из произвольного сечения аппарата;

C_p – массовая доля рассматриваемого вещества в фильтрате;

G – проницаемость мембраны в рассматриваемом сечении, кг/м ч;

F_m – рабочая поверхность мембраны, м.

Схема процесса разделения показана на рисунке 2.3.

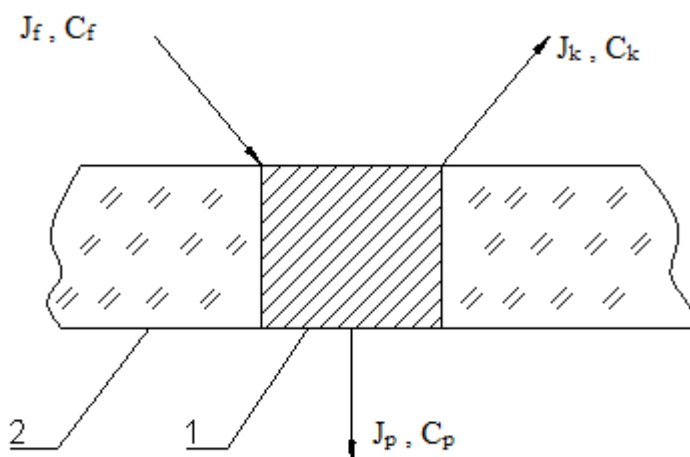


Рисунок 2.3- Схема процесса УФ разделения:

1 – произвольное сечение аппарата; 2 – мембрана

Уравнения (2.4) и (2.5) являются уравнениями материального баланса по всему веществу и по растворённому компоненту, уравнение (2.6) определяет в дифференциальной форме состав фильтрата и произвольном сечении, а

уравнения (2.7) и (2.8) выражают эти же величины как функции потока разделяемого раствора и его концентрации.

1.8 Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования

Проведенный анализ литературных и патентных источников показал, что:

1. В настоящее время, как в России, так и за рубежом существуют установки по регенерации ОММ, позволяющие перерабатывать до 40000 т/год отработанного масла. Недостатком таким мощных установок является сложность в организации сбора и переработки необходимого количества ОММ для непрерывной их работы.

2. Существует потребность в мини - комплексах для регенерации ОММ для использования в крупных и мелких автохозяйствах и строительных организациях. Действующие мини - комплексы зачастую используют методы регенерации одной или двух групп (физические или физико-химические) и качество полученного после регенерации ОММ остается неудовлетворительным.

3. Технологии по регенерации масел должны быть малоотходными и экологически безопасными.

В связи с этим актуальна задача, решение которой направлено на создание экологически безопасного и самое главное – малозатратного технологического процесса переработки отработанных моторных масел.

Анализ литературных источников показал, что использование мембранных процессов разделения не требует больших материальных и временных затрат. Современные мембранные процессы отличаются высокой селективностью, низкими энергозатратами, простотой аппаратного оформления, служат основой создания малоотходных технологий [3,96].

В последнее время во всем мире мембраны применяют для обессоливания морской воды, очистки сточных вод с целью выделения ценных компонентов,

для концентрирования, очистки и разделения растворов высокомолекулярных соединений в различных отраслях промышленности, в том числе и в нефтехимической.

Таким образом, с одной стороны, имеется потребность в разработке высокоэффективного способа разделения отработанных моторных масел, содержащих токсичные примеси, с другой стороны, имеется ряд проблем теоретического и практического плана, которые сдерживают решение этой задачи.

В связи с этим данная работа ставит целью решение следующих задач:

- найти зависимость проницаемости и селективности полупроницаемых полимерных мембран в процессе разделения сложных дисперсных систем от перепада давления, скорости потока над мембраной и температуры системы с учетом изменения сопротивления слоя геля на мембране;

- выявить возможность наиболее эффективного режима разделения отработанных моторных масел на отечественных полупроницаемых полимерных мембранах типа УФФК, ПСА, ПА с возвратом пермеата в замкнутый цикл;

- разработать математическую модель ультрафильтрационного разделения отработанных моторных масел, содержащих асфальтены, и на ее основе с использованием экспериментальных зависимостей создать инженерную методику расчета установки ультрафильтрации;

- создать технологию и устройство для разделения и очистки отработанных моторных масел от примесей содержащих асфальтены, методом ультрафильтрации;

- произвести оценочные расчеты ожидаемого экономического эффекта ультрафильтрационной установки по возврату отработанного масла в производственный цикл и уменьшения нанесения вреда окружающей среде.

Глава 2. Методики проведения анализа качества отработанных и регенерированных моторных масел

2.1 Общие положения

Свойства моторного масла определяются по основным характеристикам качества и по явлениям, происходящим в масле при эксплуатации строительной техники.

Определяемые характеристики свойств моторных масел должны быть наиболее близкими к реальным, проявляющимися в условиях эксплуатации. Для этой цели используют различные по продолжительности и информативности лабораторные, стендовые лабораторные, стендовые моторные и дорожные испытания[121].

При выполнении данной диссертационной работы использовались лабораторные испытания, методики выполнения которых описаны ниже.

2.2 Методика определения кислотного и щелочного чисел

Методика определения кислотного и щелочного чисел осуществляется в соответствии с ГОСТ 11362-96 и заключается в следующем.

Растворитель для анализируемого продукта при определении щелочных и кислотных чисел готовят смешением (по объему) 30% этилового спирта и 70% толуола (или бензола) или 50% изопропилового спирта, 49% толуола (или бензола) и 1% воды.

Растворитель для анализируемого продукта при определении кислотности готовят смешением (по объему) 30% этилового спирта и 70% хлороформа.

Потенциометр подготавливают в соответствии с требованиями по эксплуатации потенциометров со следующими дополнениями.

Для проверки стеклянный и хлорсеребряный электроды погружают в кислый буферный раствор, определяют значение ЭДС. После этого электроды

ополаскивают дистиллированной водой, вытирают фильтровальной бумагой и опускают в стаканчик, содержащий 50 мл растворителя, к которому добавлен 1 мл неводного спиртового раствора едкого кали, и определяют значение ЭДС. Алгебраическая разность результатов двух измерений ЭДС должна составлять не менее 480 мВ. При меньшей разности ЭДС стеклянный электрод считают непригодным для проведения анализа.

После каждого определения электроды промывают растворителем или бензином.

Перед каждым определением электроды выдерживают в дистиллированной воде не менее 5 мин, затем вынимают из воды и протирают.

Приготовление и установка титров растворов едкого кали и соляной кислоты.

Для приготовления 0,05, 0,1 и 0,2 неводных растворов едкого кали необходимо 3 – 3,25; 6 – 6,5 и 12 – 13 г кристаллического едкого кали растворить в 1000 мл этилового спирта. Полученные растворы отстаивают не менее суток. Отстоявшиеся прозрачные 0,05 и 0,1 неводные растворы отделяют от осадка декантацией в склянку для бюретки.

Титр раствора едкого кали устанавливают по кислому фталевокислому калию. Кислый фталевокислый калий перекристаллизовывают из воды при температуре не ниже 25° С во избежание образования кристаллов трифталата калия. Полученные кристаллы сушат до постоянной массы при температуре 110 – 115 °С. Перекристаллизованный бифталат калия хранят в бюксе в эксикаторе, перед каждой установкой титра высушивают до постоянной массы при температуре 110 – 115 °С.

В стаканчик для титрования помещают навеску бифталата калия, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, и растворяют ее в 50 мл дистиллированной воды.

При установке титра 0,1 неводного раствора масса навески должна составлять 0,10 – 0,15 г, для 0,05 неводного раствора – 0,05 – 0,07 г и для 0,2 неводного раствора – 0,20 – 0,30 г. Стаканчик помещают на титровальный

стенд, опускают в раствор электроды на глубину 10 -12 мм, включают мешалку, чтобы обеспечить хорошее перемешивание раствора без разбрызгивания и образования воронок, и титруют раствором едкого кали до первого скачка потенциала.

Эквивалентную точку находят по графику зависимости измеренного потенциала от добавленного количества раствора едкого кали или по записи потенциометрического титрования.

Титр раствора едкого кали (T_1) в мг/мл вычисляют по формуле (2.1)

$$T_1 = \frac{56,11 \cdot m}{204,2 \cdot \Theta} \cdot 1000, \quad (2.1)$$

где T_1 – масса бифталата калия, г;

Θ – объем раствора едкого кали, израсходованный на титрование массы бифталата калия, мл;

56,11 и 204,22 – эквивалентные массы едкого кали и бифталата калия соответственно, г.

За результат определения принимают среднее арифметическое не менее трех параллельных определений, отличающихся на величину не более 0,04 мг/мл.

Для приготовления 0,1 и 0,2 неводных растворов соляной кислоты необходимо 9,0 – 9,2 и 18,0 – 18,4 мл соответственно соляной кислоты (плотностью 1,17 – 1,19 г/см³) растворить в 1000 мл этилового спирта.

Титры 0,1 и 0,2 неводных спиртовых растворов соляной кислоты устанавливают по 0,1 и 0,2 неводным растворам едкого кали соответственно. Для этого в стаканчик для титрования наливают 50 мл растворителя, и добавляют из бюретки 8 мл раствора соляной кислоты. Содержимое стаканчика титруют раствором едкого кали до первого скачка потенциала в соответствии.

Титр раствора соляной кислоты (T_2) в миллиграммах КОН на 1 мл раствора вычисляют по формуле (2.2)

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot \Theta_1}{\Theta_2}, \quad (2.2)$$

где Θ_1 – объем 0,1 или 0,2 неводного раствора едкого кали, израсходованный на титрование раствора соляной кислоты, мл;

Θ_2 – объем соляной кислоты, взятый на титрование, равный 8 мл.

За результат определения принимают среднее арифметическое не менее трех параллельных определений, отличающихся на величину не более 0,04 мг/мл. Проверку титров растворов едкого кали и соляной кислоты проводят не реже одного раза в две недели.

Приготовление буферных растворов

Для приготовления 1000 мл буферного раствора $10,20 \pm 0,01$ г перекристаллизованного бифталата калия растворяют в 20 – 50 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и при постоянном перемешивании доводят объем прокипяченной дистиллированной водой до метки. Допускается приготовление буферного раствора из фиксанала бифталата калия для рН-метрии.

Для приготовления 1000 мл щелочного буферного раствора (рН~11) $27,80 \pm 0,01$ г *m*-нитрофенола растворяют в 100 мл этилового спирта, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, добавляют при постоянном перемешивании 250 мл точно 0,2 н. спиртового раствора едкого кали и доводят объем раствора спиртом до метки. Если раствор едкого кали не точно 0,2 н., производят пересчет объема добавляемого раствора едкого кали.

При приготовлении меньшего количества буферных растворов количество реактивов соответственно уменьшают.

Определение значений ЭДС электродов в буферных растворах.

Для определения значений ЭДС в растворе *m*-нитрофенола в стаканчик для титрования помещают 50 мл растворителя и добавляют из пипетки 5 мл буферного раствора. Полученную смесь перемешивают в течение 5 мин и измеряют значение ЭДС.

Для определения значения ЭДС в растворе бифталата калия в стаканчик для титрования наливают 50 мл раствора бифталата калия, приготовленного и измеряют значение ЭДС. Величину ЭДС электродов в буферных растворах определяют ежедневно.

Проведение анализа.

В стаканчик для титрования берут навеску анализируемого продукта в соответствии с таблицей 2.1.

При определении щелочных и кислотных чисел в стаканчик с продуктом добавляют 50 мл растворителя. Если продукт не растворяется полностью в этом растворителе, в стаканчик приливают еще 10 – 15 мл хлороформа. Если и в этом случае продукт не растворяется, то в составе растворителя толуол или бензол заменяют на хлороформ и повторно взвешивают и растворяют продукт.

Стаканчик устанавливают на титровальный стенд, опускают в раствор электроды, включают мешалку и определяют начальную величину ЭДС.

Таблица 2.1. - Выбор количества анализируемого продукта

Кислотное или щелочное число, мг КОН/1г продукта	Масса навески, г	Погрешность взвешиваний, г
До 0,5	20±2	0,1
Св. 0,5 до 1	10±1	0,05
» 1 »5	4±0,4	0,02
» 5 »10	2±0,2	0,01
» 10 » 20	1±0,1	0,005
» 20 » 100	0,25±0,02	0,001
» 100	Не более 0,1	0,0004

Определение щелочных чисел

Если начальная величина ЭДС электродов меньше величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, то это указывает на присутствие сильных оснований.

Если начальная величина ЭДС больше величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, то сильные основания отсутствуют.

Определение щелочного числа сильных оснований. Титрование ведут до величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, или до первого скачка потенциала в этой области.

Определение общего щелочного числа.

После определения сильных оснований титрование продолжают до величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе или до второго скачка потенциала в этой области. Определение можно проводить прямым или обратным титрованием.

Проводят контрольный опыт с тем же объемом растворителя, но без анализируемого продукта. При определении общего щелочного числа, титрование ведут до величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области.

При определении щелочного числа сильных оснований титрование ведут до величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области.

Определение кислотных чисел.

Определяют начальную величину ЭДС электродов. Если начальная величина больше величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе, то это указывает на присутствие сильных кислот.

Если начальная величина ЭДС меньше величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе, то сильные кислоты отсутствуют.

Для определения кислотного числа сильных кислот титрование ведут до величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе, или до первого скачка потенциала в этой области.

Для определения общего кислотного числа после определения кислотного числа сильных кислот титрование продолжают до величины ЭДС электродов, установленной в щелочном буферном растворе, или до второго скачка потенциала в этой области.

Проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя, но без анализируемого продукта. При определении общего кислотного числа

титрование ведут до величины ЭДС, установленной в щелочном буферном растворе, или до скачка потенциала в этой области.

При определении кислотного числа сильных кислот титрование ведут до величины ЭДС, установленной в кислом буферном растворе, или до скачка потенциала в этой области.

Обработка результатов.

Щелочное число сильных оснований ($Щ_1$) в миллиграммах КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле (2.3)

$$Щ_1 = \frac{(\Theta_3 - \Theta_0) \cdot T_2}{m_1}, \quad (2.3)$$

где Θ_0 – объем 0,01 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на

титрование контрольного опыта до величины ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

Θ_3 – объем 0,1 неводного раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до величины ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

T_2 – титр 0,1 неводного раствора соляной кислоты, мг/мл КОН;

m_1 – масса анализируемого продукта, г.

Общее щелочное число ($Щ_2$) в миллиграммах КОН на 1 г продукта, определенное титрованием, вычисляют по формуле (2.4)

$$Щ_2 = \frac{(\Theta_4 - \Theta'_0) \cdot T_2}{m_1}, \quad (2.4)$$

где Θ'_0 – объем 0,1 неводного раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

Θ_4 – объем 0,1 неводного раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

Общее щелочное число ($Щ_3$) в миллиграммах КОН на 1 г продукта, определенное обратным титрованием, вычисляют по формуле (2.5)

$$Ш_3 = \frac{(\Theta_5 - \Theta'_0) \cdot T_2 - V_6 \cdot T_1}{m_1}, \quad (2.5)$$

где Θ_5 – объем 0,1 неводного раствора соляной кислоты, добавленный к раствору анализируемого продукта, мл;

Θ_6 – объем 0,1 неводного раствора едкого кали, израсходованный на титрование избытка соляной кислоты до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл.

Кислотное число сильных кислот (K_1) в миллиграммах КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле (2.6)

$$K_1 = \frac{(\Theta_7 - \Theta''_0) \cdot T_1}{m_2}, \quad (2.6)$$

где Θ''_0 - объем 0,1 или 0,05 неводного раствора едкого кали, израсходованный на титрование контрольного опыта до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

Θ_7 – объем 0,1 или 0,05 неводного раствора едкого кали, израсходованный на титрование до величины ЭДС в кислом буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

m_2 – масса анализируемого продукта, г.

Общее кислотное число (K_2) в миллиграммах КОН на 1 г продукта вычисляют по формуле (2.7)

$$K_2 = \frac{(\Theta_8 - \Theta'''_0) \cdot T_1}{m_2}, \quad (2.7)$$

где Θ'''_0 - объем 0,1 или 0,05 неводного раствора едкого кали, израсходованный на титрование контрольного опыта до величины ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл;

Θ_8 - объем 0,1 или 0,05 неводного раствора едкого кали, израсходованный на титрование до величины ЭДС в щелочном буферном растворе или до скачка потенциала в этой области, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных

определений щелочных или кислотных чисел, расхождения между которыми не должны превышать величин, указанных в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Допускаемые расхождения

Кислотное или щелочное число, мг КОН на 1 г продукта	Допускаемое расхождение, мг КОН на 1 г продукта
До 0,50	0,02
от 0,50 до 1,00	0,1
»1,0»5,00	0,2
»5,0»10,0	0,3
»10,0»20,0	0,5
»20,0»100,0	2,0

2.3 Методика определения содержания воды

Для определения содержания воды в маслах была использована методика изложенная в ГОСТ 26378.1 – 84 [114].

При подготовке к испытанию пробу нефтепродукта предварительно выдерживают в одном помещении с влагометром (рис.2.1), тщательно перемешивают и наливают в стакан влагометра до метки.

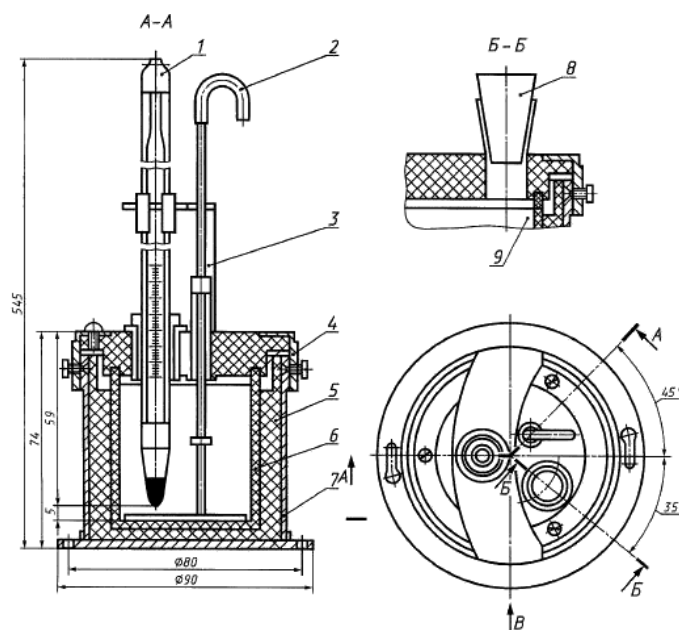


Рисунок 2.1 - Влагометр: 1 - Термометр с муфтами; 2 - ручка мешалки; 3 - ручка крышки; 4- крышка; 5- термоизоляционный стакан; 6- стакан влагометра; 7- корпус; 8- пробка; 9-уплотнительное кольцо.

Перемешивая пробу ручной мешалкой, вмонтированную в крышку влагометра, измеряют температуру через каждую минуту. Если температура остается неизменной 2-3 мин., ее принимают за начальную.

Для проведения испытания мерником набирают порцию $(10,7 \pm 0,3)$ г обезвоженной сернокислой меди и в течение 1-2 с. высыпают его в пробу нефтепродукта.

Перемешивая пробу, записывают показания термометра в конце каждой минуты испытания.

Если температура не повышается и в течение 2 мин. Остается без изменений или начинает понижаться, записывают наивысшую температуру как конечную в испытаниях.

Обработку результатов производят по формуле

$$\Delta t = t_2 - t_1, \quad (2.8)$$

где t_1 – начальная температура испытания, °С;

t_2 – конечная температура испытания, °С.

По полученной разности температур с помощью таблиц находят массовую долю воды в пробе нефтепродуктов

2.4 Методика определения кинематической вязкости

Данная методика изложена в ГОСТ 33-82[111].

При подготовке к испытанию подбирают вискозиметр ВПЖТ-2 или вискозиметр Пинкевича с таким расчетом, чтобы время течения этого нефтепродукта было не менее 200с.

Перед определением вязкости вискозиметр (рис.2.2) должен быть тщательно промыт соответствующим растворителем и высушен. Рекомендуется после растворителя вискозиметр промыть горячей водой и залить не менее чем на 5-6 ч хромовой смесью. После этого вискозиметр промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу или пропускают через подогретый прибор отфильтрованный от пыли воздух.

Перед испытанием нефтепродукт профильтровывают через стеклянный или бумажный фильтр.

Вязкие нефтепродукты допускается перед фильтрованием подогревать до 50-100°C.

При наличии в нефтепродукте воды его осушают безводным сульфатом натрия или крупнокристаллической поваренной солью, после чего профильтровывают, как указано выше.

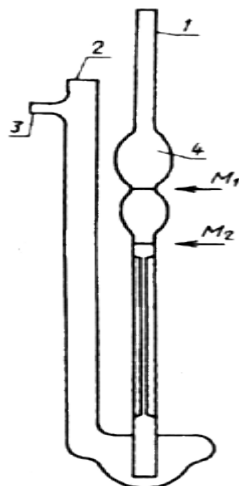


Рисунок 2.2 - Общий вид капиллярного вискозиметра ВПЖТ -2

В основе метода лежит известная формула Пуазейля для динамической вязкости

$$\mu = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot P \cdot r}{8 \cdot L \cdot V_k} \right) \cdot \tau_v, \quad (2.9)$$

где P – давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра

r – радиус капилляра

L – длина капилляра

V_k – объем жидкости, протекающей через капилляр

τ_v – время истечения жидкости в объеме V_k .

Точность поддержания выбранной температуры имеет большое значение, поэтому термометр термостата должен быть установлен так, чтобы его

резервуар оказался примерно на уровне середины капилляра вискозиметра с одновременным погружением всей шкалы.

Вискозиметр заполняют следующим образом: на отводную трубку 3 надевают резиновый шланг. Далее, зажав пальцем колено 2 и повернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с жидкостью и засасывают ее (с помощью груши, водоструйного насоса или иным способом) до отметки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха.

В тот момент, когда уровень жидкости достигнет отметки M_2 , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширение было ниже уровня жидкости в термостате. После выдержки в термостате не менее 15 мин. при заданной температуре засасывают жидкость в колено 1, примерно до одной трети высоты расширения. Сообщают колено 1 с атмосферой и определяют время опускания мениска жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 .

Затем производят вычисление среднего арифметического времени течения нефтепродукта в вискозиметре. Среднее арифметическое времени течения вычисляют с точностью до 0,1 с.

Кинематическая вязкость испытуемого нефтепродукта ν в сСт вычисляют по формуле (2.10)

$$\nu = \xi \cdot \tau_g \cdot \frac{g}{9,807} \cdot K, \quad (2.10)$$

где ξ – постоянная вискозиметра, сСт/с (дается в свидетельстве о поверке);

τ_g – среднее арифметическое времени течения нефтепродукта в вискозиметре, с;

g - ускорение силы тяжести в месте измерения вязкости, м/с^2 ;

K – коэффициент, учитывающий изменение гидростатического напора жидкости в результате расширения ее при нагревании.

$$K = 1 + 0,000040 \cdot \Delta t, \quad (2.11)$$

где Δt – разность между температурой нефтепродукта при заполнении вискозиметра и температурой нефтепродукта при определении вязкости.

Кинематическую вязкость нефтепродукта вычисляют с точностью до четвертой значащей цифры.

Расхождения между параллельными определениями кинематической вязкости нефтепродуктов при точных измерениях не должны превышать следующих величин (табл.2.3).

Таблица 2.3- Допускаемое расхождение сравниваемых результатов

Температура измерения вязкости, °С	Допускаемое расхождение от среднего арифметического сравниваемых результатов (%) для вискозиметра типа ВПЖТ - 2
От - 60 до + 15	±1,0
От + 15 до + 150	±0,7

2.5 Методика определения температуры вспышки масел

Методика определения температуры вспышки масел производится по ГОСТ 4333-87[112].

Настоящий стандарт распространяется на метод определения температур вспышки и воспламенения масел и темных нефтепродуктов, для которых нормируется показатель по температуре вспышки в открытом тигле.

Температурой вспышки масла или темного нефтепродукта в открытом тигле называют температуру, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в установленных настоящим стандартом условиях, образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Испытуемый нефтепродукт, в случае содержания в нем воды более 0,1%, перед определением температуры вспышки обезвоживают.

Обезвоживание нефтепродуктов производят обработкой их свежепрокаленной и охлажденной поваренной солью, сульфатом или хлористым кальцием. Нефтепродукты с температурой вспышки до 100°С

обезвоживают при температуре не выше 20°C, а для остальных нефтепродуктов допускается подогрев до 50-80°C.

Внутренний тигель аппарата для определения температуры вспышки нефтепродуктов промывают бензином, прогревают над пламенем газовой горелки или лампы Бартеля, охлаждают до температуры 15-25°C и ставят в наружный тигель аппарата с прокаленным песком так, чтобы песок был на высоте около 12 мм от края внутреннего тигля, а между дном этого тигля и наружным тиглем был слой песка толщиной 5 – 8 мм.

Испытуемый нефтепродукт наливают во внутренний тигель так, чтобы уровень жидкости отстоял от края тигля на 12 мм для нефтепродуктов со вспышкой до 210°C включительно и на 18 мм нефтепродуктов со вспышкой выше 210°C. Правильный налив нефтепродукта проверяют шаблоном. При наливании не допускается разбрызгивания нефтепродукта и смачивания стенок внутреннего тигля выше уровня жидкости.

Тигли устанавливают в кольцо штатива, который ставят в таком месте комнаты, где отсутствует заметное движение воздуха и где свет настолько затемнен, что вспышка хорошо видна.

Во внутренний тигель с нефтепродуктом устанавливают термометр в строго вертикальном положении так, чтобы ртутный шарик находился в центре тигля приблизительно на одинаковом расстоянии от дна тигля и от уровня нефтепродукта, и закрепляют термометр в таком положении в лапке штатива. Собранный аппарат окружают щитом.

При проведении испытания наружный тигель аппарата нагревают пламенем газовой горелки или лампы Бартеля так, чтобы испытуемый нефтепродукт нагревался на 10°C в 1 мин. за 40°C до ожидаемой температуры вспышки нагрев ограничивают 4°C в 1 мин.

За 10°C до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно по краю тигля на расстоянии 10 – 14 мм от поверхности испытуемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности пламенем зажигательного приспособления.

Длина пламени должна быть 3 – 4 мм. Время продвижения пламени от одной стороны тигля до другой 2 – 3 с.

Такое испытание повторяют через 2°С подъема температуры.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью испытуемого нефтепродукта.

Примечание. Истинную вспышку не следует смешивать с отблеском от пламени зажигательного приспособления.

В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2°С.

Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями температуры вспышки не должны превышать величин указанных в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями температуры вспышки

Температура вспышки, в °С	Допускаемое расхождение, в °С
До 150	4
Свыше 150	6

2.6 Методика определения цвета темных нефтепродуктов

Методика определения цвета темных нефтепродуктов производится по ГОСТ 20284-74 [122].

При определении цвета нефтепродуктов применяют: колориметр марки ЦНТ, состоящий из источника света, 16-ти цветных стеклянный светофильтров, кюветы, оптической системы и объектива (рис. 2.3).

Перед испытанием нефтепродукт тщательно перемешивают, отбирают пробу при комнатной температуре и определяют цвет. Если испытуемая проба нефтепродукта мутная (непрозрачная), ее нагревают до температуры на 6°С выше температуры, при которой исчезает помутнение, и при этой температуре определяют цвет.

Если цвет нефтепродукта более 8,0 единиц ЦНТ, то готовят раствор 15 мл нефтепродукта в 85 мл растворителя, который тщательно перемешивают и определяют его цвет при комнатной температуре.

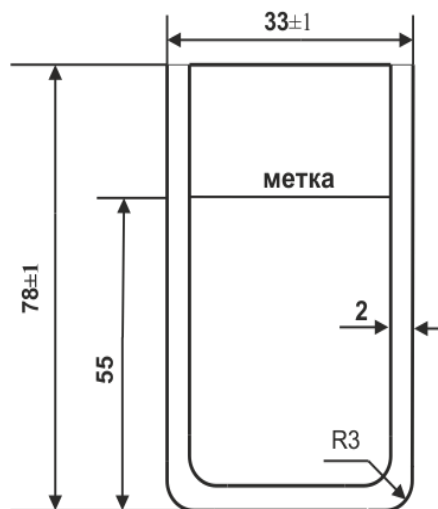


Рисунок 2.3 - Кювета для определения цвета на колориметре

В процессе проведения испытания в две кюветы наливают до метки: в одну – дистиллированную воду, в другую – испытуемый нефтепродукт, подготовленный специально. Открывают крышку прибора ЦНТ и помещают в правый отсек камеры (около барабана) кювету с дистиллированной водой, в левый – испытуемый нефтепродукт, затем закрывают крышку прибора.

Включают источник света и сравнивают цвет нефтепродукта с цветом цветных стеклянных светофильтров. Подбирают светофильтр, цвет которого максимально соответствует цвету пробы нефтепродукта.

Проводят два параллельных определения.

Цвет нефтепродукта выражают в единицах ЦНТ, соответствующих номеру цветного стеклянного светофильтра.

Если нефтепродукт имеет промежуточный цвет двух светофильтров, то за результат испытания принимают цвет по светофильтру с более интенсивной окраской.

Нефтепродукт, цвет которого более 8,0 единиц ЦНТ, записывают: «Цвет более 8,0 ед. ЦНТ».

При определении цвета растворов нефтепродуктов записывают цвет раствора, например: «Цвет 7,5 ед. ЦНТ разб. 15:85».

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,5 ед. ЦНТ.

Определения плотности нефтепродуктов ареометром (нефтеденсиметром) производится по ГОСТ 3900-78 [115].

Перед определением плотности испытуемый нефтепродукт выдерживают при температуре окружающей среды с тем, чтобы он принял эту температуру. Если измерение плотности производится с целью определения количества нефтепродукта по его объему (или для обратного пересчета), то пробу испытуемого нефтепродукта отбирают по ГОСТ 2517-69 и определение плотности производят при той же температуре, при которой известен объем.

Цилиндр для ареометров устанавливают на прочной подставке и в него осторожно наливают испытуемый нефтепродукт, температура которого может отклоняться от температуры окружающей среды не более чем на $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

В случае необходимости испытуемый нефтепродукт допускается нагревать до 40°C .

Чистый и сухой ареометр (нефтеденсиметр) медленно и осторожно опускают в нефтепродукт, держа его за верхнюю часть. После того как ареометр установится и прекратятся его колебания, производят отсчет по верхнему краю мениска как для светлых, так и для темных нефтепродуктов. При отсчете глаз должен находиться на уровне мениска (рис.2.4).

Температуру нефтепродукта устанавливают или по термометру ареометра (при испытании темных нефтепродуктов термометр ареометра приподнимают над уровнем жидкости настолько, чтобы был виден верхний конец ртутного столбика и можно было отсчитать температуру) или измеряют дополнительным термометром.

Отсчет по шкале ареометра (нефтеденсиметра) дает плотность нефтепродукта при температуре испытаний.

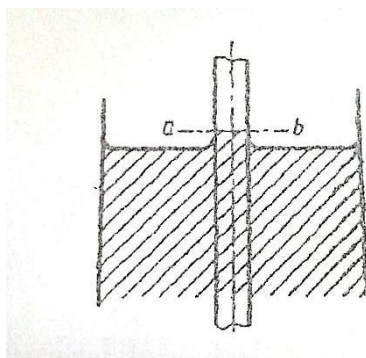


Рисунок 2.4 - Общий вид мениска

Значением этой плотности пользуются при определении количества нефтепродукта по его объему (или для обратного пересчета).

Для приведения этой плотности к плотности (ρ_4^{20}) при нормальной температуре пользуются формулой (2.12)

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t \cdot \gamma \cdot (t - 20), \quad (2.12)$$

где ρ_4^t - плотность испытуемого нефтепродукта при температуре испытания;

γ – средняя температурная поправка плотности, которая берется по таблице приложения 1 ГОСТ 3900 – 78 в графе соответствующей плотности;

t – температура испытания, °С.

Расхождение между параллельными испытаниями не должно превышать:

- а) при применении ареометров (нефтеденсиметров) I типа 0,001;
- б) при применении ареометров (нефтеденсиметров) II и III типов 0,002.

2.7 Методика определение механических примесей в маслах

Определение механических примесей можно проводить с использованием стандартного метода, изложенного в ГОСТ 6370-83 [113]. Однако он имеет существенный недостаток, который заключается в прохождении мелкодисперсных примесей через фильтрующую перегородку «Белая лента» и поэтому он не дает точного результата.

Производственным объединением В/К «Реготмас» (РСФСР) [22] разработана методика определения суммарных примесей с применением ПАВ.

По этой методике на перегородке фильтра «Красная лента» отлагаются не только механические примеси, но и асфальтены, высаженные из навески масла большим количеством растворителя.

Определение суммарных примесей с предварительной коагуляцией состоит в следующем. Навеску масла (10г для масел высокой степени загрязнения и 25 г для масла средней степени загрязнения), взвешенную на технических весах с точностью до 0,1 г, нагревают на закрытой электроплитке до 60-70 °С, после чего добавляют из капельницы 6-8 капель водного раствора коагулянта.

В качестве коагулянта могут быть применены: моющие вещества НП-5, проксанол 186, проксамин 204 и другие ПАВ в виде 10%-ных водных растворов. Количество ПАВ, необходимое для коагуляции, подбирают экспериментально, обычно оно не превышает 8-10 капель раствора.

Пробу масла с ПАВ тщательно перемешивают в течение 5-10 мин при поддержании указанной температуры. При этом происходит коагуляция загрязнений (на дно колбы оседают укрупненные частицы механических примесей). После начала коагуляции в масло добавляют примерно $\frac{1}{4}$ часть всего количества подогретого бензина, необходимого для растворения навески (растворение проводится в соотношении 1:12).

Затем навеску с бензином снова нагревают до заметного выпадения скоагулированных механических примесей и добавляют остальной бензин. После небольшого перемешивания навески масла с ПАВ и бензином, содержимое колбы (как правило, конической на 0,25 – 0,5 л) оставляют на 12 – 15 ч, а затем пропускают через доведенный до постоянной массы беззольный фильтр «Красная лента».

По окончании фильтрации фильтр с осадком подсушивают при комнатной температуре 10 – 15 мин для удаления следов растворителя. Подсушенный фильтр с примесями помещают в бюкс и доводят до постоянной массы в

сушильном шкафу. По разности определяют массу суммарных примесей и рассчитывают их содержание в весовых процентах.

Определение примесей по каждому компоненту проводится в соответствии с ГОСТ 6370-83. Если необходимо определить только неорганические примеси, то осадок суммарных примесей с фильтром после доведения до постоянной массы и взвешивания помещают в фарфоровый тигель, также доведенный до постоянной массы, и сжигают. Затем содержимое тигля прокаливают в муфельной печи и взвешивают.

2.8 Определение концентрации примесей методом турбидиметрии

Недостатком методик по определению концентрации примесей в масле по ГОСТ 6370-83 [113] и В/К «Реготмас» [22] является значительная продолжительность процесса. Исследование одной пробы может занимать 4-6 часов, что не всегда удобно.

Поэтому для мобильного определения концентрации примесей разработана ускоренная методика, основанная на теории светорассеяния частицами примесей в масляном растворе.

Асфальтосмолистые соединения придают отработанному маслу черный непрозрачный оттенок, т.е. класс цветности по ГОСТ 20284-74 [122] более 8 ед. ЦНТ разб. 15:85. Задача состояла в том, чтобы подобрать вид и количество растворителя для получения дисперсии масла с асфальто-смолистыми примесями такой цветностью, при которой с помощью фотоколориметра можно было бы измерить оптическую плотность раствора и построить градуированный график зависимости концентрации примесей от длины волны.

Испытаны различные растворители: керосин, бензин, ацетон, толуол, вайт-спирит. Экспериментально установлено, что наилучшим растворителем для получения нужной цветности раствора является керосин.

В настоящей работе предлагается способ количественного определения асфальтосмолистых примесей в концентрате и пермеате, полученных при регенерации отработанных моторных масел методом турбидиметрии.

Данный метод основан на сравнении светового потока I_0 , прошедшего через раствор сравнения (фоновый), и светового потока I_t , прошедшего через исследуемый раствор. Отношение $\frac{I_t}{I_0}$ называется коэффициентом пропускания T (или просто пропусканием), а десятичный логарифм величины, обратной пропусканию - оптической плотностью A (поглощением). Оптическая плотность A раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества [123]:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \frac{c \cdot l \cdot d^3}{d^4 + a \cdot \lambda^4}, \quad (2.13)$$

где I_0 - интенсивность падающего светового потока;

I_t - интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

c - концентрация поглощающих частиц в растворе;

l - толщина поглощающего слоя (длина оптического пути);

d - средний диаметр поглощающих частиц;

ε - молярный коэффициент поглощения [124];

a - константа, зависящие от природы суспензии и метода измерения;

λ - длина волны.

При постоянных условиях работы, уравнение (2.14) примет вид

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot b \cdot c. \quad (2.14)$$

Световые потоки I_0 , I_t преобразуются фотоприемником, установленном в фотоколориметре в электрические сигналы: E_0 - сигнал при максимальной освещенности фотоприемника (при прохождении света через чистый растворитель), E - сигнал при текущем измерении и ET - сигнал при неосвещенном фотоприемнике. Электрические сигналы обрабатываются

микропроцессором прибора и отображаются на дисплее фотоколориметра в виде коэффициента пропускания и оптической плотности.

При измерении коэффициента пропускания T микропроцессор измерительного прибора производит вычисления по формуле

$$T = \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\% = \frac{V - V_T}{V_0 - V_T} \cdot 100\%. \quad (2.15)$$

При измерении оптической плотности A по формуле:

$$W = \log \frac{1}{T} = \log \frac{V_0 - V_T}{V - V_T}. \quad (2.16)$$

При турбидиметрическом анализе необходимо выполнение следующие требования:

- растворы должны быть сильно разбавленными;
- тщательная подготовка вещества к измерениям для выравнивания частиц по размерам;
- взвеси должны быть стойки во времени.

Используемые аппаратура, материалы и реактивы.

1. Измерительный прибор - фотоколориметр "Экотест-2020-РС".
2. Фотометрические кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм.
3. Пипетки мерные лабораторные градуированные вместимостью 2 см^3 с делениями $0,02 \text{ см}^3$ и вместимостью 10 см^3 с делениями $0,1 \text{ см}^3$; пипетки мерные лабораторные с одной отметкой вместимостью 5, 10 и 20 см^3 по ГОСТ 29227.
4. Колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 см^3 .
5. Пробирки стеклянные с притертыми пробками или пробирки полипропиленовые с завинчивающимися крышками вместимостью не менее 20 см^3 .
6. Керосин по ГОСТ 10227-86 [125].

7. Масло моторное дизельное марки 8ДМ по ГОСТ свежее имеющее физико-химические свойства, представленные в таблице 3.6.

8. Масло моторное дизельное марки 8ДМ отработанное, имеющее физико-химические свойства, представленные в таблице 2.5.

Таблица 2.5- Физико-химические свойства исследуемых моторных масел

Физико-химические характеристики	8ДМ свежее	8ДМ отработанное
1. Температура вспышки в открытом тигле, °С	205	174
2. Вязкость кинематическая, сСт, при 100 °С	8,4	11,5
3. Кислотное число масла мг КОН/г	0	7,27
4. Щелочное число масла мг КОН/ г	9,61	0
5. Содержание воды, % масс, не более	-	0,00255
6. Содержание мех. примесей масс. %	0,02	0,3482
7. Плотность при 20 °С, г/см ³	0,886	0,8888
8. Цвет нефтепродуктов, ед. ЦНТ	1	Более 8,0
9. Зольность масла с присадками, масс.	1,48	0,6384

Подготовка к анализу масла.

Приготовление фонового раствора чистого моторного масла.

2 см³ чистого моторного масла помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки керосином.

Приготовление растворов моторного масла.

Раствор №1. 9 см³ чистого моторного масла помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают 1см³ отработанного моторного масла. Перемешивают, из полученного раствора берут 1 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки керосином.

Раствор №2. 8 см³ чистого моторного масла помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают 2 см³ отработанного моторного масла. Перемешивают, из полученного раствора берут 1 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки керосином.

Таким же образом приготавливают остальные семь растворов, соблюдая пропорцию чистого масла относительно отработанного, см³: 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9.

Проведение анализа.

1. Подключают прибор к персональному компьютеру при помощи коммуникационного кабеля.

2. Включают прибор, нажав кнопку "ВКЛ". После диагностики на экране прибора появится надпись "Подключение к П.К."

3. Запускают предварительно установленную программу "Экотест-2020" (подробное описание работы с программой смотрите в файле помощи, который можно открыть, нажав "Пуск" – "Программы" – "Экотест-2020" – "Справка по Экотест-2020" или выбрав соответствующий пункт в меню программы "Экотест-2020").

4. Устанавливают рабочую длину волны 470 - 590 нм.

5. В столбец "С, мг/л" таблицы "Данные градуировки" вносят значения концентраций калибровочных растворов 0,0 ("Фон"); 0,5 (раствор№1); 1,0 (раствор№2); 2,0 (раствор№3); 5,0 (раствор№4); 10,0 (раствор№5).

6. Растворы помещают в фотометрические кюветы. Кюветы последовательно устанавливают в прибор, закрывают крышкой и измеряют оптическую плотность каждого из растворов.

7. По полученным данным строят градуировочный график, который представлен на рисунке 2.5.

Полученный градуировочный график можно использовать для определения концентрации асфальто-смолистых примесей в отработанных моторных маслах. Для этого необходимо измерить оптическую плотность разбавленного отработанного масла при длине волны $\lambda = 530$ Нм, $l = 10$ мм. По графику находят содержание примесей в 1 мл разбавленного раствора – с и рассчитывают содержание асфальто-смолистых примесей по формуле

$$A = \frac{c \cdot 100}{V_{\text{проб}}} \quad (2.17)$$

Таким образом, на основании полученных данных по методике предложен новый ускоренный способ определения общего содержания асфальто-смолистых примесей в отработанном моторном масле.

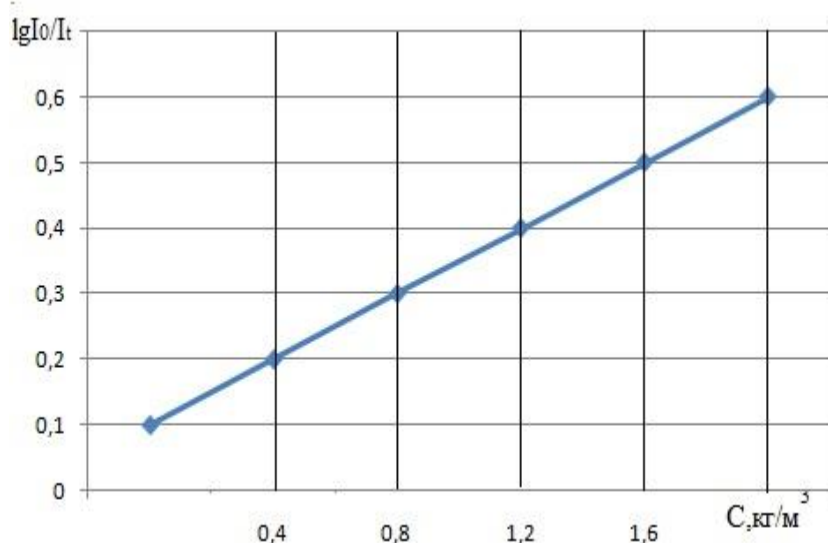


Рисунок 2.5 - Градуировочный график для определения концентрации асфальто-смолистых соединений

Для определения достоверности данной методики проведено сравнение результатов, полученных по предложенной методике и по методике производственного объединения В/К «Реготмас» (табл. 2.6).

Таблица 2.6 – Сравнение результатов измерения концентрации примесей

Методы определения асфальто-смолистых примесей в отработанном моторном масле	Концентрация примесей в калибровочных растворах $C, \text{кг/м}^3$									
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10
Метод В/К «Реготмас»	0,35	0,51	0,74	0,91	1,13	1,29	1,52	1,73	1,89	2,27
Предлагаемый метод:	0,41	0,59	0,83	0,97	1,19	1,38	1,64	1,81	2,1	2,34
Относительная погрешность, %	0,14	0,13	0,11	0,06	0,05	0,07	0,07	0,04	0,1	0,03

Полученные зависимости (рис.2.5) и данные таблицы 2.6 показывают, оптические свойства разбавленных растворов отработанного моторного масла подчиняются основному закону светорассеяния и могут быть использованы для аналитических целей.

Глава 3. Теоретические исследования процесса ультрафильтрации отработанных моторных масел

3.1 Математическая модель процесса разделения ультрафильтрацией отработанного моторного масла от примесей. Общие представления и допущения

Процесс разделения отработанных моторных минеральных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, образующихся в результате старения масла, является нестационарным. Его нестационарность обусловлена тем, что изменяющаяся толщина приембранного слоя, из-за образования слоя геля на ее поверхности, влияет на гидродинамику и массообмен вследствие изменения проницаемости и селективности этого слоя.

Целью разработки математической модели является получение математических уравнений, адекватно описывающих изучаемый процесс разделения отработанных моторных масел и асфальто-смолистых примесей методом ультрафильтрации. Это позволит при относительно небольших материальных затратах изучить различные варианты технологических режимов, конструктивного оформления этого процесса и даст возможность разработать методику инженерного расчета мембранного аппарата трубчатого типа.

Задачами данной главы являются теоретические исследования:

- механизма увеличения концентрации асфальто-смолистых примесей (дисперсной фазы) в резервуаре с исходным отработанным моторным маслом в зависимости от времени ведения процесса разделения;
- уменьшения производительности мембранного модуля проточного трубчатого типа по моторному маслу (дисперсной среды) в зависимости от времени ведения процесса вследствие увеличения сопротивления разделения, вызванного явлением гелевой поляризации на границе разделения фаз;

- влияния на процесс разделения отработанного моторного масла от асфальто-смолистых примесей уменьшения движущей силы (перепада давления) по длине канала вследствие гидродинамического сопротивления у стенок канала и путевых потерь, вызванных вытеснением дисперсной среды через поры мембраны.

Разделение отработанных моторных масел, содержащих продукты окисления, производилась при движении жидкости в цилиндрическом канале, образованном трубкой-мембраной. Схема фильтрационного разделения представлена на рисунке 3.1.

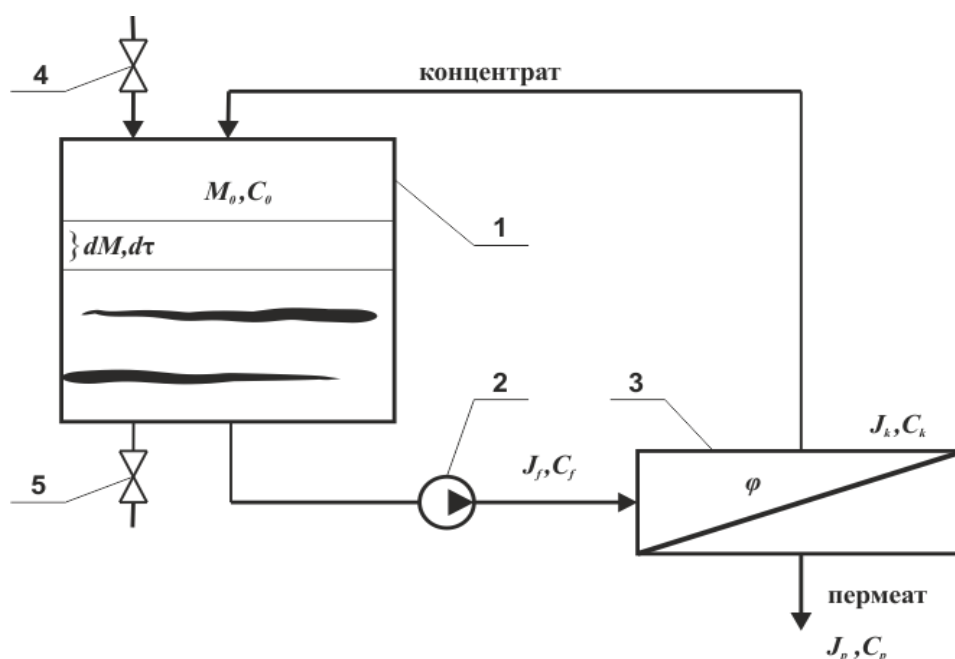


Рисунок 3.1 - Схема мембранного аппарата: 1- резервуар с отработанным моторным маслом; 2- насос; 3-трубчатый мембранный модуль; 4 – вентиль для заполнения резервуара; 5 – вентиль для отвода концентрата; M_0, C_0 – масса (кг) и концентрация примесей в потоке отработанного масла в резервуаре (кг/кг) в начальный момент времени при $\tau=0$; J_f, J_k, J_p – соответственно массовые расходы масла на входе в мембранный модуль, в концентрате и пермеате (кг/с); C_f, C_k, C_p – соответственно массовые концентрации вредных примесей в потоках масла на входе в мембранный модуль, в концентрате и пермеате; ϕ – коэффициент селективности по вредным примесям; dM – изменение массы масла в резервуаре за единицу времени dt .

Процесс фильтрационного разделения осуществляется путем непрерывной циркуляции исходного раствора через мембранный модуль, постоянного отвода пермеата и возвращения концентрата в резервуар с исходным раствором.

Полученный в резервуаре концентрат периодически сливается для последующего использования в производстве строительного битума.

Все модели переноса через мембрану были выведены из двух независимых положений:

мембрана представляется отдельной фазой, разделяющей две другие – прерывистые фазы;

мембрана представляется как непрерывная фаза и модель основывается на известном механизме переноса, учитывающем геометрические характеристики структуры мембран.

Для аппаратов данного типа массоперенос можно описать, используя различные подходы: термодинамический, феноменологический и другие.[104 - 105]. В модели, рассматриваемой в данном теоретическом исследовании использованы закономерности кинетики процесса массопереноса, описываемые законом неразрывности потока, уравнением Навье-Стокса и законом Дарси.

Основные допущения при описании математической модели:

1. Насос обеспечивает постоянство подачи;
2. В промежуточном резервуаре режим идеального перемешивания;
3. Режим течения ламинарный $Re < 2320$;
4. Свойства мембраны характеризуются коэффициентом селективности ϕ по асфальтосмолистым соединениям и удельной производительностью G_0 ;
5. Мембранный модуль является аппаратом идеального вытеснения.

3.2 Вывод уравнений баланса массы раствора и концентрации асфальто-смолистых примесей

Уравнение материального баланса массовых расходов по растворителю в резервуаре:

$$dM = -J_f \cdot d\tau + J_k \cdot d\tau , \quad (3.1)$$

$$\frac{dM}{d\tau} = -J_f + J_k. \quad (3.2)$$

Уравнение материального баланса по растворенным примесям в резервуаре:

$$d(M \cdot C_f) = -J_f \cdot C_f \cdot d\tau + J_k \cdot C_k \cdot d\tau. \quad (3.3)$$

С учетом правила дифференцирования произведения функций получим

$$C_f \cdot dM + M \cdot dC_f = -J_f \cdot C_f \cdot d\tau + J_k \cdot C_k \cdot d\tau. \quad (3.4)$$

Уравнение материального баланса мембранного модуля по растворителю (маслу)

$$J_f = J_k + J_p. \quad (3.5)$$

Уравнение материального баланса мембранного модуля по вредным примесям, растворенным в масле:

$$C_f \cdot dM + M \cdot dC_f = -J_p \cdot C_p \cdot d\tau + J_k \cdot C_k \cdot d\tau. \quad (3.6)$$

Разделяемый поток масла проходит через мембранный модуль и возвращается в резервуар. Для первого цикла циркуляции уравнение материального баланса по вредным примесям можно записать следующим образом:

$$J_f C_f = J_p \cdot C_p + J_k \cdot C_k, \quad (3.7)$$

или

$$J_k C_k = J_f \cdot C_f - J_p \cdot C_p. \quad (3.8)$$

Выражение (3.8) можно подставить в уравнение (3.6) и учитывая сравнительный анализ равенств (3.4) и (3.6) получим

$$C_f \cdot dM + M \cdot dC_f = -J_f \cdot C_f \cdot d\tau + (J_f \cdot C_f - J_p \cdot C_p) \cdot d\tau. \quad (3.9)$$

Уравнение (3.4) преобразуется с учетом уравнения (3.7)

$$\frac{dM}{d\tau} = -J_p. \quad (3.10)$$

Тогда после разделения переменных

$$dM = -J_p \cdot d\tau. \quad (3.11)$$

После подстановки уравнение (3.11) в уравнение (3.9)

$$-C_f \cdot J_p \cdot d\tau + M \cdot dC_f = -J_f \cdot C_f \cdot d\tau + (J_f \cdot C_f - J_p \cdot C_p) \cdot d\tau. \quad (3.12)$$

Наблюдаемый коэффициент селективности φ определяется по формуле [106]

$$\varphi = \frac{C_f - C_p}{C_f}. \quad (3.13)$$

Концентрацию примесей в пермеате C_p можно выразить через коэффициент селективности

$$C_p = C_f(1 - \varphi). \quad (3.14)$$

Уравнение (3.12) можно преобразовать, используя выражение (2.22)

$$M \cdot dC_f = C_f \cdot J_p \cdot d\tau - J_p \cdot C_f(1 - \varphi) \cdot d\tau, \quad (3.15)$$

а уравнение для определения изменения концентрации в исходном резервуаре dC_f от времени $d\tau$ примет вид

$$\frac{dC_f}{d\tau} = \frac{C_f \cdot J_p \cdot \varphi}{M}. \quad (3.16)$$

Член J_p в уравнениях (3.16) и (3.10) фактически является удельной производительностью мембранного модуля, выражение для которого имеет вид

$$J_p = GF_m, \quad (3.17)$$

где G –проницаемость мембранного модуля кг/(м²·с)

F_m - полезная рабочая площадь мембранного модуля, м².

С учетом выражения (3.16)

$$\frac{dM}{d\tau} = -G \cdot F_m, \quad (3.18)$$

$$\frac{dC_f}{d\tau} = \frac{C_f \cdot G \cdot F_m \cdot \varphi}{M}. \quad (3.19)$$

Уравнение, определяющее проницаемость мембран с учетом сопротивления меамбраны и примембранного слоя геля, имеет вид [104].

$$G = \frac{\Delta p}{\nu \cdot (R_m + R_g)}, \quad (3.20)$$

где Δp – перепад давления на мембране, Па;

ν – коэффициент кинематической вязкости отработанного моторного масла, $\text{м}^2/\text{с}$;

R_m – сопротивление мембраны, м^{-1} ;

R_g – сопротивление слоя геля, м^{-1} .

Сопротивление мембраны в процессе разделения можно найти из уравнения проницаемости мембраны для чистого масла, считая, что гелеобразование не происходит

$$R_m = \frac{\Delta p}{G_0 \cdot \nu_0}, \quad (3.21)$$

где G_0 – начальная проницаемость мембраны, полученная на основе экспериментально-статистической модели, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$;

ν_0 – коэффициент кинематической вязкости чистого масла, $\text{м}^2/\text{с}$.

Сопротивление слоя геля можно найти из экспериментальных данных, подставляя в (3.22) известные значения проницаемости $G(\tau)$, перепад давления на мембране Δp , коэффициент кинематической вязкости ν , сопротивление мембраны R_m .

$$R_g = \frac{\Delta p}{G \cdot \nu} - R_m. \quad (3.22)$$

На основании проведенных ранее экспериментов было установлено, что сопротивление слоя геля R_g является переменной от времени и подчиняется линейной зависимости

$$R_g = a \cdot \tau + b, \quad (3.23)$$

где a , b – коэффициенты аппроксимации.

Тогда выражение (3.20) примет вид

$$G = \frac{\Delta p}{\nu \cdot (R_m + a \cdot \tau + b)}, \quad (3.24)$$

а уравнения (3.18), (3.19)

$$\frac{dM}{d\tau} = -F_m \cdot \frac{\Delta p}{\nu \cdot (R_m + a \cdot \tau + b)}, \quad (3.35)$$

$$\frac{dC_f}{d\tau} = C_{f0} \cdot F_m \cdot \varphi \cdot \frac{\Delta p}{M \cdot \nu \cdot (R_m + a \cdot \tau + b)}. \quad (3.36)$$

Функцию $M(\tau)$ получим интегрированием уравнения (3.35)

$$M = -\frac{F_m \cdot \Delta p}{\nu} \cdot \int \frac{d\tau}{a \cdot \tau + R_m + b} + c_1;$$

$$M = -\frac{F_m \cdot \Delta p}{\nu} \cdot \frac{1}{a} \cdot \ln|a \cdot \tau + R_m + b| + c_1. \quad (3.37)$$

Константу интегрирования c_1 находим с учетом начальных условий разделения

$$M(0) = M_0, \quad (3.38)$$

$$\tau(0) = 0. \quad (3.39)$$

Тогда,

$$c_1 = M_0 + \frac{F_m \cdot \Delta p}{\nu \cdot a} \cdot \ln|R_m + b|. \quad (3.40)$$

Окончательно выражение для определения объема отработанного масла в исходном резервуаре примет вид

$$M = M_0 + \frac{F_m \cdot \Delta p}{\nu \cdot a} \cdot \ln \left| \frac{R_m + b}{a \cdot \tau + R_m + b} \right|. \quad (3.41)$$

После подстановки выражения (3.41) в дифференциальное уравнение (3.26) оно примет вид

$$\frac{dC_f}{d\tau} = C_{f0} \cdot F_m \cdot \varphi \cdot \frac{\Delta p \cdot a}{\left[M_0 \cdot \nu \cdot a + F_m \cdot \Delta p \cdot \left(\ln \left| \frac{R_m + b}{a \cdot \tau + R_m + b} \right| \right) \cdot (a \cdot \tau + R_m + b) \right]}. \quad (3.42)$$

Функцию C_f получим интегрированием выражения (2.40)

$$C_f = \int C_{f0} \cdot F_m \cdot \varphi \cdot \frac{\Delta p \cdot a}{\left[M_0 \cdot \nu \cdot a + F_m \cdot \Delta p \cdot \left(\ln \left| \frac{R_m + b}{a \cdot \tau + R_m + b} \right| \right) \cdot (a \cdot \tau + R_m + b) \right]} \cdot d\tau + c_2. \quad (3.43)$$

Выражение под натуральным логарифмом

$$Z = \frac{R_m + b}{a \cdot \tau + R_m + b}, \quad (3.44)$$

может быть интерпретировано, как коэффициент влияющий на изменение производительности процесса ультраfiltrации отработанного моторного масла с учетом образования слоя геля на поверхности мембраны (рис. 3.2).

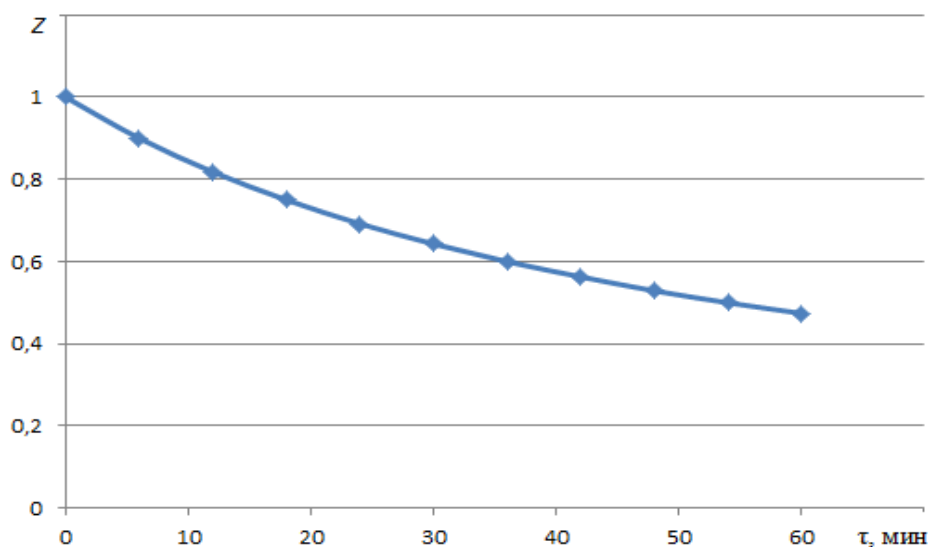


Рисунок 3.2 - График зависимости функции Z от времени

С помощью стандартного пакета прикладных программ МАТКАД найдено значение первообразной в виде

$$C_f = -\phi \cdot C_{f0} \cdot \ln \left(\frac{F_m \cdot \Delta p \cdot \ln z}{M_0 \cdot a \cdot \nu} + 1 \right). \quad (3.45)$$

Разделяемый поток отработанного моторного масла проходит через блоки мембран и возвращается в резервуар. Число циклов циркуляции жидкости можно записать как

$$n = \frac{\tau_{\text{общ}}}{\tau_{\text{ц}}}, \quad (3.46)$$

где $\tau_{\text{общ}}$ - общее время концентрирования асфальто-смолистых примесей, мин;
 $\tau_{\text{ц}}$ - время цикла, равное одному проходу жидкости через блоки мембран, мин.

Изменение концентрации асфальто-смолистых примесей в резервуаре после каждого цикла можно записать в виде

$$C_f^B = \frac{M_0^A - J_f \cdot C_f \cdot \tau_u + J_k \cdot C_k}{M_0^M - (J_f - G \cdot q \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L) \cdot \tau_u}, \quad (3.47)$$

где M_0^A – масса асфальто-смолистых примесей в резервуаре, исходная, кг;

M_0^M - масса моторного масла без примесей в резервуаре, исходная, кг;

q - массовая доля масла без примесей в пермеате;

R - радиус трубки мембраны, м.

Для определения массы асфальто-смолистых примесей, содержащихся в резервуаре, к объему жидкости в нем можно использовать следующее выражение

$$C_f^{B'} = \frac{M_0^A - J_f \cdot C_f \cdot \tau_u + J_k \cdot C_k}{V_B}, \quad (3.48)$$

где – V_B объем жидкости в резервуаре, м³.

3.3 Влияние потери давления на процесс ультраfiltrации. Задача определения профиля давлений в канале мембраны трубчатого типа

Движущей силой процесса фильтрования является разность давления в мембранном модуле, которую можно записать в следующем виде

$$\Delta p = P_H - P_{атм}, \quad (3.49)$$

где P_H - начальное давление создаваемое насосом над мембраной;

$P_{атм}$ - давление под мембраной, равное атмосферному.

Трубчатый мембранный элемент представляет собой тонкий канал, в котором разделяемая жидкость имеет высокую скорость потока, что обеспечивает движение в режиме идеального вытеснения. Поэтому давление уменьшается вдоль канала и эффективность модуля снижается. Основной причиной потери давления является гидродинамическое сопротивление у

стенок канала. Кроме того, проникание молекул через мембрану дополнительно увеличивает потерю давления в фазе высокого давления над мембраной P_n .

Эффект потери давления становится важным, особенно когда используется длинный тонкий мембранный канал. Для очень длинного канала потери напора могут быть так велики, что давление в сбросном потоке P_k и в пермеате P_p станут равными и проницаемость прекратится.

Для нахождения потери давления по длине канала мембраны необходимо решить систему дифференциальных уравнений, представляющих два модифицированных уравнения материальных балансов и уравнения сохранения количества движения.

Известные специалисты в области мембранных процессов С.-Т. Хванг и К. Каммермейер [133] предлагают решение следующей системы дифференциальных уравнений для определения потери напора по длине узкого канала, записанную в безразмерной форме:

$$-dJ_k = dJ_p = ds \cdot P - \pi \cdot (C_f - C_p), \quad (3.50)$$

$$-d(J_k C_k) = \Gamma'' \cdot dJ_p = \varphi \cdot ds \cdot (C_f - C_p), \quad (3.51)$$

$$\frac{dP}{ds} = A_p \cdot J_p, \quad (3.52)$$

где P – безразмерный перепад давления через мембрану, определяемый по формуле (3.53);

A_p – параметр, отражающий величину потери давления вдоль канала мембраны в безразмерном виде, определяемый по формуле (3.54).

$$P = \frac{P_n - P_k}{\Delta p}. \quad (3.53)$$

$$A_p = \frac{8 \cdot \mu \cdot J_f}{\pi \cdot r^4 \cdot n \cdot \Delta p} \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n} \cdot \frac{J_f \cdot C_a \cdot l}{G \cdot \Delta p}, \quad (3.54)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости, $\frac{H \cdot c}{m^2}$;

J_f – объемный поток, разделяемой жидкости в трубке, $\frac{m^3}{c}$;

r – радиус поры, м;

n – число пор на единицу длины, $\frac{e\partial}{m}$;

Δp - перепад давления при разделении, Па;

C_B - мольная концентрация растворителя, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$;

l - толщина активного слоя мембраны, м;

Представленную систему дифференциальных уравнений (3.50 – 3.52), имеющих разнообразные краевые условия, можно решить, используя метод операционного исчисления и теорию подобия с целью удобного практического использования, полученного решения.

Наиболее общий и простой по технике вычисления для данных дифференциальных уравнений подходит метод функционального преобразования Лапласа [134].

Рассмотрим дифференциальное уравнение изменения объемного потока по элементу поверхности dS (3.50).

Введем обозначение

$$B = \pi(C_f - C_p). \quad (3.55)$$

Тогда уравнение (3.50) примет вид

$$\frac{dJ_p}{ds} = P - B, \quad (3.56)$$

где P – переменная;

B - константа.

Функции $P(s), J_p(s)$ принадлежат к подклассу функций, характеризующихся тем, что асимптотические значения при $s \rightarrow \infty$ меньше асимптотического значения функции $e^{-\sigma s}$, где $\sigma > 0$. Поэтому к уравнениям (3.52) и (3.56) можно применить прямое преобразование Лапласа [134] относительно переменной s :

$$L^1\left[\frac{dP}{ds}\right] = L^1[A_p \cdot J_f]; \quad (3.57)$$

$$L^1\left[\frac{J_p}{ds}\right] = L^1[P - B]. \quad (3.58)$$

После преобразования (3.57) и (3.58) получаются алгебраические уравнения относительно изображений в виде:

$$\xi \cdot P(\xi) - P_0 = A_p \cdot J_f(\xi); \quad (3.59)$$

$$\xi \cdot J_p(\xi) - J_{p0} = P(\xi) - \frac{B}{\xi}. \quad (3.60)$$

Преобразуем (3.59) и (3.60) к виду:

$$P(\xi) = \frac{P_0}{\xi} + A_p \cdot \frac{1}{\xi} \cdot J_p(\xi); \quad (3.61)$$

$$P(\xi) = \xi \cdot J_p(\xi) - J_{p0} + \frac{B}{\xi}. \quad (3.62)$$

Приравниваем правые части выражений (3.61) и (3.62)

$$\frac{P_0}{\xi} + A_p \cdot \frac{1}{\xi} \cdot J_p(\xi) = \xi \cdot J_p(\xi) - J_{p0} + \frac{B}{\xi}. \quad (3.63)$$

Выражаем $J_f(\xi)$ путем следующих преобразований:

$$A_p \cdot \frac{1}{\xi} \cdot J_p(\xi) - \xi \cdot J_p(\xi) = -J_{p0} + \frac{B}{\xi} - \frac{P_0}{\xi}; \quad (3.64)$$

или

$$J_p(\xi) \cdot \left[\frac{A_p - \xi^2}{\xi} \right] = \frac{-J_{p0} \cdot \xi + (B - P_0)}{\xi}; \quad (3.65)$$

тогда

$$J_p(\xi) = \frac{-J_{p0} \cdot \xi + (B - P_0)}{A_p - \xi^2}. \quad (3.66)$$

Уравнение (3.66) для изображений необходимо представить в виде, более удобным для обратного преобразования в область оригиналов:

$$J_p(\xi) = \frac{-J_{p0} \cdot \xi + (B - P_0)}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}; \quad (3.67)$$

$$J_p(\xi) = J_{p0} \cdot \left\{ \frac{\xi}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} \right\} - \frac{(B - P_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot \left\{ \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} \right\}. \quad (3.68)$$

Перевод в область оригиналов можно произвести в соответствии с формулами, используя таблицы обратного преобразования[134]

$$L^{-1}[J_p(\xi)] = J_p(s). \quad (3.69)$$

Переводим первое слагаемое правой части уравнения (3.68)

$$L^{-1}\left[\frac{\xi}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right] = ch(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (3.70)$$

Переводим второе слагаемое правой части уравнения (3.68)

$$L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right] = sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (3.71)$$

Окончательно решение уравнения (3.68) относительно оригиналов для объемного потока пермеата

$$J_p(s) = J_{p0} \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s) - \frac{(B - P_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (3.72)$$

Полученное решение относительно изображений (3.68) для объемного потока пермеата подставляем в уравнение (3.61)

$$P(\xi) = \frac{P_0}{\xi} + A_p \cdot \frac{1}{\xi} [J_{p0} \left\{ \frac{\xi}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} \right\} - \frac{(B - P_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot \left\{ \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} \right\}]. \quad (3.73)$$

Вносим аргумент преобразованной функции ξ в знаменателе и преобразуем:

$$P(\xi) = \frac{P_0}{\xi} + \frac{A_p}{\sqrt{A_p}} \cdot J_{p0} \left\{ \frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2} \right\} - \frac{A_p \cdot (B - P_0)}{\sqrt{A_p}} \cdot \left\{ \frac{\sqrt{A_p}}{\xi \cdot [\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2]} \right\}. \quad (3.74)$$

Используя выражение (3.71), произведем обратное преобразование для второго слагаемого правой части уравнения (3.74):

$$L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right] = \sqrt{A_p} \cdot J_{p0} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (3.75)$$

Для третьего слагаемого уравнения (3.74) табличного значения обратного преобразования Лапласа не существует. Для решения данной задачи можно использовать теорему Бореля [134] для свертки изображений:

$$f_1(\xi) \cdot f_2(\xi) = \int_0^s f_1(s - \lambda) \cdot f_2(\lambda) \cdot d\lambda. \quad (3.76)$$

где λ - параметр в диапазоне $[0; \tau]$.

Введем обозначения:

$$f_1(s - \lambda) = L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2}\right] = sh[\sqrt{A_p} \cdot (s - \lambda)]; \quad (3.77)$$

$$f_2(\lambda) = L^{-1}\left[\frac{1}{\xi}\right] = 1. \quad (3.78)$$

Подставим выражения (3.77) и (3.78) в (3.76) и проинтегрируем его в интервале $[0, \tau]$:

$$\begin{aligned} & \int_0^s f_1(s - \lambda) \cdot f_2(\lambda) \cdot d\lambda = \int_0^s sh[\sqrt{A_p} \cdot (s - \lambda)] d\lambda = \\ & = \int_0^s sh[\sqrt{A_p} \cdot s] d\lambda \cdot ch[\sqrt{A_p} \cdot \lambda] \cdot d\lambda - \int_0^s ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \cdot d\lambda = \\ & = sh(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \int_0^s ch(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \cdot d\lambda - \int_0^s sh(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot d\lambda = \\ & = sh(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} \int_0^s ch(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \cdot d(\lambda \cdot A_p) - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} \int_0^s sh(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \cdot d(\lambda \cdot A_p) = \\ & = sh(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} sh(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \Big|_0^s - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot \lambda) \Big|_0^s = \\ & = sh(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} sh(\sqrt{A_p} \cdot s) - ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} \cdot ch(\sqrt{A_p} \cdot s) + ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} = \\ & = -\frac{1}{\sqrt{A_p}} [ch^2(\sqrt{A_p} \cdot s) - sh^2(\sqrt{A_p} \cdot s)] + ch(\sqrt{A_p} \cdot s) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Левое слагаемое в квадратных скобках правой части выражения (3.79) подчиняется соотношению между гиперболическими функциями [134]

$$[ch^2(\sqrt{A_p} \cdot s) - sh^2(\sqrt{A_p} \cdot s)] = 1, \quad (3.80)$$

С учетом равенства (3.80), выражение (3.79) примет вид

$$\int_0^s f_1(s - \lambda) \cdot f_2(\lambda) \cdot d\lambda = \frac{1}{\sqrt{A_p}} [ch(\sqrt{A_p} \cdot s) - 1]. \quad (3.81)$$

Подстановка (3.81) в третье слагаемое (3.74) дает для него решение относительно оригиналов

$$L^{-1}\left[\frac{\sqrt{A_p}}{\xi\{\xi^2 - (\sqrt{A_p})^2\}}\right] = -\frac{A_p}{\sqrt{A_p}} (B - P_0) \cdot \frac{1}{\sqrt{A_p}} \cdot [ch(\sqrt{A_p} \cdot s) - 1]. \quad (3.82)$$

Первое слагаемое (3.74) в области оригиналов будет иметь вид

$$L^{-1}\left[\frac{P_0}{\xi}\right] = P_0. \quad (3.83)$$

Окончательно полное решение уравнения (3.74) относительно оригиналов для определения потерь давления в зависимости от изменения поверхности разделения примет вид

$$P(s) = P_0 + \sqrt{A_p} \cdot J_{p0} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s) - (B - P_0) \cdot [ch(\sqrt{A_p} \cdot s) - 1]. \quad (3.84)$$

Для решения полученного уравнения необходимо задаться граничными условиями:

$P_0 = 0$ – изменение перепада давления в начальный период;

$J_{p0} = 1$ – расход пермеата без учета потерь давления;

$0 < s < 1$ – изменение активной поверхности мембраны ;

$B = \pi(C_f - C_p)$ - постоянная, характеризующая влияние осмотического давления. При разделении методом ультрафильтрации не учитывается.

Тогда с учетом вышеназванных условий уравнение (3.84) примет вид

$$P(s) = \sqrt{A_p} \cdot J_{p0} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot s). \quad (3.85)$$

3.4 Выводы по результатам теоретических исследований

Чтобы показать тенденции качественного влияния параметров на процесс разделения отработанных моторных масел на рисунках 3.3 – 3.5 проиллюстрированы результаты тестовых расчетов.

Влияние изменения слоя геля на поверхности активного слоя мембраны на производительность процесса показано на рисунке 3.3 в виде зависимости производительности от времени ведения процесса разделения, выраженном в виде условного коэффициента, влияющего на изменение производительности $M=f(z)$.

Кривые построены по тестовым расчетам для условной безразмерной площади F_m активного слоя трубчатого мембранного элемента.

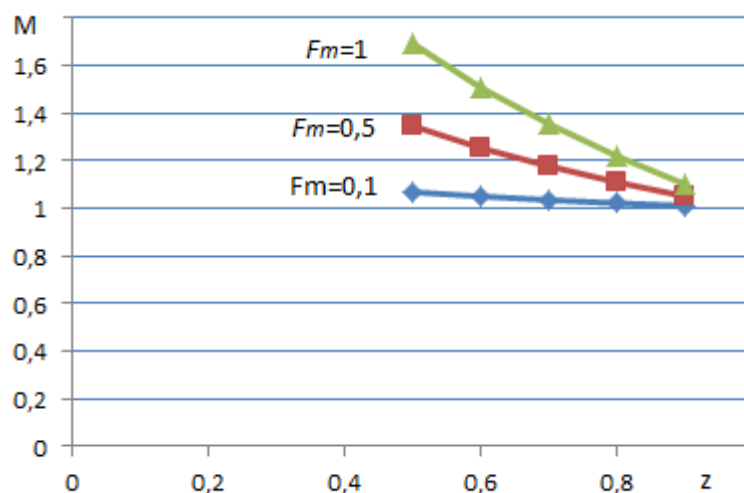


Рисунок 3.3 - Влияние сопротивления геля у поверхности активного слоя мембраны на производительность разделения при следующей условной площади : 1 – $F_m=0,1$; 2 - $F_m=0,5$; 3 - $F_m=1$.

Как видно из рисунка 3.3 явление гелевой поляризации на границе разделения фаз не зависит от рабочей площади мембраны, т.е. через одинаковый промежуток времени величина сопротивления слоя геля становится лимитирующим показателем.

На рисунке 3.4 показано влияние слоя геля на изменение концентрации асфальто-смолистых примесей в резервуаре

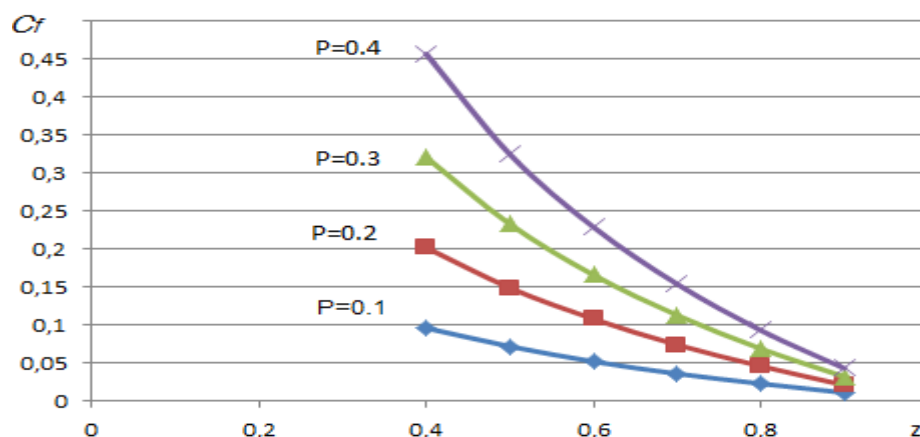


Рисунок 3.4 Влияние изменения величины перепада давления на степень разделения в зависимости от сопротивления геля у поверхности активного слоя мембраны

Тестовые расчеты, представленные на графиках (рис.3.4) показывают, что длительность процесса и увеличение перепада давления приводят к увеличению степени разделения масла и асфальто-смолистых примесей, так как их концентрация в резервуаре увеличивается.

На рисунке 3.5 показана зависимость степени уменьшения перепада давления от длины канала трубчатой мембраны

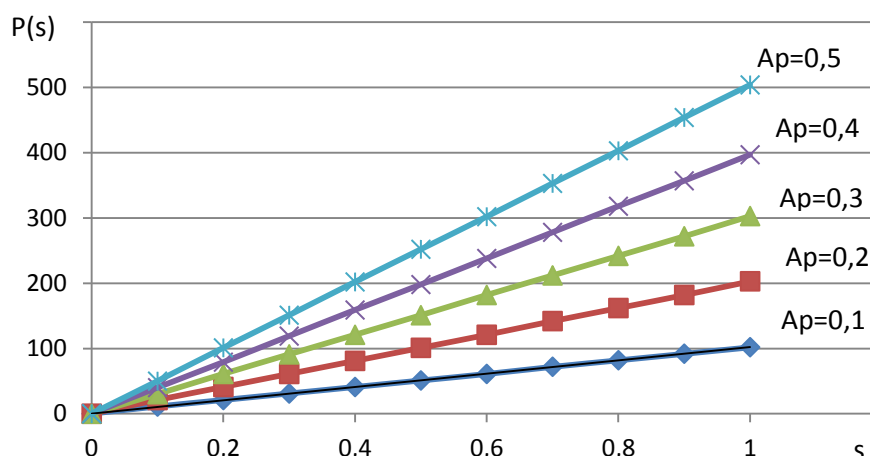


Рисунок 3.5 Зависимость потери перепада давления от поверхности разделения канала трубчатой мембраны

Данные, представленные на рисунке 3.5, наглядно показывают связь между уменьшением перепада давления и величиной поверхности канала трубчатой мембраны.

Коэффициент A показывает влияние на изменения перепада давления от величины проницаемости. Чем больше коэффициент A , меньше проницаемость моторного масла через мембрану и, тем больше потери давления. Величина проницаемости зависит от размеров пор мембраны и их количества на единицу площади рабочей поверхности мембраны, скорости потока и концентрации примесей и вязкости разделяемой жидкости.

Для получения количественных данных необходимо создать экспериментальную установку и определить:

- зависимость проницаемости мембраны по моторному маслу от перепада давления, температуры и скорости течения разделяемой жидкости;
- зависимость селективности мембраны по асфальто-смолистым примесям от перепада давления, температуры и скорости течения разделяемой жидкости;
- влияние гелевой поляризации на процесс разделения с целью определения оптимального времени цикла.

Глава 4. Экспериментальное исследование и оценка эффективности регенерации отработанных минеральных моторных масел методом ультрафильтрации.

4.1 Описание экспериментальной установки и методики проведения испытаний

В лабораторных условиях проводились исследования по разделению отработанного моторного масла, содержащего асфальтены, карбоны и карбоиды и механические примеси.

Разделение проводилось с помощью полупроницаемых полимерных мембран фирмы НПО «Владипор» марок УФФК, ПСА, ПС, изготовленных согласно ТУ 6559-88, 605 – 221-734-83, 655-4-88, на лабораторной установке, позволяющей очищать отработанные моторные масла, содержащие вышеприведенные примеси и замерять количество ультрафильтрата, полученного за определенное время при различных режимах исследования.

Схема лабораторной установки показана на рисунке 4.1. Исходный раствор для разделения подается насосом 2 из резервуара 1 на мембранный элемент трубчатого типа 5. Ультрафильтрат (пермеат) собирается в мерную колбу 6. Подогрев раствора производится с помощью электрического тена 10. Давление в системе контролируется по манометрам 4,9. Для подачи рабочего раствора на мембранный элемент необходимо включить насос и повернуть рукоятку трехходового крана 3. Для изменения давления в системе установки необходимо поворачивать рукоятку трехходового крана, осуществляя соединение основной напорной магистрали 11 с байпасной 12.

Возврат концентрата в резервуар 1 производят открытием запорного крана 7. Слив сильно концентрированного раствора из исходного резервуара 1 после разделения производится с помощью вентиля 13.

В лабораторной установке использовался насос марки EA – 88 фирмы «Gespasa» Испания производительностью $7 \cdot 10^{-6}$ м³/с, который создавал давление в системе установки до 0,5 МПа.

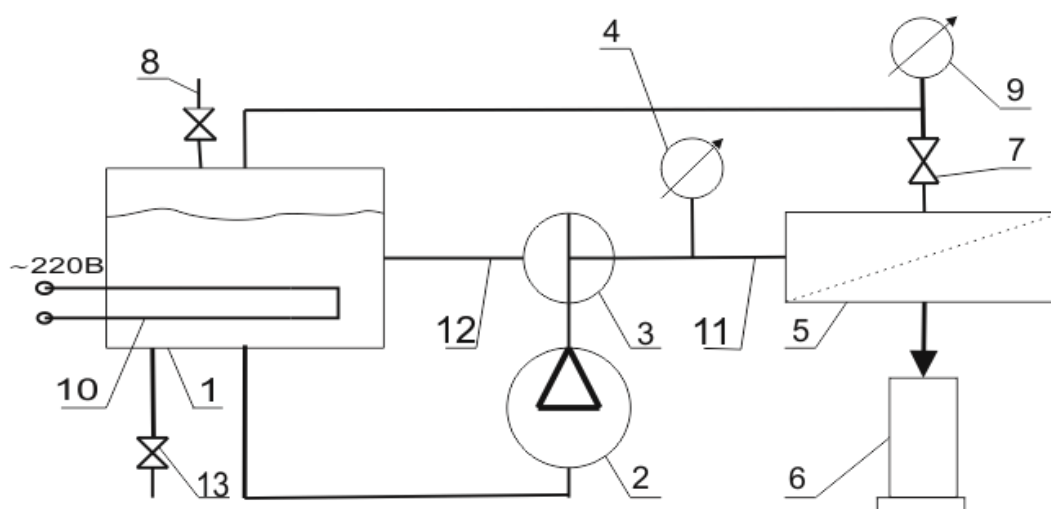


Рисунок 4.1 - Принципиальная схема лабораторной фильтрационной установки:

1 - резервуар с отработанным моторным маслом; 2 - насос, 3-трехходовой кран; 4,9 - манометры; 5 - мембранные элементы; 6 - мерная колба с очищенным маслом; 7 - запорная арматура; 8 – кран для залива отработанного масла; 10 – электрический тен; 11 – напорная магистраль; 12 - байпасная магистраль; 13 – вентиль сливной

Определение технологических параметров, характеризующих процесс разделения, проводилось следующим образом:

- давление на входе и выходе из мембранного элемента в трубопроводе замерялось пружинными манометрами (ГОСТ 2405-80 [116]);

- расход жидкости, подаваемый насосом на мембранный элемент, определялся как по данным характеристики насоса, так и по замерам объема жидкости тарированной колбой с помощью секундомера;

- скорость движения жидкости над мембраной определялась как частное от деления расхода подаваемой жидкости на площадь поперечного сечения трубчатого мембранного элемента;

- вязкость растворов замерялась по вискозиметру капиллярному стеклянному ВПЖТ-2 (ГОСТ10028-81[127]);

- температура исходного раствора и ультрафильтрата замерялась с помощью ртутного технического термометра марки ТЛ-4с ценой деления 0,1 °С (ГОСТ16590-71[119]);

- проницаемость мембранного элемента определялась мерной колбой объемом 1000 мл и секундомером (ГОСТ 8.423-81 [118]).

Проницаемость выражается количеством ультрафильтрата, получаемого в единицу времени с единицы рабочей поверхности ($\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$) и ее можно рассчитать по формуле (4.1)

$$G = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (4.1)$$

где V – количество пермеата, м^3 ;

F_m – рабочая поверхность мембраны, м^2 ;

τ – время фильтрования, с.

Селективность (задерживающая способность мембран) определялась по формуле

$$\varphi = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

где C_f , C_p – соответственно концентрации вредных примесей в исходном растворе на входе в мембранный модуль и на выходе в пермеате.

Общая фильтрующая площадь поверхности мембраны в лабораторной установке составляет $F_m = 0,00613 \text{ м}^2$, длина мембранного элемента $L = 0,23 \text{ м}$, диаметр $d = 0,0095 \text{ м}$.

Анализ качественных показателей отработанного масла до и после очистки проводился в соответствии с методами, регламентируемыми ГОСТ 11362-96, ГОСТ 33—82, ГОСТ 4333—87, ГОСТ 6370-83, ГОСТ 26378.1-84, ГОСТ 3900 - 85 [110 -115].

Определение проницаемости ультрафильтров по чистому маслу.

За проницаемость и ультрафильтров по маслу принимают количество чистого масла с температурой $20 \pm 2^\circ \text{C}$, прошедшее в единицу времени через фильтр при перепаде давления $0,2 \pm 0,01 \text{ МПа}$ на установке, блок-схема которой приведена на рис. 4.1.

Применяемые приборы, посуда и реактивы:

- испытательный стенд (рис. 4.1);

- насос марки EA – 88 фирмы «Gespassa» Испания, производительностью $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$;

- манометр технический по ГОСТ 2405-88 [116], класс точности 1,5, шкала (0-0,6) МПа;

- цилиндр измерительный по ГОСТ 1770-74 [117] вместимостью 2000 см^3 , с ценой деления 20 см^3 ;

- секундомер по ГОСТ 8.423-81 [118], с ценой деления 0,2 с.;

- термометр ртутный технический по ГОСТ16590-71 [119] с пределом измерения 0 – 100 °С, с ценой деления 1°С.

Допустимое расхождение между параллельными опытами одного и того же ультрафильтра не должно превышать 6% по абсолютной величине

Относительная погрешность не должна превышать 1,6% при доверительной вероятности 0,95.

Подготовка к испытанию.

Готовый трубчатый фильтр, помещают не менее чем на 20 мин. в ванну межоперационного хранения, заполненную дистиллированной водой для удаления глицерина, который нанесен заводом изготовителем. Затем ультрафильтр вынимают из ванны и просушивают в течении 10-15 мин и устанавливают в кожух испытательной ячейки.

Проведение испытания.

В резервуар 1 (рис 4.1) заливают чистое минеральное масло. Открывают вентиль 7. Включают насос и перемещая рукоятку трехходового крана 3 в гидросистеме создают давление $0,2 \pm 0,01 \text{ МПа}$ и поддерживают его постоянным в течение всего времени испытания.

На протяжении одного часа проводят циркуляцию масла через ультрафильтр с возвратом концентрата в резервуар 1. Включают секундомер и отбирают фильтрат в измерительный цилиндр 6 в течение одной минуты.

Обработка результатов.

Маслопроницаемость $G \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ испытуемого ультрафильтра рассчитывают по формуле

$$G = 9788 \cdot V, \quad (4.3)$$

где V – объем фильтрата, отобранного за 1 минуту, дм^3 .

Допустимое расхождение между параллельными определениями маслопроницаемости одного и того же ультрафильтра не должно превышать $20 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Определение производительности по фильтрату.

За производительность по фильтрату принимают количество фильтрата с температурой 40°C , прошедшее в единицу времени через ультрафильтр при давлении $0,2 \pm 0,01 \text{ МПа}$.

Определение производительности по фильтрату проводят с использованием отработанного минерального дизельного моторного масла, прошедшего предварительную обработку на центрифуге марки ОПН – 8 для удаления механических примесей и воды в течение 10 – 15 минут [120], а также с добавлением коагулянта – 30-50% водным раствором карбамида, взятым в количестве 0,5-1% по сухому веществу от массы очищаемого масла [46], с целью разрушения коллоидной системы, состоящей из асфальто-смолистых соединений и диспергирующих присадок.

Применяемые приборы, посуда и реактивы:

- испытательный стенд (рис. 4.1);
- манометр технический по ГОСТ 2405-88 [116], класс точности 1,5, шкала (0-0,6) МПа;
- цилиндр измерительный по ГОСТ 1770-74 [117] вместимостью 2000 см^3 , с ценой деления 20 см^3 ;
- секундомер по ГОСТ 8.423-81 [118], с ценой деления 0,2 с.;
- термометр ртутный технический по ГОСТ 16590-71 [119] с пределом измерения 0 – 100°C , с ценой деления 1°C .

Проведение испытания.

Включают ультрафильтрационную установку и проводят циркуляцию отработанного моторного масла в течение одного часа при скорости потока над мембраной 2 – 3 м/с. Температура в гидросистеме должна быть $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Включают секундомер и отбирают пермеат из отводящей трубки в измерительный цилиндр в течение 60 минут.

Определение производительности по пермеату испытуемого ультрафильтра проводят через каждые $3 \pm 0,2$ мин.

Обработка результатов измерений.

Производительность по фильтрату G в $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ испытуемого ультрафильтра рассчитывают по формуле (4.3).

Допустимое расхождение между параллельными определениями производительности по пермеату одного и того же ультрафильтра не должно превышать $2 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Относительная погрешность не превышает 8% при доверительной вероятности 0,95 в диапазоне производительности по пермеату 30-50 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

4.2 Определение параметров ведения процесса разделения

При эксплуатации мембран наибольшее значение имеют следующие параметры: перепад давления, создаваемое при разделении, скорость протекания раствора над мембраной, температура разделяемого раствора.

Для определения оптимальных параметров ведения процесса разделения можно применить метод полного факторного эксперимента [128].

Ценность такого математического описания заключается в том, что оно:

- дает информацию о влиянии факторов;
- позволяет количественно определять значения функций отклика при заданном режиме ведения процесса;
- может служить основой для оптимизации.

В качестве критерия оптимизации процесса фильтрования была выбрана проницаемость полимерных мембран УФФК по чистому маслу. Зависимость проницаемости мембран от влияющих на нее факторов можно выразить функциональной связью

$$G_0 = f(\Delta P, \vartheta, t), \quad (4.4)$$

где ΔP – перепад давления над мембраной, МПа;

ϑ - скорость протекания раствора над мембраной, м/с;

t – температура разделяемого раствора, °С .

Сущность метода полного факторного эксперимента заключается в математическом описании исследуемого процесса в некоторой локальной области факторного пространства, лежащей в окрестности выбранной точки с координатами $(x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0n})$. Начало координат факторного пространства переносится в эту точку и вводятся новые переменные.

Обозначим перепад давления ΔP , скорость потока раствора над мембраной ϑ и температуру разделяемого раствора t кодированными переменными, соответственно X_1, X_2, X_3 .

Математическое описание искомой зависимости можно записать в виде уравнения

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3, \quad (4.5)$$

где y – функция отклика;

b_0, b_1, b_2, b_3 – коэффициенты регрессии;

X_1, X_2, X_3 – кодированные переменные.

Значение кодированных переменным можно найти по формуле

$$X_i = \frac{(x_i - x_{0i})}{\Delta x_i}, \quad (4.6)$$

где Δx_i – масштаб по оси X_i .

Значения x_{0i} и Δx_i можно вычислить по следующим формулам

$$x_{0i} = \frac{x_i^{\max} + x_i^{\min}}{2}; \quad (4.7)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_i^{\max} - x_i^{\min}}{2}. \quad (4.8)$$

Для удобства вычислений коэффициентов регрессии все факторы в ходе полного факторного эксперимента варьируются в двух уровнях,

соответствующих значениям кодированных переменных +1 и -1 и заносятся в таблицу 4.1.

Изменения значений кодированных переменных в интервале варьирования называют матрицей планирования, которая обладает следующими свойствами

$$\sum_{j=1}^N X_{ji} = 0; \quad (4.9)$$

$$\sum_{j=1}^N (X_{ji}^2) = N; \quad (4.10)$$

$$\sum_{j=1}^N (X_{ji} \cdot X_{jm}) = 0, l \neq m. \quad (4.11)$$

где N – число опытов полного факторного эксперимента;

j – номер опыта;

i, l, m – номера факторов.

Таблица 4.1 - Условия проведения экспериментов

Характеристика процесса	Давление, x_1 , МПа	Скорость, x_2 , м/с	Температура, x_3 , °С
Основной уровень, x_{01}	0,3	1,5	70
Интервал варьирования, Δx_i	0,1	0,5	10
Верхний уровень	0,4	2	80
Нижний уровень	0,2	1	60

Общее число опытов в матрице планирования

$$N = 2^n, \quad (4.12)$$

где n – число факторов.

Матрица планирования и результаты полного факторного эксперимента и расчетные данные для проверки значимости коэффициентов представлены в таблице 4.2.

По результатам полного факторного эксперимента вычисляют коэффициенты регрессии, пользуясь следующими формулами:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_j); \quad (4.13)$$

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (X_{ji} \cdot y_j). \quad (4.14)$$

Используя формулы (4.13) и (4.14) и данные факторного эксперимента (табл.4.2) ниже приведены расчёты коэффициентов регрессии:

$$b_0 = \frac{1}{8} (25 + 31 + 35 + 46 + 37 + 47 + 56 + 70) \cdot 10^{-4} = 43,375 \cdot 10^{-4};$$

$$b_1 = \frac{1}{8} (-25 + 31 - 35 + 46 - 37 + 47 - 56 + 70) \cdot 10^{-4} = 5,125 \cdot 10^{-4};$$

$$b_2 = \frac{1}{8} (-25 - 31 + 35 + 46 - 37 - 47 + 56 + 70) \cdot 10^{-4} = 8,375 \cdot 10^{-4};$$

$$b_3 = \frac{1}{8} (-25 - 31 - 35 - 46 + 37 + 47 + 56 + 70) \cdot 10^{-4} = 9,125 \cdot 10^{-4}.$$

Таблица 4.2 - Матрица планирования и результаты экспериментов

Номер опыта	Факторы						Функция отклика			Оценка дисперсии для каждой серии параллельных опытов
							Результаты измерений двух параллельных опытов	Среднее арифметическое значение		
	X ₁	X ₂	X ₃	ΔP, МПа	ḡ, м/с	t, °C	y ₁	y ₂	\bar{y}_j	s _j ²
							G ₀ · 10 ⁴ м ³ /(м ² ·ч)			10 ⁻⁸
1	-	-	-	0,2	1	60	22	28	25	18
2	+	-	-	0,4	1	60	30	32	31	8
3	-	+	-	0,2	2	60	32	38	35	18
4	+	+	-	0,4	2	60	44	48	46	8
5	-	-	+	0,2	1	80	38	36	37	2
6	+	-	+	0,4	1	80	40	54	47	98
7	-	+	+	0,2	2	80	52	60	56	32
8	+	+	+	0,4	2	80	69	71	70	2

Полученные коэффициенты необходимо проверить на значимость по критерию Стьюдента. Коэффициент регрессии значим, если выполняется условие

$$|b| = s_b \cdot t_{cm}, \quad (4.15)$$

где s_b – оценка дисперсии определения коэффициента, который можно рассчитать по формуле (4.16);

t_{cm} - значение критерия Стьюдента [128].

$$s_b = \sqrt{\frac{s_y^2}{N}}, \quad (4.16)$$

где s_y^2 – оценка дисперсии среднего значения.

$$s_y^2 = \frac{1}{N \cdot k} \sum_{j=1}^N s_j^2, \quad (4.17)$$

где k - число параллельных опытов.

$$s_y^2 = \frac{(18+8+18+8+2+98+32+2) \cdot 10^{-8}}{8 \cdot 2} = 11,62 \cdot 10^{-8}$$

$$s_b = \sqrt{\frac{11,62 \cdot 10^{-8}}{8}} = 1,205 \cdot 10^{-4}$$

Для выбора критерия Стьюдента необходимо определить число степеней свободы f

$$f = N \cdot (k - 1). \quad (4.18)$$

$$f = 8 \cdot (2 - 1) = 8$$

При числе степеней свободы $f = 8$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ значение критерия Стьюдента $t = 2,31$ [128].

Тогда доверительный интервал значимости коэффициентов регрессии будет равен

$$|b| = 1,205 \cdot 10^{-4} \cdot 2,31 = 2,78 \cdot 10^{-4}$$

Для оценки значимости коэффициентов рассмотрим следующие соотношения:

$$|b_0| = 43,37 \cdot 10^{-4} > 2,78 \cdot 10^{-4};$$

$$|b_1| = 5,12 \cdot 10^{-4} > 2,78 \cdot 10^{-4};$$

$$|b_2| = 8,37 \cdot 10^{-4} > 2,78 \cdot 10^{-4};$$

$$|b_3| = 9,125 \cdot 10^{-4} > 2,78 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда видно, что все коэффициенты регрессии значимы. Следовательно, искомое уравнение в кодированных переменных имеет вид

$$y = (43,37 + 5,12 \cdot X_1 + 8,37 \cdot X_2 + 9,125 \cdot X_3) \cdot 10^{-4}. \quad (4.19)$$

Данное уравнение необходимо проверить на адекватность по критерию Фишера, т.е. способностью достаточно хорошо описывать поверхность отклика [128]

$$F_p = \frac{\max(s_{ad}^2; s_y^2)}{\min(s_{ad}^2; s_y^2)} \leq F, \quad (4.20)$$

где F_p - расчетное значение критерия Фишера;

s_{ad}^2 - оценка дисперсии адекватности;

F - табличное значение критерия Фишера [128].

$$F_p = \frac{13,17 \cdot 10^{-8}}{11,62 \cdot 10^{-8}} = 1,13 \leq 6,39$$

Следовательно, уравнение регрессии в кодированных переменных адекватно.

Для получения линейной модели в поименованных величинах необходимо преобразовать модель к виду

$$G_0 = a_0 + a_1 \cdot \Delta p + a_2 \cdot \nu + a_3 \cdot t, \quad (4.21)$$

где a_i - коэффициенты регрессии преобразованной модели.

$$a_0 = b_0 - \sum_{i=1}^M \frac{b_i \cdot x_{0i}}{\Delta x_i}, \quad (4.22)$$

$$a_i = \frac{b_i}{\Delta x_i}. \quad (4.23)$$

Таким образом, линейная экспериментально-статистическая модель в поименованных переменных примет вид

$$G_0 = (-60,975 + 51,2 \cdot \Delta p + 16,74 \cdot v + 0,9125 \cdot t) \cdot 10^{-4} . \quad (4.24)$$

Полученной зависимостью рекомендуется пользоваться для расчета проницаемости процесса разделения минеральных моторных масел с помощью ультрафильтрационных мембран типа УФФК при доверительной вероятности 0,95.

4.3 Выбор типа мембран

Для разделения отработанных дизельных моторных масел были выбраны трубчатые ультрафильтры производства НПО «Владипор», которые представляют собой открытопористые стеклопластиковые трубки, внутренняя поверхность которых покрыта полупроницаемой мембраной на основе фторопласта УФФК, полисульфонамида ПСА, полисульфона ПС.

Общая фильтрующая площадь поверхности полимерной мембраны составляет $95 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, длина трубки – 0,23 м, диаметр – 0,013 м.

В таблице 4.3 приведены характеристики применяемых в эксперименте мембран.

От селективности мембран зависит эффективность очистки масла от продуктов старения.

Пористость ультрафильтрационных мембран определяли по формуле [57]

$$f_0 = \frac{m_0}{m}, \quad (4.25)$$

где m – масса образца после сушки при $100 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянного веса, г;

m_0 – масса влажного образца, пропитанного дистиллированной водой, г.

Средний радиус пор определяли по формуле

$$r = \sqrt{\frac{8 \cdot \mu \cdot G_e \cdot l}{f_0 \cdot \Delta p}}, \quad (4.26)$$

где μ – коэффициент вязкости динамический, Нс/м^2 ;

G_B – удельная производительность мембраны по дистиллированной воде, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$;

l - толщина мембраны, м;

f_0 – пористость мембраны;

Δp – перепад давления, Н/м^2 .

Таблица 4.3-Характеристики исследуемых мембран и их свойства

Тип мембраны	Свойства				
	Средний диаметр пор, мкм	Допустимый диапазон, рН	Производительность по дистиллированной воде при $\Delta p=0,2\text{МПа}$, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Термическая устойчивость не более, °С	Давление эксплуатации, МПа
1	2	3	4	5	6
Полимерная типа УФФК	0,05	1 - 12	0,35 – 0,75	0 - 60	0,1 – 0,5
Полимерная ПСА	0,2	2-12	0,3	0 - 80	0,1 – 0,5
Полимерная ПС	0,2	1-13	0,6	0 - 60	0,1 – 0,5

Эффективность ультрафильтрационного процесса во многом зависит от производительности полупроницаемых мембран.

В процессе выполнения лабораторных исследований было замечено, что в начальный период фильтрования наблюдается снижение производительности (рис 4.2).

По истечении 80 - 90 минут работы мембран их производительность достигает практически постоянной величины, которая составляет для мембран из полисульфона $J_p = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, из полисульфонамида $J_p = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, из фторопласта $J_p = 11 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Данные зависимости можно объяснить тем, что в начальный период ультрафильтрационного процесса происходит усадка мембран и только после этого скорость фильтрации достигает стабильной величины.

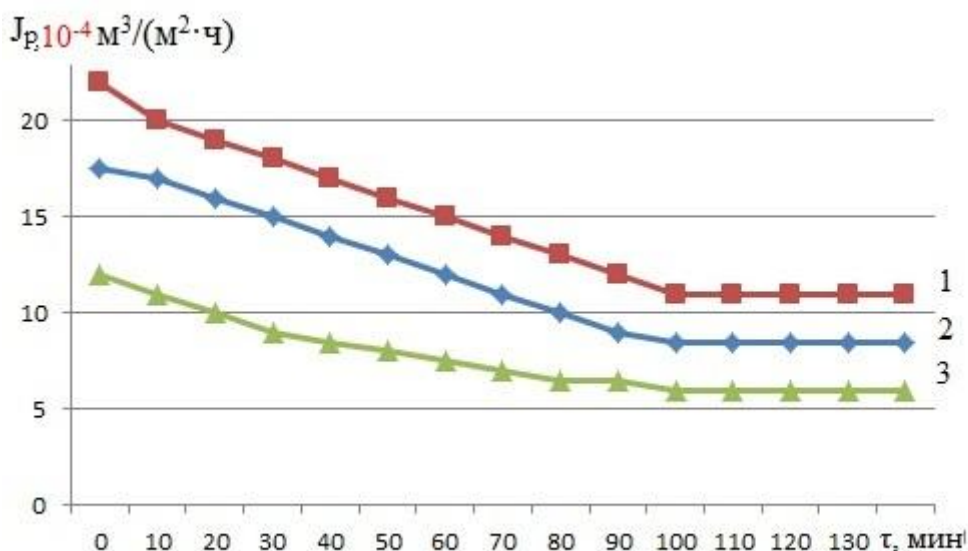


Рисунок 4.2- Изменение удельной производительности мембран от времени:
1 – УФФК; 2 – ПСА; 3 – ПС.

На рисунке 4.2 видно, что различные типы мембран имеют отличные друг от друга значения усадки. Для выяснения этого явления были изучены структуры мембран УФФК, ПСА и ПС. Анализ структуры проводился с помощью микроскопа УМВ-100К и были сделаны электрономикроскопические фотографии, представленные на рисунке 4.3.

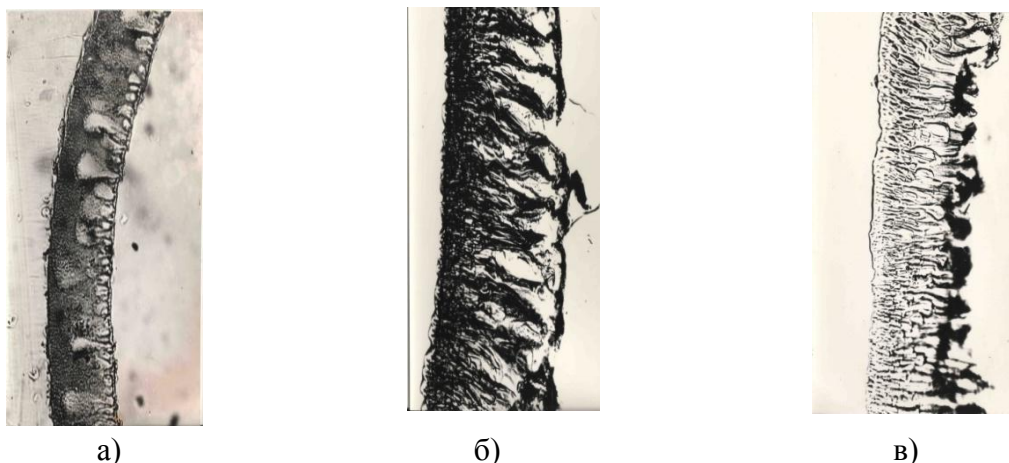


Рисунок 4.3 - Электрономикроскопические фотографии поперечного среза мембран: а – УФФК; б – ПС; в – ПСА.

Мембраны ПС имеют менее плотную волокнистую и хаотическую структуру, что при подаче давления приводит к более значительному уплотнению.

У мембран ПСА структура более упорядоченная, слой с микропорами расположен у подложки и имеет меньшую толщину.

Микропористый слой у мембран УФФК намного плотнее и ярко выражен.

Представленные поперечные срезы мембран позволяют объяснить различие в величинах усадки мембран.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что производительность мембран во многом зависит от структуры микропористого слоя и его свойств.

Данные по удельной производительности мембран свидетельствуют о том, что мембраны УФФК наиболее целесообразно применять при разделении отработанных моторных масел.

4.4 Обсуждение экспериментальных исследований

4.4.1 Влияние перепада давления на процесс разделения

В результате повышения перепада давления до значений $\Delta P=0,5\text{МПа}$ (рис.4.4) в процессе ультрафильтрации отработанного моторного масла наблюдается увеличение проницаемости. Дальнейшее увеличение перепада давления не исследовалось по рекомендации предприятия изготовителя, так как это приводит к нарушению структуры мембраны и нарушению ее рабочих характеристик.

Исследования проводились при температуре $t = 60^\circ\text{C}$ и скорости течения жидкости 2 м/с. Из графиков, представленных на рисунке 4.4 видно, что наибольшей проницаемостью обладает мембрана на основе фторопласта УФФК.

Полученные кривые на рисунке 4.4 показывают, что при повышении давления до 0,3МПа у поверхности всех типов мембран образуется слой геля, т.е. концентрация растворенного вещества у границы мембраны становится

постоянной и не зависит от рабочего давления. При этом проницаемость становится практически постоянной.

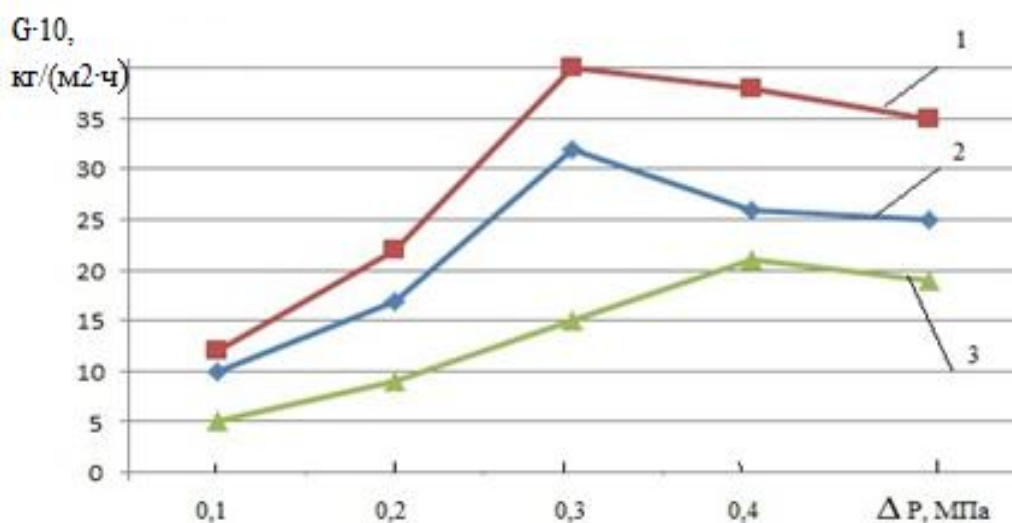


Рисунок 4.4 - Влияние перепада давления на проницаемость ультрафиль-трационных мембран при $T=60^{\circ}\text{C}$, $v=2$ м/с: 1 - УФК; 2 – ПСА; 3 – ПС.

Селективность мембран с повышением перепада давления практически не изменяется (рис.4.5).

Это можно объяснить тем, что, с одной стороны, увеличение давления должно приводить к интенсификации проникновения примесей через поры, с другой стороны, происходит уплотнение геля в приграничном слое раствор-мембрана, препятствующий проскоку примесей через поры.

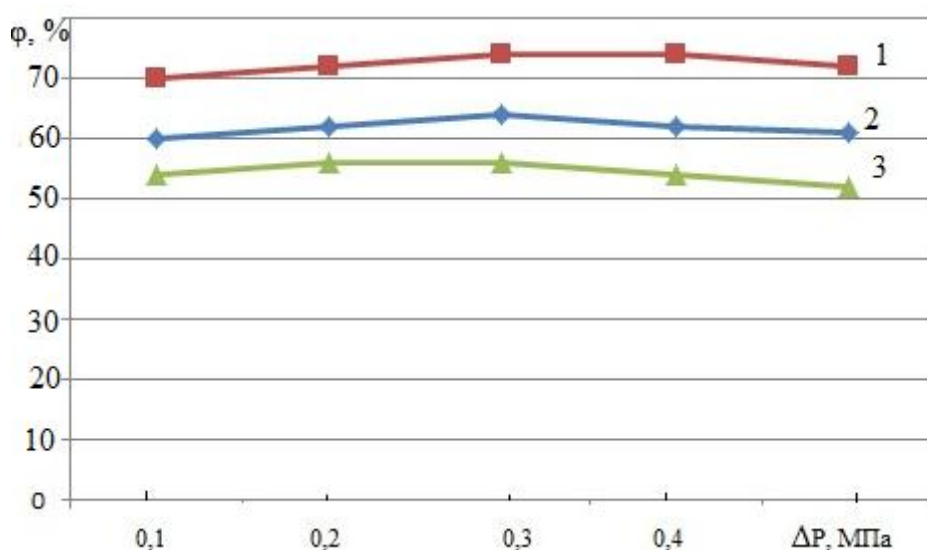


Рисунок 4.5 - Влияние перепада давления на селективность мембран при $T=60^{\circ}\text{C}$, $v=2$ м/с : 1 - УФК; 2 – ПСА; 3 – ПС.

На рисунке 4.5 показано влияние давления на селективность мембраны, которая достигает наибольшего значения при величине перепада давления 0,25 – 0,3 МПа.

Проницаемость мембран на основе фторопласта УФФК достигала значений $40 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при селективности 75%, что на 10 - 15% соответствующих показателей мембран на основе полисульфонамида ПСА и полисульфона ПС.

4.4.2 Влияние температуры на процесс разделения

Влияние температуры на проницаемость мембран показано на рисунке 4.6.

Диапазон температур $t = 20 - 80^\circ\text{C}$, при которых проводились исследования был выбран как с учетом эксплуатационных свойств мембран (табл.3.5), так и с учетом отрицательного влияния повышения температуры на процесс окисления масла. При увеличении температуры с 20°C до 80°C проницаемость выросла для мембран УФФК на 85%, ПСА на 86%, ПС на 85 %.

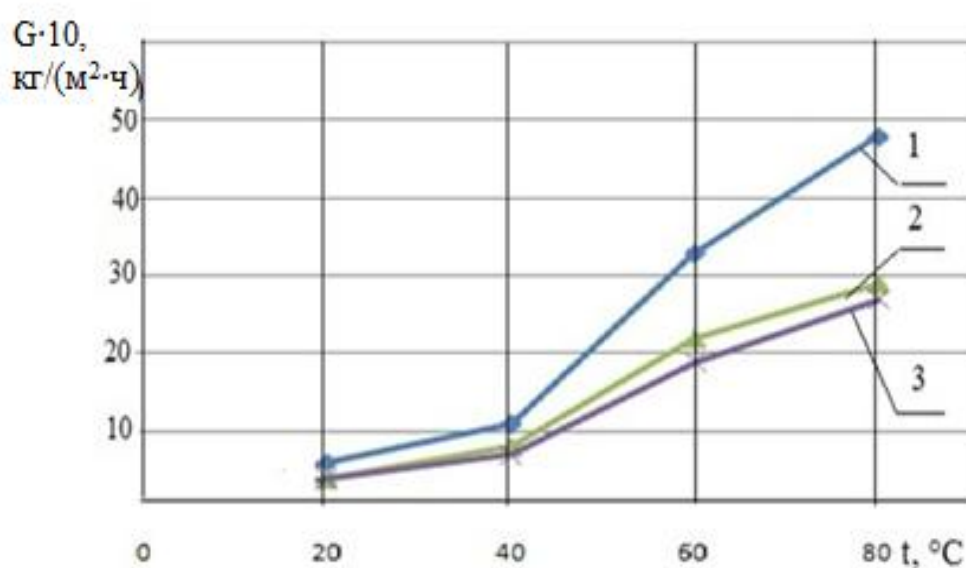


Рисунок 4.6 - Влияние температуры на проницаемость мембран при $v=2 \text{ м/с}$, $\Delta P=0,4 \text{ МПа}$: 1 - УФФК; 2 – ПСА; 3 – ПС.

Полученные зависимости наглядно показывают, что повышение температуры является традиционным методом увеличения удельной производительности мембран, так как при этом снижается вязкость раствора.

Очень вязкие ньютоновские жидкости, к которым можно отнести моторное масло, обычно подчиняются экспоненциальной зависимости вязкости от температуры [4], что подтвердилось в результате исследования вязкости дизельного моторного масла 8 ДМ (рис. 4.7).

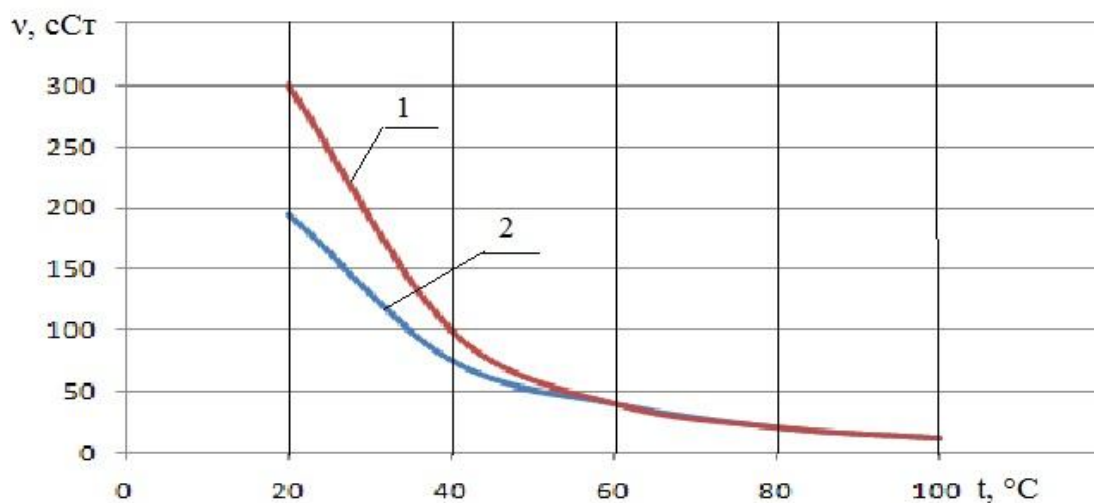


Рисунок 4.7 - Изменение вязкости моторного масла 8 ДМ от температуры: 1 – свежее; 2 – отработанное

Влияние температуры на селективность мембран по асфальто-смолистым соединениям представлено на рисунке 4.8.

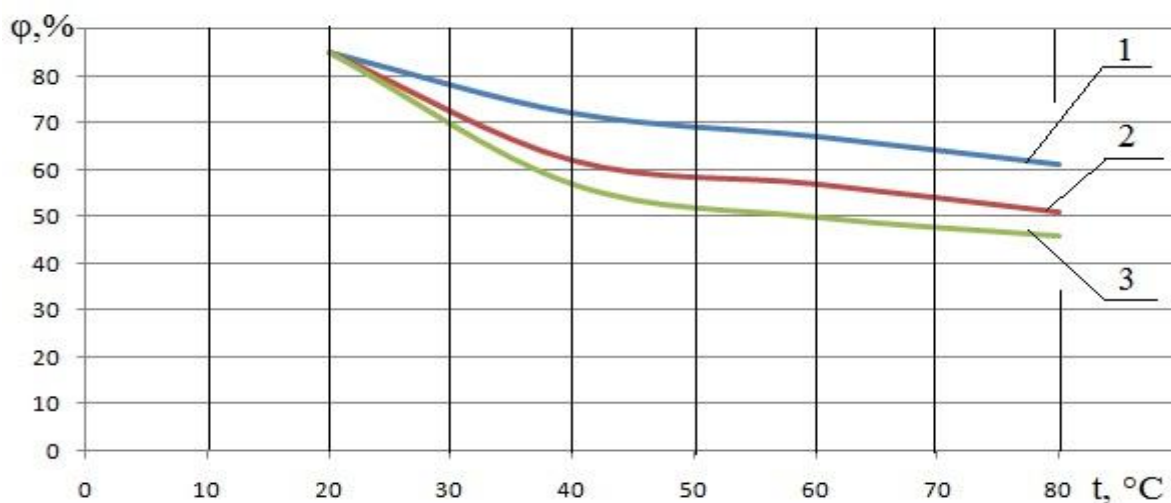


Рисунок 4.8 - Влияние температуры на селективность мембран $\Delta P=0,4$ МПа, $v=2$ м/с: 1 - УФФК; 2 – ПСА; 3 – ПС.

Кривые представленные на рисунке 4.8, показывают о снижении селективности мембран по асфальто-смолистым соединениям при увеличении температуры ведения процесса разделения на 27 – 32%.

Это можно объяснить разрушением граничных и объемных структур молекул растворенного вещества в базовой среде моторного масла и уменьшению дисперсности примесей.

4.4.3 Влияние гидродинамических условий на процесс разделения

На рисунке 4.9 показано влияние скорости течения отработанного моторного масла в напорном канале трубчатого мембранного элемента на проницаемость при $\Delta P = 0,2$ МПа и температуре $t = 60^\circ\text{C}$.

В таблице 4.4 представлены расчетные данные зависимости изменения критерия Рейнольдса Re от скорости течения жидкости в напорном канале трубчатого мембранного элемента.

Таблица 4.4 – Зависимость изменения критерия Рейнольдса от скорости течения жидкости в напорном канале

Название параметров	Значение параметров				
v , м/с	0,5	1	1,5	2	2,5
Re	146	292	439	585	731

Как видно из таблицы 4.4 критерий Рейнольдса изменяется от 146 до 731, т.е. процесс в напорном канале мембранного элемента остается ламинарным.

На кривых, показанных на рисунке 4.9 хорошо заметно положительное влияние турбулизации процесса разделения на проницаемость мембран. В среднем проницаемость выросла на 44 %.

Полученные в эксперименте данные доказывают, что одним из эффективных способов снижения концентрационной поляризации в пограничном слое мембрана - раствор и повышения производительности

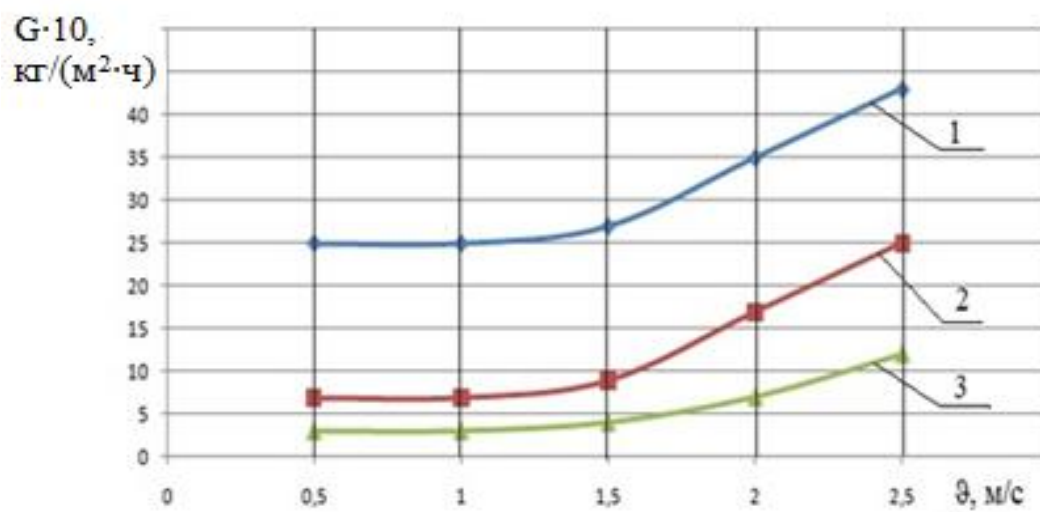


Рисунок 4.9 - Влияние скорости течения отработанного моторного масла в напорном канале трубчатого мембранного элемента на проницаемость мембран при $T = 60^\circ\text{C}$, $\Delta P = 0,4$ МПа: 1 - УФФК; 2 – ПСА; 3 – ПС

является изменение гидродинамических условий ведения процесса разделения [104, 105] путем увеличения скорости течения раствора в напорном канале.

На рисунке 4.10 показано изменение селективности мембран в зависимости от скорости течения раствора.

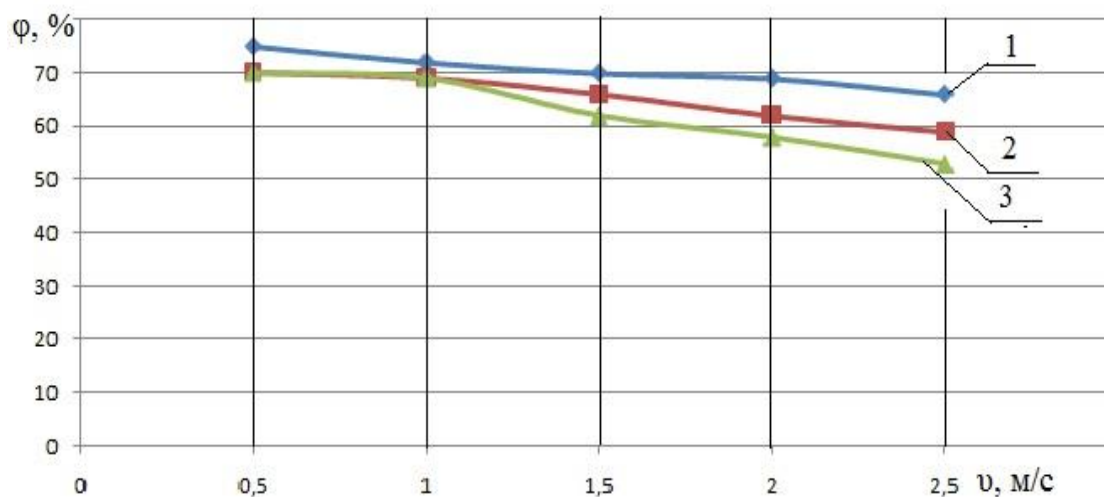


Рисунок 4.10 - Влияние скорости течения раствора на селективность мембран по асфальто-смолистым соединениям

Полученные зависимости можно объяснить тем, что с ростом турбулизации происходит выравнивание концентрации примесей в пограничном слое с ядром потока и, как следствие, увеличение движущей силы процесса разделения и увеличению проскока примесей через поры мембраны.

4.4.4 Влияние слоя геля на границе мембрана – раствор

В процессе разделения жидких систем через мембрану в основном проходит растворитель, в данном случае базовая основа моторного масла. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны возрастает [57, 103, 104, 105]. В общем случае это явление принято называть концентрационной поляризацией.

Для данного процесса разделения концентрация у поверхности мембраны настолько большая, что дополнительно образуется слой геля, который является фактором лимитирующим проницаемость мембран. Это хорошо видно на рисунке 4.11, на котором показаны электронные фотографии поверхностей использованных мембран.

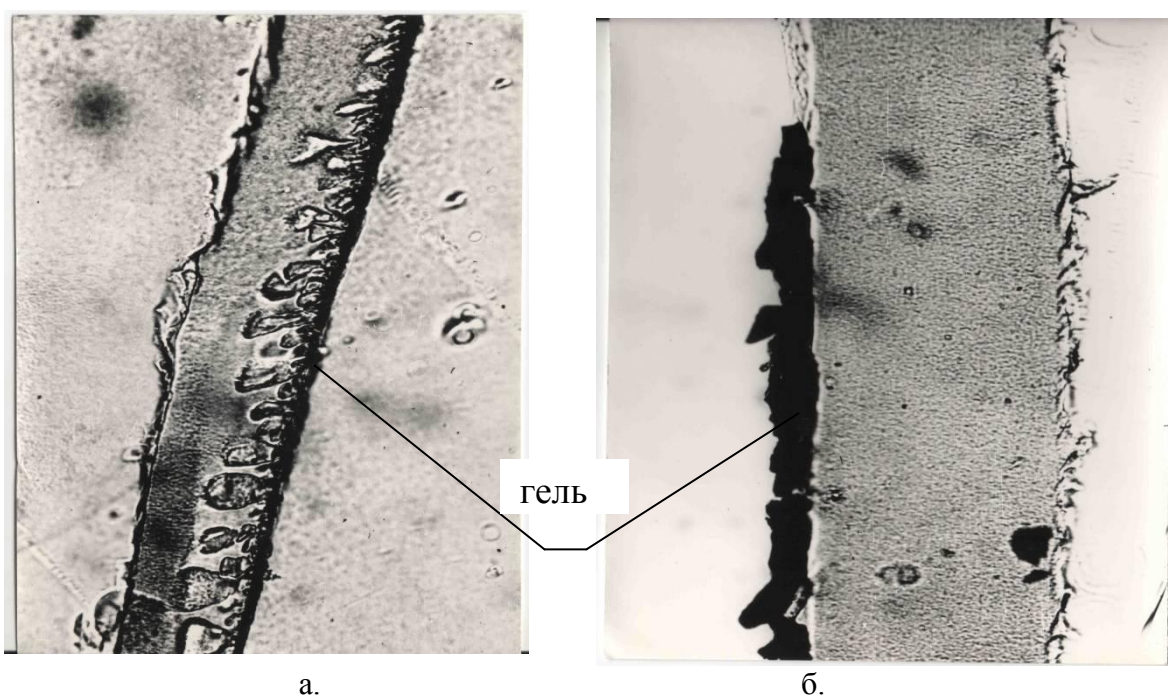


Рисунок 4.11 - Электронные фотографии поверхностей мембран:
а – поверхность мембраны УФК; б – поверхность мембраны ПС.

Из экспериментальных данных была получена зависимость сопротивления слоя геля от времени $R_g = f(\tau)$ (рис.4.12), по которой достаточно точно можно оценить величину сопротивления слоя геля в процессе разделения отработанного моторного масла.

Для построения данной зависимости необходимо в формулы (3.22), выведенные при описании математической модели процесса разделения во второй главе, подставить известные значения проницаемости $G(\tau)$, перепада давления на мембране Δp , коэффициента кинематической вязкости ν , сопротивления мембраны R_m .

Данные расчета сведены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5- Зависимость сопротивления слоя геля от времени $R_r = f(\tau)$

Названия параметров	Значения параметров										
$R_r \cdot 10^{-12} \text{ м}^{-1}$	2,87	3,55	4,73	5,31	5,95	6,29	7,44	8,81	10,46	11,9	
τ , мин	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	

Экспериментальные данные зависимости слоя геля от времени, представленные в таблице 4.6 показаны в виде точек на рисунке 4.12.

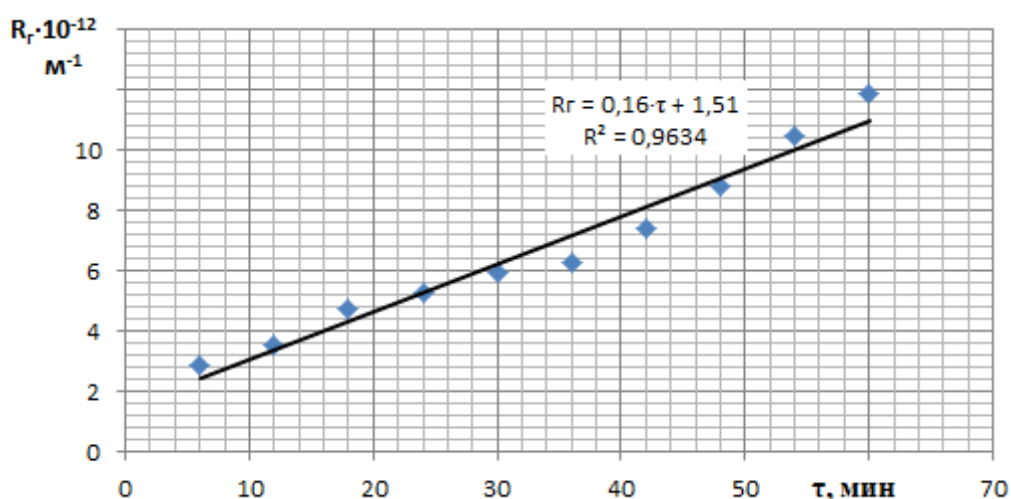


Рисунок 4.12 - Изменение сопротивления слоя геля на поверхности мембраны УФФК в зависимости от времени при $\Delta P = 0,4 \text{ МПа}$, $t = 60^\circ\text{C}$, $\nu = 2 \text{ м}^2/\text{с}$:

◆ - экспериментальные значения; прямая – расчетные значения

По расположению точек видно, что изменение сопротивления слоя геля возрастает и через 30 - 40 минут работы установки становится равным сопротивлению мембраны. Это значение времени соответствует $\tau_{кр}$, причем дальнейшее увеличение времени ведения процесса фильтрования приводит к уменьшению проницаемости мембран, а через 90 минут матрица мембраны полностью забивается и фильтрование прекращается.

При математической обработке, экспериментальных данных (табл.4.5) методом наименьших квадратов, получена аналитическая зависимость, которая показана на рисунке 4.12 в виде прямой

$$R_z = 0,16 \cdot \tau + 1,51. \quad (4.27)$$

С учетом уравнения 4.27 выражение 3.24 по определению производительности мембраны УФФК примет вид

$$G = \frac{\Delta p}{\nu \cdot (R_m + 0,16 \cdot \tau + 1,51)}. \quad (4.28)$$

4.5 Проверка адекватности математической модели экспериментальным данным

Для определения адекватности полученной математической модели проведен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений концентрации асфальто-смолистых примесей в исходном резервуаре C_f и удельной производительности J_p за определенные промежутки времени.

Поток разделяемого раствора проходит трубчатый мембранный модуль за 0,12 с., а общее время разделения равняется $36 \cdot 10^2$ с. Таким образом, весь процесс разделения разбивается на 30000 циклов по 0,12 секунд каждый.

Обработка результатов производилась на ЭВМ с помощью программы «МАТКАД» для этого через каждые 3000 циклов исследовались пробы раствора в исходном резервуаре и определялись концентрация асфальто-смолистых примесей методом турбидиметрии и вязкость на вискозиметре

ВПЖТ-2. Данные сравнительного анализа, произведенных расчетов и экспериментальных замеров концентрации асфальто-смолистых примесей приведены в таблице 4.6.

Экспериментальная проверка предложенной математической модели проводилась на лабораторной установке (рис.4.1) с трубчатыми мембранными элементами на основе фторопласта УФФК. Процесс проводился при оптимальных параметрах: $\Delta P = 0,4$ МПа, $t = 60^\circ\text{C}$, $v = 2$ м/с.

Данные для сравнения удельной производительности были получены с помощью мерной тарированной колбы. Для этого через каждые 3000 циклов замерялся объем отфильтрованного моторного масла (табл.4.6).

Таблица 4.6 – Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений концентрации асфальто-смолистых примесей в процессе разделения

№ пп	Коэффициент вязкости кинематический ν , сСт	Сопротивление слоя геля $R_z \cdot 10^{-12}$ м ⁻¹	Сопротивление мембраны $R_m \cdot 10^{-12}$ м ⁻¹	Число циклов $n \cdot 10^{-2}$	Время процесса разделения $\tau \cdot 10^{-2}$ с	Расчетная концентрация примесей $C_f^p \cdot 10^3$ кг/кг	Фактическая концентрация примесей $C_f^\phi \cdot 10^3$ кг/кг	Относительная Ошибка δ , %
1	41	2,87	7,13	30	3,6	68	71,24	4,77
2	41,2	3,55	7,13	60	7,2	134	139,07	3,79
3	42,1	4,73	7,13	90	10,8	186	192,99	3,76
4	43,3	5,31	7,13	120	14,4	239	244,78	2,42
5	43,8	5,91	7,13	150	18	287	293,91	2,41
6	45,5	6,29	7,13	180	21,6	333	343,65	3,2
7	46,2	7,44	7,13	210	25,2	375	384,78	2,61
8	47,7	8,81	7,13	240	28,8	416	429,72	3,33
9	49,1	10,46	7,13	270	32,4	454	470,93	3,73
10	50	11,9	7,13	300	36	490	515,83	5,27

На рисунке 4.13 проиллюстрирован сравнительный анализ представленных в таблице 4.6 данных.

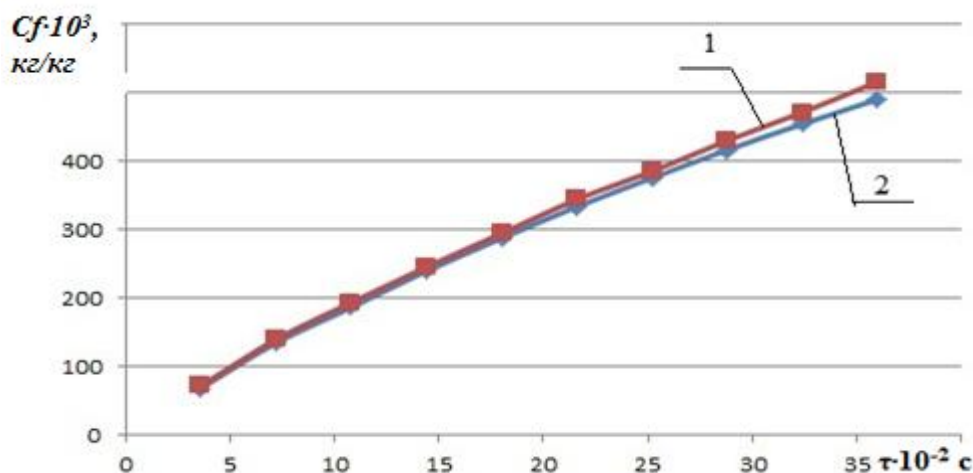


Рисунок 4.13 - Зависимость концентрации примесей в исходном резервуаре от времени концентрирования: 1 – экспериментальная зависимость; 2 – расчетная зависимость

Как видно из рисунка 4.13 и данных таблицы 4.6, разница между фактическими и расчетными значениями концентрации асфальто-смолистых примесей составляет в среднем 3,3%, что подтверждает справедливость использованных для расчета соотношений.

Таблица 4.7 – Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений производительности ультрафильтрационной установки

№ пп	Коэффициент вязкости кинематический ν , сСт	Проницаемость $G \cdot 10^2$ кг/(м ² ·с)	Площадь разделения $F_m \cdot 10^3$ м ²	Число циклов $n \cdot 10^{-2}$	Время процесса разделения $\tau \cdot 10^{-2}$ с	Расчетная производительность $J_p^p \cdot 10^2$ кг/с	Фактическая производительность $J_p^\phi \cdot 10^2$ кг/с	Относительная Ошибка δ , %
1	41	15,6	6,13	30	3,6	8,79	8,75	-1,02
2	41,2	14,1	6,13	60	7,2	7,88	7,58	-3,2
3	42,1	12,6	6,13	90	10,8	7,09	6,91	-3,35
4	43,3	11,3	6,13	120	14,4	6,33	6,02	-4,7
5	43,8	10,4	6,13	150	18	5,92	5,59	-5,1
6	45,5	9,4	6,13	180	21,6	5,29	4,97	-6,18
7	46,2	8,7	6,13	210	25,2	4,91	4,56	-6,9
8	47,7	7,9	6,13	240	28,8	4,47	4,16	-7,5
9	49,1	7,3	6,13	270	32,4	4,07	3,78	-7,7
10	50	6,7	6,13	300	36	3,84	3,51	-7,85

Данные представленные в таблице 4.7 показаны в виде графиков на рисунке 4.14.

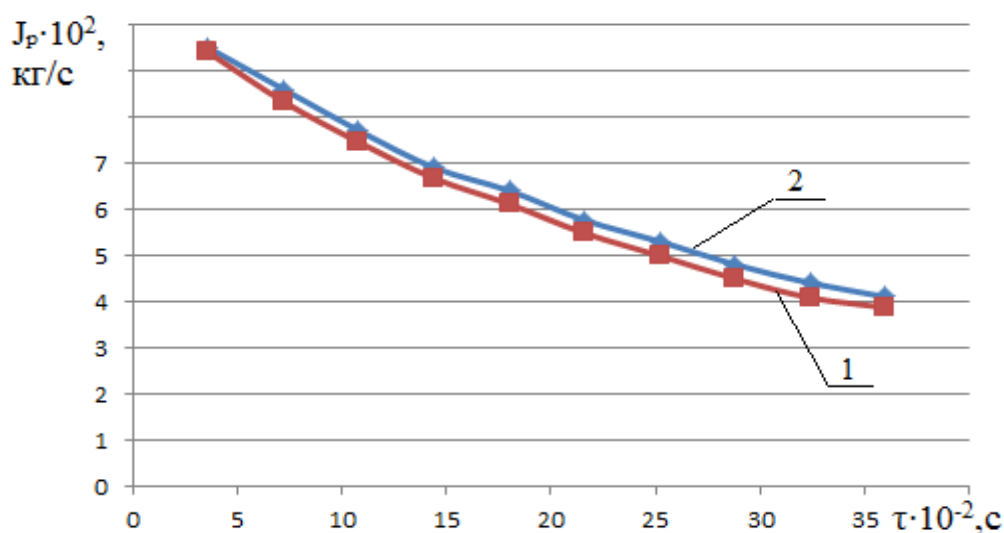


Рисунок 4.14 - Зависимость производительности по пермеату от времени ведения процесса разделения: 1 – экспериментальная зависимость; 2 – расчетная зависимость

Из графиков, представленных на рисунке 4.14 видно, что расхождение между экспериментальными и расчетными значениями производительности не превышает 7,85%, что свидетельствует о приемлемости разработанной математической модели реальным процессам при разделении отработанных моторных масел ультрафильтрацией на аппарате трубчатого типа.

4.6 Создание методики инженерного расчета установки и

технологической схемы промышленного разделения отработанных моторных масел

4.6.1 Описание конструкции и принцип работы ультрафильтрационной установки

На основе теоретических и экспериментальных исследований была предложена конструкция промышленной установки для разделения отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые дисперсии. При разработке данной установки учитывались технологические и технические особенности мембранных трубчатых элементов БТУ 0,5/2, выпускаемых НПО «Владипор» г. Владимир и производственных условий ООО «Ойл-Сервис» г.

Иваново, которое является специализированным предприятием, осуществляющим замену моторных масел.

В методику инженерного расчета установки входят следующие стадии:

- выбор наиболее селективных и производительных мембран в зависимости от условий проведения процесса разделения;
- расчет изменения концентрации асфальто-смолистых примесей в зависимости от времени концентрирования;
- нахождение оптимального времени ведения процесса;
- расчет расхода пермеата и рабочей поверхности мембран;
- гидравлический расчет;
- расчет мощности установки.

Ультрафильтрационная установка предназначена для разделения и очистки отработанных моторных масел, содержащих механические и асфальто-смолистые примеси, с целью дальнейшего использования пермеата в качестве базового моторного масла[136]. Принципиальная конструкция установки показана на рисунке 4.15.

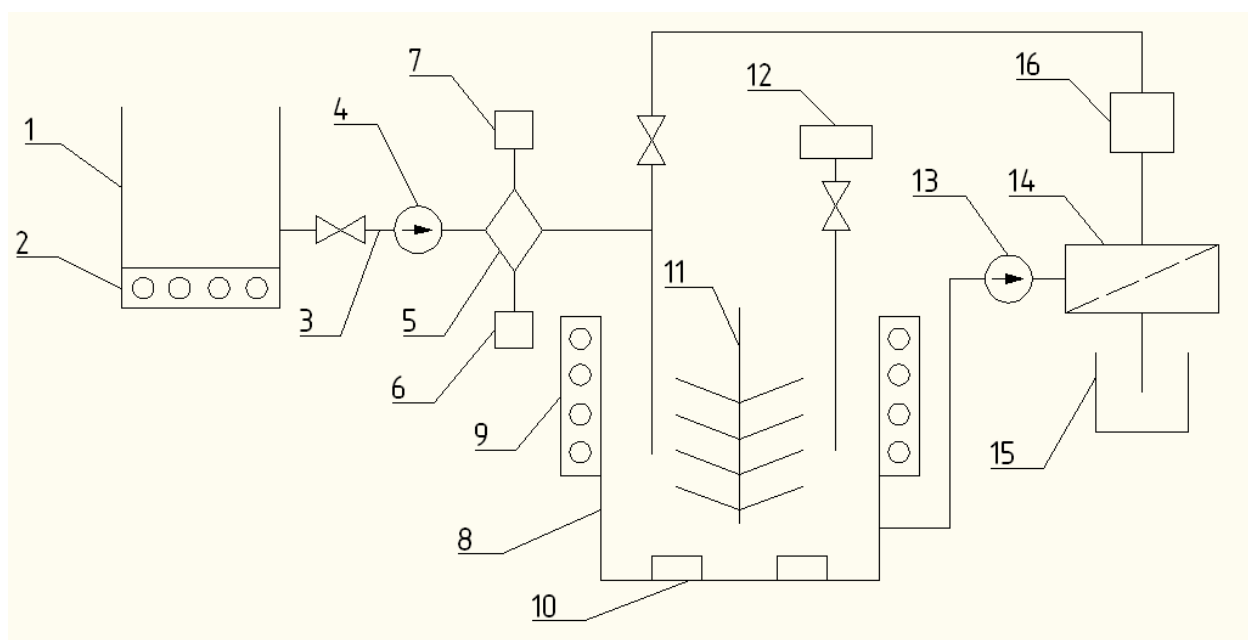


Рисунок 4.15 - Предлагаемая схема установки для двухступенчатого восстановления отработанного моторного масла: 1 – резервуар для отработанного масла; 2 – нагревательный элемент; 3 – система трубопроводов с запорной арматурой; 4 – шестеренчатый насос; 5 – центробежная центрифуга; 6 – водосборник; 7 – сборник для примесей; 8 – промежуточный резервуар; 9 – нагревательный элемент; 10 – магнитные пробки; 11 – мешалка с лопастями;

12 – дозатор с коагулянтом; 13 – шестеренчатый насос; 14 – ультрафильтрационный модуль; 15 – резервуар для пермеата; 16 – резервуар для ретанта.

Отработанное масло поступает в резервуар 1, в котором нагревательный элемент 2 поддерживает её температуру в пределах 25-65° С. Насос 4 через трубопровод 3 осуществляет перекачку масла в центробежную центрифугу 5 для очистки от воды и механических примесей. За счет вращения конических тарелок барабана, возникающая центробежная сила отделяет воду в водосборник 6, а взвешенные частицы отбрасывает в сборник для примесей 7. Полуочищенное масло самотеком поступает в промежуточный резервуар 8, где оно смешивается с частицами коагулянта (например, карбамид), поступающего из дозатора 12 и интенсивно перемешивается от вращения лопастей мешалки 11. Скорость вращения механической мешалки находится в пределах от 30 до 300 мин⁻¹. Это позволяет под действием коагулянта механическим частицам слипаться и укрупняться, образуя жидкую смесь. Чтобы усовершенствовать процесс разделения используют поляризацию примесей, содержащих металл, для чего применяют магнитные пробки 10, размещенные на днище промежуточного резервуара 8.

Температуру в заданном режиме полученной жидкой смеси поддерживает нагревательный элемент 9, заблокированный с резервуаром 8. В зависимости от режима перемешивания и времени коагуляции насос 13 перекачивает эту смесь в ультрафильтрационный модуль 14. Далее смесь поступает в мембранные пористые трубки 20 под избыточным давлением 0,3 - 0,5 МПа. Движущей силой процесса разделения является перепад давления между смесью и атмосферным давлением внутри корпуса 17. Происходит процесс ультрафильтрации, разделяющий смесь на пермеат, который через патрубок 22 поступает в сборник 15, а ретант через патрубок 23 в сборник 16.

Предлагаемая полезная модель не содержит сложных механических систем, что увеличивает её надежность, а применение предварительной очистки перед мембранным аппаратом позволяет повысить качество пермеата.

Система трубопроводов, запорная арматура и электромагнитный клапан 19 предусматривают непрерывное заполнение резервуара с исходным отработанным моторным маслом.

4.6.2 Методика расчета установки

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложена методика расчета установки по разделению отработанного масла с использованием трубчатых мембран. В методику расчета входит выбор типа мембран, определение оптимальных времени процесса разделения и степени концентрирования, производительность по пермеату, площадь рабочей поверхности мембраны, расчет гидравлических потерь и выбор насоса.

Порядок проведения расчета проиллюстрирован в виде блок-схемы на рисунке 4.16.

Вводный блок 1 содержит следующие исходные данные: расход исходной жидкости Q , перепад давления на мембранном модуле Δp , скорость течения потока по трубке мембраны ϑ , плотность ρ , вязкость ν и температуру t отработанного моторного масла, начальные концентрацию C_{f0} и количество M_0 примесей в резервуаре.

В базовый вариант алгоритма расчета входит определение общей поверхности разделения и конечной концентрации примесей в резервуаре. В ходе многофакторного эксперимента получено выражение для определения проницаемости по чистому маслу G_0 для мембраны УФФК (блок 2), согласно которому определяется сопротивление мембраны R_m (блок 3).

В процессе исследования влияния гелевой поляризации на процесс разделения получено эмпирическое выражение для определения сопротивления слоя геля R_r (блок 4). Затем согласно разработанной математической модели процесса разделения определяются изменение количества жидкости в резерву-

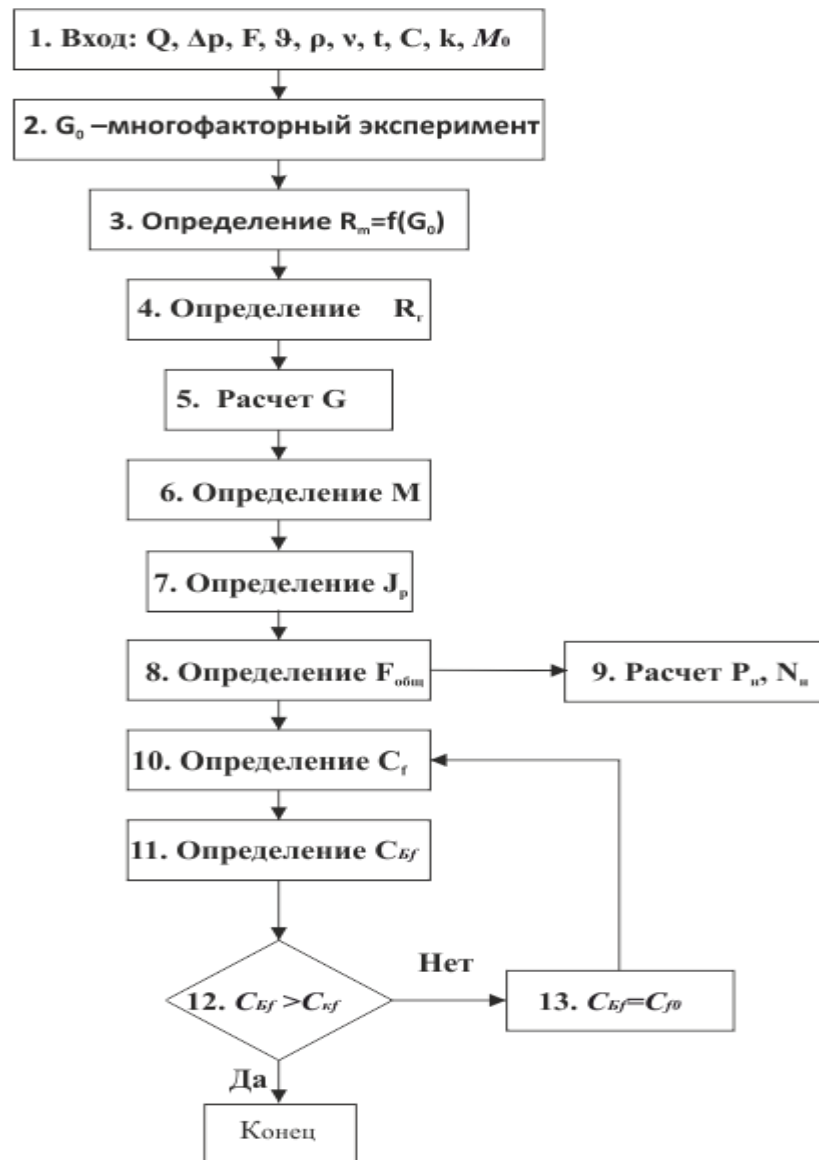


Рисунок 4.16. Блок-схема расчета общей площади $F_{\text{общ}}$ поверхности разделения и конечной концентрации асфальто-смолистых примесей $C_{кф}$ ультрафильтрационной установки для регенерации отработанных моторных масел

ре и производительность установки (блоки 5-7), что позволит рассчитать общую площадь поверхности разделения $F_{\text{общ}}$ (блок 8) и определив потери напора рассчитать мощность установки и выбрать насос (блок 9). Процесс разделения будет повторяться несколько циклов до момента, когда концентрация асфальто-смолистых примесей в резервуаре не достигнет конечного принятого значения $C_{фк}$ (блоки 10 -13).

Рабочая поверхность мембран зависит от расхода фильтрата и проницаемости.

По результатам лабораторных исследований для разделения отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, наиболее производительными и селективными являются трубчатые полимерные мембраны типа УФФК, проницаемость по чистому маслу которых определяется по уравнению (4.24)

$$G_0 = (-60,975 + 51,2 \cdot \Delta p + 16,74 \cdot \nu + 0,9125 \cdot t) \cdot 10^{-4} .$$

Данная марка мембран обеспечивает необходимые требования к качеству пермеата и имеет селективность в пределах 65 – 75%.

Сопротивление мембраны при разделении чистого масла (3.21)

$$R_m = \frac{\Delta p}{G_0 \cdot \nu_0} .$$

Сопротивление слоя геля находится по формуле (4.27)

$$R_z = 0,16 \cdot \tau + 1,51 .$$

Проницаемость одного трубчатого мембранного элемента находится по формуле (4.28)

$$G = \frac{\Delta p}{\nu \cdot (R_m + 0,16 \cdot \tau + 1,51)} .$$

Для проектирования установки требуемой производительности по пермеату, необходимо задаться расходом отработанного масла Q_n , поступающего на разделение.

Расход пермеата можно определить по формуле [57]

$$Q_\phi = Q_n \cdot (1 - K^{\frac{1}{\varphi}}), \quad (4.29)$$

где Q_ϕ - расход пермеата;

Q_n - расход исходного раствора;

K - коэффициент концентрирования [57].

Параметры фильтровальной установки необходимо рассчитывать с учетом оптимального времени разделения, т.к. только в этом случае вязкость и сопротивления слоя геля будут изменяться незначительно и в расчете можно будет использовать среднее значение проницаемости.

В этом случае рабочая поверхность мембранной установки будет равна

$$F_m = \frac{Q_\phi}{G} . \quad (4.30)$$

Необходимое количество трубчатых мембранных элементов

$$n = \frac{F_m}{S} , \quad (4.31)$$

где S – площадь активной поверхности одного трубчатого мембранного элемента, м^2 .

$$S = L \cdot \pi \cdot d , \quad (4.32)$$

где L – длина трубки, м;

d – внутренний диаметр трубчатого мембранного элемента, м.

Для удобства компоновки мембранной установки, трубчатые элементы собираются в блоки по 7 штук в каждом.

Тогда необходимое количество фильтрующих блоков можно определить

$$n_\phi = \frac{n}{7} . \quad (4.33)$$

В ходе проведенных теоретических исследований процесса ультрафильтрации отработанных моторных минеральных масел из уравнений материального баланса были получены дифференциальные уравнения (3.25 , 3.26) по определению производительности и концентрации примесей и их решение (3.41 и 3.45).

Значение концентрации асфальто-смолистых примесей, найденное по формуле (3.45) справедливо для одного цикла. Полученное значение C_f подставляем в уравнение (3.47), что дает возможность определить концентрацию в резервуаре C_f^B , которая является начальной концентрацией C_{f0} для следующего цикла концентрирования.

Зная изменение концентрации асфальто-смолистых примесей в резервуаре от времени, можно найти оптимальное время и степень концентрирования

отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, в зависимости от изменения сопротивления слоя геля над мембраной.

4.6.3 Гидравлический расчёт

Секционирование аппарата необходимо проводить из учета соблюдения одинакового расхода разделяемого потока во всех сечениях трубопроводов, соединяющих блоки мембран.

Для проведения гидравлического расчета необходимо предварительно выбрать конструкцию установки и разработать гидравлическую схему (рис.4.17).

После этого определяют потери давления на преодоление гидравлических местных, путевых сопротивлений и потерь на трение при наличии транзитного расхода по формуле (3.41).

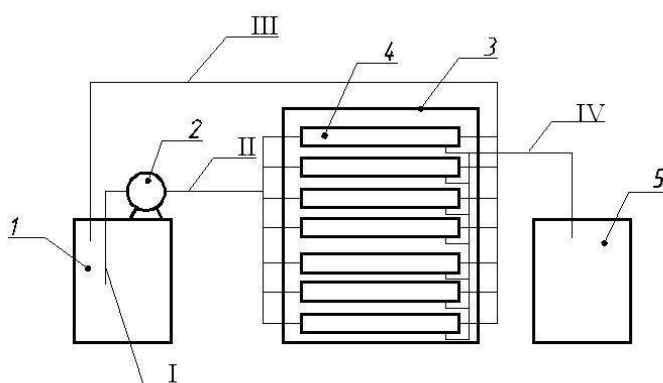


Рисунок 4.17 - Гидравлическая схема установки: 1 – бак с предварительно очищенным отработанным маслом; 2 – насосная станция; 3 – секция с фильтрующими блоками; 4 – фильтрующий блок; 5 – резервуар с очищенным маслом; I - всасывающая гидролиния; II - напорная магистраль; III – сливная магистраль; IV – участок потерь на фильтрующих элементах.

Согласно схеме показанной на рисунке 7 для участков I, II, III – имеет место транзитный расход, тогда потери давления ΔP_T , МПа определяются

$$\Delta P_T = (\sum \xi + \lambda_m \cdot \frac{l}{d}) \cdot \frac{16 \cdot Q^2}{2 \cdot \pi^2 \cdot d^4} \cdot \rho \cdot 10^{-6}, \quad (4.34)$$

где $\sum \xi$ - сумма коэффициентов местных сопротивлений по длине трубопровода;

λ_m - коэффициент потерь на трение;

l - длина трубопровода, м;

d - диаметр трубопровода, м;

Q - подача насоса, м³/с;

ρ – плотность отработанного масла, кг/ м³ .

Суммарные потери давления ΔP_{Σ} , МПа определяются суммированием потерь давления на всех участках

$$\Delta P_{\Sigma} = \sum \Delta P_{Ti} + \Delta P_d, \quad (4.35)$$

где ΔP_d – гидродинамическое сопротивление при прохождении разделяемой жидкости по каналам трубчатого модуля, которое рассчитывается по формуле (3.85).

$$\Delta p_d = \sqrt{A_p} \cdot J_{p0} \cdot sh(\sqrt{A_p} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot L).$$

Давление насоса проектируемой насосной станции:

$$P_H = \Delta p + \Delta P_{\Sigma} + P_h, \quad (4.36)$$

где P_h - геометрический напор (3.42), МПа.

$$P_h = H_r \cdot g \cdot \rho_{зм}, \quad (4.37)$$

где H_r - высота подъёма масла, м.

Насос выбирают по двум параметрам рабочему объему q и давлению P_H установки. Эти параметры связаны с мощностью насоса зависимостью

$$N = Q \cdot P_H, \quad (4.38)$$

где N – мощность насоса, кВт;

Q - подача насоса дм³ /с;

P_H – давление насосной установки, МПа.

Рабочий объем можно определить по формуле, дм³ /об

$$q = \frac{N}{P_H \cdot n}, \quad (4.39)$$

где n – частота вращения вала насоса, мин^{-1} .

По полученным значениям давления, рабочего объема, и мощности можно выбрать насос шестеренного типа, выпускаемый промышленностью с ближайшими большими к этим данным характеристиками.

4.6.4 Определение экономической эффективности ультрафильтрационной установки по очистке отработанных моторных масел

Экономическая эффективность от использования ультрафильтрационной установки складывается из расчета двух показателей:

- величины предотвращенного экологического ущерба, которую можно определить согласно «Методике определения предотвращенного экологического ущерба», разработанной коллективом авторов и утвержденной Госкомэкологией РФ 30 ноября 1999 г.

- уменьшение платы за загрязнение окружающей природной среды, которая взимается с предприятий, учреждений, организаций и других юридических лиц независимо от их организационно-правовых форм и форм собственности, на которой они основаны, включая совместные предприятия с участием иностранных юридических лиц, и граждан, которым предоставлено право ведения производственно-хозяйственной деятельности на территории Российской Федерации согласно Постановления Правительства РФ от 12 июня 2003 г. № 344;

- дохода полученного от продажи очищенного моторного масла в качестве печного топлива.

«Методика определения предотвращенного экологического ущерба» [129] устанавливает порядок и методы экономической оценки предотвращенного экологического ущерба – как не допущенного негативного воздействия на окружающую среду.

Методика предназначена для получения укрупненной эколого-экономической оценки ущерба, предотвращаемого экологического контроля, реализации экологических программ и природоохранных мероприятий, выполнения мероприятий в соответствии с международными конвенциями в области охраны окружающей среды, осуществления государственной экологической экспертизы, мероприятий по сохранению заповедных природоохранных комплексов и других видов деятельности территориальных природоохранных органов системы.

Предотвращенный экологический ущерб от загрязнения окружающей природной среды представляет собой оценку в денежной форме возможных отрицательных последствий, которые удалось избежать (предотвратить, не допустить) в результате внедрения природоохранных мероприятий.

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба окружающей природной среде в результате недопущения к размещению 1 тонны либо ликвидации размещенных ранее отходов i -го класса опасности в результате осуществления n -го направления природоохранной деятельности определяется по формулам [129]

$$Y_{np1}^{omx} = Y_{ydr}^{omx} \cdot \sum_k \sum_i M_{ik}^{omx} \cdot K_o, \quad (4.40)$$

где Y_{np1}^{omx} – предотвращенный экологический ущерб в результате недопущения к размещению 1 тонны отходов i -го класса опасности от k -го объекта за счёт их использования, обезвреживания либо передачи другим предприятиям (субъектам РФ, государствам) для последующего использования, обезвреживания, тыс. р.;

$Y_{ydr}^{omx} = 104,8$ – показатель удельного ущерба окружающей природной среде r -го региона в результате размещения 1 тонны отходов i -го класса опасности, руб./тонну [129].

M_{ik}^{omx} – объём отходов i -го класса опасности от k -го объекта (предприятия, производства), не допущенных к размещению (использованных, обезвреженных либо переданных другим предприятиям, субъектам РФ, государствам) рассчитывается по формуле (4.41), тонн:

K_o – коэффициент, учитывающий класс опасности химического вещества, не допущенного (предотвращённого) к попаданию на почву, либо ликвидированного имеющегося загрязнения в результате осуществления соответствующего направления природоохранной деятельности [129].

$$M_{ik}^{omx} = \sum W_i \cdot V_{cp}, \quad (4.41)$$

где W_i – число заезда автомобилей i -ой группы в ООО «Ойл Сервис» с целью замены масла, шт (табл.4.8);

V_{cp} - средний объём моторного масла, подлежащего замене автомобилей i -ой группы, тонн (табл.4.8).

Таблица 4.8 - Показатели для расчета объема размещенных отходов в ООО «Ойл Сервис» в 2012 году

Наименование показателя	Легковые автомобили	Грузовые автомобили
W_i , шт	5840	2015
V_{cp} , тонн	0,003864	0,03128

Расчет определения предотвращенного экологического ущерба в результате снижения объемов образуемых отходов от передвижных источников приведен в табл. 4.9.

Таблица 4.9 - Расчет величины предотвращенного экологического ущерба от снижения объемов образования и размещения отходов производства

Наименование отхода	Объем снижения размещенных отходов, тонн/год	Удельный ущерб размещ. отхода руб/т	Коэф. индекса-ции цен на тоары и услуги по Ивановской обл. на 2012 г.	Класс опасности отхода	Коэф. учитыва-ющий класс опасности	Величина предотвращенного экологического ущерба, тыс.руб./г
2	3	4	5	6	7	8
Масла моторные отработанные	85,589	104,8	4,11	III	2	73,73115

Плата за загрязнение взимается с природопользователей, осуществляющих следующие виды воздействия на окружающую природную среду [130,131]:

- выброс в атмосферу загрязняющих веществ от стационарных и передвижных источников;
- сброс загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, а также любое подземное размещение загрязняющих веществ;
- размещение отходов.

Внесение платы за загрязнение не освобождает природопользователей от выполнения мероприятий по охране окружающей природной среды, а также уплаты штрафных санкций за экологические правонарушения и возмещения вреда, причиненного загрязнением окружающей природной среды, народному хозяйству, здоровью и имуществу граждан в соответствии с Законом Российской Федерации "Об охране окружающей природной среды", а также другим законодательным актом Российской Федерации.

Уменьшение размеров платы определяется путем умножения соответствующих ставок платы с учетом вида размещаемого отхода (нетоксичные, токсичные) на массу снижения размещаемого отхода и суммирования полученных произведений по видам размещаемых отходов по формуле [130, 131]

$$P_{сн}^{омх} = \sum_{i=1}^n N_{бнi}^{омх} \cdot M_{снi}^{омх} \cdot K_{эк}^{омх} \cdot 10^{-6}, \quad (4.42)$$

где $P_{сн}^{омх}$ – размер снижения платы за сокращение размещения i -го отхода образуемых на данном предприятии в пределах установленных лимитов руб.;

$N_{бнi}^{омх}$ – норматив платы за размещение 1 тонны i -го отхода в пределах установленных лимитов, руб. [130];

$M_{снi}^{омх}$ – снижение объёмов размещения отходов за счёт вовлечения их в хозяйственный оборот в результате осуществления соответствующего направления природоохранной деятельности, тонн (табл. 4.9);

$K_{эк}^{омх}$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости почв в Ивановской области Российской Федерации [131].

Расчет определения предотвращенного экологического ущерба в результате снижения объемов образуемых отходов от передвижных источников приводится в таблице 4.10.

Величина возможного дохода ООО «Ойл Сервис» от продажи очищенного моторного масла в качестве печного топлива можно определить по формуле

$$D = M_{к}^{омх} \cdot Ц_{nm}, \quad (4.43)$$

где $Ц_{nm} = 26$ тыс. руб. за тонну- средневзвешенная цена печного топлива[132].

$$D = 85,589 \cdot 26 = 2225,314 \text{ тыс. руб.}$$

Таблица 4.10 - Расчет уменьшения платежей от снижения объемов размещения отходов производства

Наименование отхода	Масса снижения размещаемых отходов, тонн/год M_{ik}^{omx}	Класс опасности отхода	Норматив платы за размещение 1 тонны, руб. $N_{бнi}^{omx}$	Коэф. индексации цен на товары и услуги на 2012 г.	Коэф. Эколог. Значимости почв $K_{эк}^{omx}$	Размер снижения платы за сокращение размещения отходов (тыс.руб.) $П_{сн}^{omx}$
Масла моторные отработанные	85589	III	497	4.11	1,3	55,299

Таким образом общий экономический эффект от использования ультрафильтрационной установки по очистке отработанного моторного масла определится

$$\mathcal{E} = Y_{np}^{omx} + П_{сн}^{omx} + Д, \quad (4.44)$$

$$\mathcal{E} = 73,731 + 55,299 + 2225,314 = 2354,344 \text{ тыс. руб.}$$

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что рекомендуемая технологическая схема очистки отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, может быть использована для аналогичных производств с уточнениями и дополнениями согласно специфическим особенностям технологии производства с последующим использованием очищенных моторных масел.

Основные выводы и результаты работы

1. Теоретически и экспериментально доказана целесообразность использования процесса ультрафильтрации на отечественных полупроницаемых полимерных мембранах марок УФФК, ПС, ПСА для разделения отработанных моторных масел с целью получения пермеата в виде чистого базового моторного масла или печного топлива и концентрата с повышенным содержанием асфальто-смолистых примесей.

2. Экспериментально и теоретически обосновано влияние перепада давления в пределах от 0 до 0,5 МПА, скорости потока над мембраной в интервале от 1 до 2,5 м/с и температуры в интервале от 20 до 80°С разделяемой среды на производительность и селективность процесса ультрафильтрации отработанного моторного масла.

3. Получены уравнения, позволяющие определить изменение концентрации асфальто-смолистых примесей и производительность процесса разделения отработанных моторных масел, с учетом сопротивления слоя геля на границе разделения фаз.

4. Получено уравнение для определения потерь напора по длине трубчатого мембранного модуля в процессе разделения отработанного моторного масла.

5. Предложена технологическая схема и методика инженерного расчета восстановления отработанных моторных масел с использованием полупроницаемых мембран на основе фторопласта - марки УФФК, полисульфона – ПС и полисульфонамида - ПСА.

6. Определен ожидаемый экономический эффект ультрафильтрационной установки по очистке отработанных моторных масел для ООО «Ойл Сервис», который составляет около 2,5 млн. руб. в год, из них величина предотвращенного экологического ущерба оценивается в 70 тыс. руб. в год.

Основные результаты исследований изложены в работах [135 - 155].

Список использованной литературы

1. Организация сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕЭС и России / В. И. Юзефович, В. М. Школьников, М. Р. Петросова и др. // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов : Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки, 26 – 28 ноября 2003 г. - М.: РЭФИА, НИА-Природа. 2003. - С. 33 – 34.
2. Мельникова, Н. В. Правовые аспекты регулирования в области отработанных масел и их утилизации / Н. В. Мельникова // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов : Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки, 26 – 28 ноября 2003 г. - М.: РЭФИА, НИА-Природа. 2003. - С. 25 – 28.
3. Платэ, Н. А. Мембранные технологии – авангардное направление XXI века / Р. А. Платэ // Критические технологии. Мембраны. - 1999. - № 1. - С. 4 –13.
4. Итинская, Н. И. Справочник по топливу, маслам и техническим жидкостям / Н. И. Итинская, Н. А. Кузнецов. – М.: Колос, 1982. - 208 с., ил.
5. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова и др. ; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина - 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989. - 424 с.
6. Балтенас, Р. Моторные масла / Р. Балтенас, Ф. С. Сафонов, А. И. Ушаков и др. - Москва-СПб.: Альфа-Лаб, 2000. - 272 с. – ISBN 5-7713-0028-4.
7. Сафонов, А.С. Автомобильные эксплуатационные материалы / А. С. Сафонов, А. И. Ушаков, Н. Д. Юсковец. - СПб.: Гидрометеоиздат, 1998. - 223 с.
8. ГОСТ 17479.1- 85. Обозначение нефтепродуктов. Масла моторные. – Введен 1985-01-01. - М.: Госстандарт России : Стандартинформ, 2007. - 7 с.: табл., рис.; 22см.
9. Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты.: Пер. с англ. / Под. ред. Ю. С. Заславского. – М.: Химия, 1998. – 488 с.

10. Российская автотранспортная энциклопедия [Текст]. В 3 т. Т. 1. Основы эксплуатации автомобильного транспорта и бухгалтерского учета автотранспортных средств : справоч. и учеб. пособ. для специал. отрасли «Автомобильный транспорт» и работников по специал. «Бухгалтерский учет» / Гл. науч. ред. В. Н. Луканин - 3-е изд. перераб и доп. - М.: «Просвещение», 2001. - 591 с.
11. Iron, W. W. Oil, Oil Refining / W. W. Iron, O. Neuwirth // Ulman's Encyclopedia of Chemical Industry, 1990-1992. – vol. 18, 51 – 99 p.p.
12. Влияние некоторых физико-химических показателей моторного масла на технико-экономические и ресурсные показатели поршневых бензиновых двигателей / А. Ю. Шабанов, А. Б. Зайцев, И.С. Кудинов и др. // Двигателестроение. — 2011. — № 1. — С. 24–28.
13. Григорьев, М. А. Качество моторного масла и надежность двигателей / М. А. Григорьев, Б. М. Бунаков, В. А. Долецкий. - М.: Издательство стандартов, 1981. - 232 с.
14. Коваленко, В. П. Загрязнение и очистка нефтяных масел : учеб. пособ. для вузов / В. П. Коваленко. - М.: Химия, 1978. - 304 с.
15. Остриков, В. В. Смазочные материалы и контроль их качества в АПК: учеб. пособ. для вузов / В. В. Остриков. - М.: Росинформатех, 2003. - 172 с.
16. Особенности глубокого окисления масел при эксплуатации техники / А. В. Иванов, А. А. Гуреев, Н. Н. Попова и [др.] // Химия и технология топлив и масел. - 1990. - №10. - С. 20 - 22.
17. Диагностическая интерпретация результатов анализа работавших моторных масел / Л. А. Певзнер, Г. Ш. Розенберг, В. Н. Спирина // Химия и технология топлив и масел. - 1994. - №5. - С. 31 – 34.
18. Большаков, Г.Ф. Образование гетерогенной системы при окислении углеводородных топлив / Г. Ф. Большаков. - Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1990. - 247 с.

19. Житова, Т.Ю. Влияние продуктов окисления на эксплуатационные свойства моторного масла / Т. Ю. Житова, И. С. Полипанов // Химия и технология топлив и масел. - 1996. - №5. - С. 12 – 15.
20. Медли, Ю. Ч. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. В 3 т. Т. 3. Окисление углеводородов / Ю. Ч. Медли, Д. С. Кули - М.: Гостоптехиздат, 1962. - 382 с.
21. Влияние топлив на старение моторных масел в автомобильных дизелях / В. А. Артемьев, Д. В. Бойков, М. А. Григорьев и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1993. - № 5. - С. 11 – 13.
22. Шашкин, П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П. И. Шашкин, И. В. Брай. - М.: Химия, 1970. - 304 с.
23. Гаркунов, Д. Н. Триботехника : Пособие для конструктора / Д. Н. Гаркунов – 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1999. - 325 с.
24. Станковски, Л. Классификация отработанных смазочных материалов и показатели их качества / Л. Станковски, Р. О. Чередниченко, В. А. Дорогочинская // Химия и технология топлив и масел, 2010. - №1.- С. 8-11.
25. Оценка степени старения моторного масла в тепловом дизеле / В. А. Закупра, В. Т. Тукачев, П. М. Крыгин и др. // Химия и технология топлив и масел, 1993. - №5.- С. 26 - 28.
26. ГОСТ 21046-89. Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия. – Введен 1989-01-01. - М.: Госстандарт России : Стандартиформ, 2001. - 6 с.: табл.; 22см.
27. Пат. 2371231 Российская Федерация, МПК В01D17/04. Способ и устройство для разделения жидкости на фракции различной плотности / М. А. Власов, Г. И. Пожидаев, Г. И. Красенков и др.; заявитель и патентообладатель: ООО «НиП» - № 2007137778/15 ; завл.12.10.07; опубл. 27.10.09, Бюл. № 23.- 4 с.: ил.
28. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. - М.: Химия, 1972. - 496 с.

29. Пат. 68925 Российская Федерация, МПК В04В3/00. Устройство для очистки топлива и масла / П. Н. Аюгин, Н. П. Аюгин, В. И. Курдюмов ; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО Ульяновская государственная сельскохозяйственная академия - № 2007101355/22; заявл. 12.01.2007; опубл. 10.12.07, Бюл. № 12. – 3 с.: ил.
30. Пат. 2250804 Российская федерация, МПК {7} В04В15/06. Фильтрующая центрифуга / А. Б. Голованчиков, А. Б. Дулькин Н. А. Дулькина Н.А. и [др.]; заявитель и патентообладатель: Волгоградский государственный технический университет - № 2003123869/12; заявл. 30.07.03 ; опубл. 27.04.05, Бюл. № 11.- 5 с.: ил.
31. Пат. 2354432 Россия, МПК В01D17/04. Установка для разделения жидких высокодисперсных систем / Б. Г. Стахов, С. Ф. Налимов, Е. В. Тузова ; заявитель и патентообладатель: Стахов Борис Григорьевич (RU), Налимов Сергей Федорович (RU), Тузова Елена Варфаломеевна (RU) - № 2007142060/15; заявл. 13.11.07; опубл. 10.05.09, Бюл. № 31.- 6 с.: ил.
32. Пат. 2255967 Российская Федерация, МПК {7} С10М175/00, С10G31/06. Установка очистки отработанного моторного масла от воды и топлива / Ю.Ф. Ивин, А. Н. Смолин, Э. В. Голенищева и [др.]; заявитель и патентообладатель: ООО «Экмас» (RU), ОАО «СвердНИИхиммаш» - № 2004124280/15; заявл.09.08.04; опубл. 10.07.05, Бюл. № 11.- 4 с.: ил.
33. Пат. 2186096 Россия, МПК {7} С10М175/02, В01D36/00. Способ регенерации отработанных моторных масел и установка для его осуществления / К. В. Таланин, А. К. Таланин, Е. К. Таланин, В. А. Семиколенов ; заявитель и патентообладатель: Таланин Константин Вениаминович (RU), Таланин Андрей Константинович (RU), Таланин Евгений Константинович (RU), Семиколенов Владимир Александрович (RU) - № 2001125057/04; заявл. 31.08.01; опубл. 27.07.02, Бюл. № 16.- 4 с.: ил.
34. Пат. 2105636 Канада МПК {6} В 01 D 27/04. Reusable filter / Fedosa Ronald L. заявитель и патентообладатель: Medicine Hat Machine Works; опубл. 1977 Ltd.

35. Michaels, A. C. Membran permtation : Theory and practice / A. C. Michaels. – М.: ВЦП, 1978. - № 3228. – 65 с.
36. Nanofiltration with ceramic inopor – membranes / I. Voigt, G. Fisher, N. Muller, K. Herrmann // Mixing and Separation Technology, Industrial Application of Membrane Technologies, Ecoefficient Waste Treatment and Resource Recovery, Advanced Reaction Technology, Membrane Technologies and Water Treatment, Efficient Use of Water Resource in Industry, Fine and Ultrafine Particles, Advanced in Wast Gas Treatment : ACHEMA 2006: Abstracts of the Congress Topics: 28 Internernational Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt am Main, 15 – 19 May, 2006. - Frankfurt/Main. Dechema (Soc. Chem. Eng. And Biotechnol.), 2006. - P. 86. – Англ.
37. Повышение экономической эффективности использования отработанных масел / Я. С. Амиров, И. В. Брай, М. Ш. Волосов и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1980. - №4. - С. 30 - 32.
38. Hibrid membrane-desorbtion process for oil regeneration / I. Voigt, G. Fisher, N. Muller, K. Herrmann // Mixing and Separation Technology, Industrial Application of Membrane Technologies, Ecoefficient Waste Treatment and Resource Recovery, Advanced Reaction Technology, Membrane Technologies and Water Treatment, Efficient Use of Water Resource in Industry, Fine and Ultrafine Particles, Advanced in Wast Gas Treatment : ACHEMA 2006: Abstracts of the Congress Topics: 28 Internernational Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology, Frankfurt am Main, 15 – 19 May, 2006. - Frankfurt/Main. Dechema (Soc. Chem. Eng. And Biotechnol.), 2006. - P. 87. – Англ.
39. Пат. 2255795 Россия, МПК В 01 D 61/14. Способ очистки масла / М. П. Козлов, В. П. Дубяга, А. И. Бон и [др.] ; заявитель и патентообладатель: ОАО «Московский нефтемаслозавод» (RU), ЗАО НТЦ «Владипор» (RU) - № 2003116183/15; Заявл. 03.06.2003; Оpubл. 10.07. 2005, Бюл №11 – 5 с.: ил.

40. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes / A. Duong, G. Chattopadhyaya, Y. Wellington, Kwok and Kevin J. Smith. // Fuel. - 1997. - Vol. 76/ - No. 9. - p.p. 821-828.
41. Lai, W.- C. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes / W.- C. Lai, K. J. Smith // Fuel. - 2001. - Vol. 80. - pp. 1121 - 1130.
42. Пат. 2179062 Российская Федерация, МПК {7} B01D63/08, B01D63/16, B01D33/15. Мембранный аппарат для разделения жидких смесей / Е. А. Охрименко, Л. И. Трусов, В. М. Гелис и [др.] ; заявитель и патентообладатель: Трусов Лев Ильич (RU), Пензин Роман Андреевич (RU) - № 2000122717/12; заявл. 31.08.00; опубл. 10.02.02, Бюл. №12.- 3 с.: ил.
43. Пат. 2300413 Россия, МПК B01D63/00, B01D61/58, B01D65/08, B01D29/62. Мембранная установка для разделения растворов / Е. В. Скиданов ; заявитель и патентообладатель: Скиданов Евгений Викторович (RU) - № 2005104107/15; заявл. 08.12.03; опубл. 10.06.07, Бюл. № 24.- 7 с.: ил.
44. Пат. 2194566 Россия, МПК {7} B01D63/08. Мембранный фильтрующий модуль / М. И. Ильин, Ю. А. Федотов, Ю. И. Яманов и др.; заявитель и патентообладатель: ООО «Технофильтр» - № 2001133754/12; заявл. 11.12.01; опубл. 20.12.02, Бюл. № 25.-5 с.: ил.
45. Пат. 2240855 Россия, МПК {7} B01D37/00, C10M175/02. Способ ультрафильтрации моторного масла / С. П. Бабенышев, В. А. Константинов, Г. А. Витанов; заявитель и патентообладатель: Ставропольский государственный аграрный университет (RU) - № 2002131319/06; заявл. 21.11.02; опубл. 27.11.04, Бюл. №14.- 5 с.: ил.
46. Пат. 2221841 Российская Федерация, МПК{7} C10M175/02 . Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / В. В. Остриков, Н. Н. Тупотилов, Г. Д. Матыцин; заявитель и патентообладатель: Государственное научно-исследовательское учреждение Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт по использованию техники и нефтепродуктов в

- сельском хозяйстве (RU) - № 2002118649/04; заявл. 10.07.02; опубл. 20.01.04, Бюл. № 14.- 5 с.: ил.
47. Пат. 2241737 Российская Федерация, МПК {7} C10M175/02. Способ утилизации отработанного моторного масла / А. Н. Аксенов; заявитель и патентообладатель: Аксенов Александр Николаевич (RU) - № 2003134839/04; заявл. 19.08.03; опубл. 10.12.04, Бюл. № 14.- 4 с.: ил.
48. Пат. 2242504 Российская Федерация, МПК {7} C10M175/02. Способ очистки использованных масел / С. И. Писарева, Я. А. Каменчук, Л. Н. Андреева и др.; заявитель и патентообладатель: Институт химии и нефти СО РАН (RU) - № 2003124097/04; заявл. 31.07.03; опубл. 20.12.04, Бюл. № 14.- 4 с.: ил.
49. Пат. 2423410 Российская Федерация, МПК {7} C10M175/02. Способ получения дизельного топлива из отработанного моторного масла / М. Ф. Маршалкин, И. С. Григорян, В. Н. Оробинская и др.; заявитель и патентообладатель: Маршалкин Михали Федорович (RU), Григорян Иван Саруханович (RU), Оробинская Валерия Николаевна (RU), Шакарян Олег Арсенович (RU) - №2009102614/04; заявл. 26.01.09; опубл. 10.07.11, Бюл. №12.-5 с.: ил.
50. Пат. 2180867 Российская Федерация МПК {7} B01D3/08, B01D03/30. Центробежная малогабаритная установка для разделения углеводородных соединений / А. В. Долгов; заявитель и патентообладатель: ООО «Технологии- Плюс» - № 2000126980/12; заявл. 30.10.00; опубл. 27.03.02, Бюл. № 25.- 4 с.: ил.
51. Пат. 2196810 Российская Федерация, МПК {7} C10M175/00. Устройство для регенерации отработанных масел / А. В. Литовкин, В. Н. Литовкин; заявитель и патентообладатель: ООО «Транспорт-Безенчук» - № 2001127013/12; заявл. 04.10.2001; опубл. 20.01.03, Бюл. № 17.-6 с.: ил.
52. Российская автотранспортная энциклопедия [Текст]. В 3 т. Т. 3. Техническая эксплуатация, обслуживание и ремонт автотранспортных средств : справоч. и науч.-практ. пособ. для специал. отрасли

- «Автомобильный транспорт», для студентов и науч. сотруд. профильных учеб. заведений, НИИ / Гл. науч. ред. Е. С. Кузнецов - 3-е изд. перераб и доп. - М.: «Просвещение», 2001. - 461 с.
53. Пат. 85900 Российская Федерация, МПК {7} C10M175/02, B01D36/00. Установка для регенерации отработанных промышленных масел / А. Ф. Красненко, Н. В. Пучков, Т. С. Титова и [др.] ; заявитель и патентообладатель: Красненко Александр Федорович, Пучков Николай Васильевич - № 2008153069/22; заявл. 31.12.08; опубл. 20.08.09, Бюл. № 26.- 5 с.: ил.
54. Пат. 2333933 Российская Федерация, МПК {7} C10G31/10, B01D21/26, Способ утилизации отработанного моторного масла и установка для его реализации / Э. М. Гаранин ; заявитель и патентообладатель: ЗАО «ТЕСАР-СО» (RU) - № 2006135572/04; заявл. 10.10.06; опубл. 20.09.08, Бюл. №12.- 6 с.: ил.
55. Пат. 2243254 Российская Федерация, МПК {7} C10M175/02, Универсальная установка для регенерации отработанных масел / А. И. Менделеевич, Л. И. Андрющенко, В. А. Менделеевич ; заявитель и патентообладатель: Менделеевич Анатолий Иосифович, Андрющенко Лидия Ивановна, Менделеевич Владимир Анатольевич - № 5038861/05; заявл. 20.04.92; опубл. 27.02.95, Бюл. №31. – 6 с.: ил.
56. Дытнерский, Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю. И. Дытнерский - М.: Химия, 1975. - 232 с.
57. Дытнерский, Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю. И. Дытнерский. - М.: Химия, 1978. – 352 с.
58. Cheryan, M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook / M. Cheryan. - Lancaster: Technomic, 1998. – p. 245.
59. Kesting, R. E. Synthetic polymeric membranes / R. E. Kesting. - N.-Y.: McGraw–Hill, 1971. – p. 167.
60. Reid, C. E. Water and ion flow across cellulosic membranes / C. E. Reid, E. J. Breton // J. Appl. Polym. Sci. – 1959. - V. 1. - No. 1. - P. 133–143.

61. Sourirajan, S. Reverse osmosis / S. Sourirajan. - London: Logos, 1970. – p. 364.
62. Zeman, L.J. Microfiltration and Ultrafiltration : Principles and Applications / L. J. Zeman, A. L. Zydney. - N.-Y.: Marcel Dekker, 1996. – p. 243.
63. Брык, М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк - Киев: Наукова думка, 1989. – 288 с.
64. Дубяга, В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. - М.: Химия, 1981. – 189 с.
65. Рынок отработанных смазочных материалов в России / В. М. Школьников, А. А. Гордукалов, В. И. Юзефович и др. // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов : Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки. - М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2003. - С. 14-16.
66. Кирш, Ю. Э. Полимерные мембраны как химические гетерогенные каналные наноструктуры / Ю. Э. Кирш, С. Ф. Тимашев // Критические технологии. Мембраны. – 1999. - № 1. – С. 15 – 46.
67. Пат. 6866777 США, МПК В 01 D25/164, Laminated modular water filter / Kuo Joseph. - №10/287170; Заявл. 31.10.2002; опубл. 15.03.2005; НПК 210/225. – Англ.
68. Пат. 6645380 США, МПК В 01 D28/12, Membrane separation apparatus / U. Baig Fakhir, M. Kazi Abdul, Al-Hassani Aiser. - №10/020883; Заявл. 19.12.2001; опубл. 11.11.2003; НПК 210/321.6. - Англ.
69. Заявка 102005027509 Германия, МПК В 01 С 9/00, В 04 С 5/103, Vorrichtung und Filterelement zum Filter von Fluid-Feststoff-Gemischen / Lauth Werner ; Patentanwalte : Moll und Bitterich, 76829 Landau. - №102005027509.5; Заявл. 15.06.2005; опубл. 28.12.2006. – Нем.
70. Cheng, Daniel M. Малозатратная новая революционная технология регенерации отработанных масел – разделение на вибрирующей мембране и термообработка для Азии / Daniel M. Cheng // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов :

Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки, 26 – 28 ноября 2003 г. - М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2003. - С. 91 – 93.

71. Гринчук, Н. Н. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах / Н. Н. Гринчук. - Минск: АНК «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова», 1991. - 252 с.
72. Зависимость селективности ацетатцеллюлозных мембран от гидродинамической проницаемости / Л. А. Кульский и др. // ДАН СССР. - 1987. - Т. 296. - №1. – С. 175- 178.
73. Bowen, W. R. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review / W. R. Bowen, F. Jenner // Adv. Colloid Interface Sci. - 1995. - V. 56. - P. 141–200.
74. Briant, P. L. T. Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection / P. L. T. Briant // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1965. - V. 4. - №. 4. - P. 439–445.
75. Salt concentration at phase boundaries in desalination by reverse osmosis / T. K. Sherwood, P. L. T. Briant, R. E. Fisher, L. Dresner // Ind. Eng. Chem. Fundam. - 1965. - V. 4. - №. 2. - P. 113–118.
76. Song, L. A. The new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration / L. A. Song // J. Membr. Sci. - 1998. - V. 144. - №. 1–2. - P. 173–185.
77. Song, L. Particle deposition onto a permeable surface in laminar flow / L. Song, M. Elimelech // J. Colloid Interface Sci. – 1995. - V. 173. - №. 1. - P. 165–180.
78. Spielman, A. L. Role of the electrical double layer in particle deposition by convective diffusion / A. L. Spielman, S. K. Friedlander // J. Colloid Interface Sci. – 1974. - V. 46. - №. 1. - P. 22–31.
79. Suarez, J. A. Dead-end microfiltration as advanced treatment for wastewater / J. A. Suarez, J. M. Veza // Desalination. - 2000. - V. 127. - №. 1. - P. 47–58.
80. Protein adsorption on blood-contact membranes / S. Sun, Y. Yue, X. Huang, D. Meng // J. Membr. Sci. - 2003. - V. 222. - №. 1–2. - P. 3–18.

81. Поляков, В. С. К вопросу моделирования процесса проточной микрофльтрации / В. С. Поляков, Е. Д. Максимов, С. В. Поляков // ТОХТ. – 1995. - Т. 29. - № 3. - С. 300–308.
82. Поляков, С. В. К расчету процесса ультрафльтрации в плоском канале при образовании геля на поверхности мембраны / С. В. Поляков, Е. Д. Максимов // ТОХТ. – 1986. - Т. 20. - № 4 - С. 448.
83. Generalized integral and similarity solutions of the concentration profiles for osmotic pressure controlled ultrafiltration / S. De, S. Bhattacharjee, A. Sharma, P. K. Bhattacharya // J. Membr. Sci. – 1997. - V. 130. - №. 1–2. - P. 99–121.
84. Faibish, R. S. Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation / R. S. Faibish, M. Elimelech, Y. J. Cohen // J. Colloid Interface Sci. -1998. - V. 204. - № 1. - P. 77–86.
85. Hong, S. Kinetics of Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions / S. Hong, R. S. Faibish, M. Elimelech // J. Colloid Interface Sci. – 1997. - V. 196. - № 2. - P. 267–277.
86. Zhang, M. Pressure–dependent permeate flux in ultra– and microfiltration / M. Zhang, L. Song // J. Environm. Eng. – 2000. - V. 126. - №.7. - p. 667 – 674.
87. Bowen, W. R. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review / W. R. Bowen, F. Jenner // Adv. Colloid Interface Sci. – 1995. - V. 56. - P. 141–200.
88. Ho, C.–C. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration / C.–C. Ho, A. L. Zydney // J. Colloid Interface Sci. – 2000. - V. 232. - № 1–2. - P. 389–399.
89. Huang, L. Fouling of membranes during microfiltration of surimi wash water: Roles of pore blocking and surface cake formation / L. Huang, M. T. Morrissey // J. Membr. Sci. – 1998. - V. 144. - № 1–2. - P. 113–123.
90. Modelling of dead–end microfiltration with pore blocking and cake formation / S. Kosvintsev, R. G. Holdich, I. W. Cumming, V. M. Starov // J. Membr. Sci. – 2002. - V. 208. - № 1–2. - P. 181–192.

91. Lim, A. L. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater / A. L. Lim, R. Bai // *J. Membr. Sci.* – 2003. - V. 216. - № 1–2. - P. 279–290.
92. Taniguchi, M. Modes of natural organic matter fouling during ultrafiltration / M. Taniguchi, J. E. Kilduff, G. Belfort // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. - V. 37 - № 8. - P. 1676–1683.
93. Поляков, С. В. Об одномерной модели микрофльтрации / С. В. Поляков, Е. Д. Максимов, В. С. Поляков // *ТОХТ.* – 1995. - Т. 29. - № 4. - С. 357–361.
94. Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов / М. Р. Петросова, В. М. Школьников, А. А. Гордукалов, В. И. Юзефович // *Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки, 26 – 28 ноября 2003 г.* - М.: РЭФИА, НИА- Природа, 2003. - С. 57-59.
95. Suresh, C. Doshi. Регенерация отработанных (загрязненных) масел для производства базовых масел на заводах и установках малой мощности / C. Doshi Suresh, Jain A. Kumar // *Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов : Сборник тезисов Междунар. науч.-практ. конфер. и выставки, 26 – 28 ноября 2003 г.* - М.: РЭФИА, НИА- Природа, 2003. - С. 25 – 28.
96. Карелин, Ф. Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф. Н. Карелин. – М.: Стройиздат, 1988. - 208 с.: ил.
97. Эрдэи-Груз, Т. Явление переноса в водных растворах / Т. Эрдэи-Груз. - М.: Мир, 1976. – 592 с.
98. Алигар Персис, Х. Явление переноса через мембрану ; перевод с англ. / Х. Алигар Персис – М.: 1988. – 208 с.
99. Маццура, Т. Выделение веществ / Т. Маццура . – М.: ВЦП, 1975. - № Ц-53579. – 98 с.
100. Sourirajan, S. The science of reverse osmosis. Mechanism, membranes, transport, and application / S. Sourirajan // *Pure and applied chemistry.* – 1978. – V. 50. – 593 – 615.

101. Matsuura, T. Reverse osmosis separation of hydrocarbons in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes / T. Matsuura, S. Sourirajan // Journal of applied polymer science. – 1973. – V. 16. - №10. – P. 2531 – 2554.
102. Matsuura, T. Reverse osmosis separation of phenols in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes / T. Matsuura, S. Sourirajan // Journal of applied polymer science. – 1972. – V. 17. - №12. – P. 3661 – 3682.
103. Осадчий, Ю. П. Разделение акриловых дисперсий методом ультрафильтрации : дис. ... канд. техн. наук 05.18.03: защищена 23.02.1990 / Юрий Павлович Осадчий ; Ивановский гос. хим.- технолог. универ. – Иваново, 1990. - 133 с.
104. Дытнерский, Ю. И. Баромембранные процессы / Ю. И. Дытнерский. - М.: Химия, 1986. - 245 с.
105. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. В 2-х кн. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - М.: Химия, 1995. – 368 с.: ил.
106. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. для вузов. В 2-х кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - М.: Химия, 1995. – 334 с.: ил.
107. Химическая гидродинамика. Справочное пособие / А. М. Кутепов, А. Д. Полянин, З. Д. Запрянов и др. - М.: Квантум, 1990. – 247 с.
108. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основании уравнений Навье-Стокса / В. И. Полежаев, А. В. Буне, Н. А. Вerezуб и др. - М.: Наука, 1997. – 456 с.
109. Математическое моделирование обратноосмотического аппарата трубчатого типа / В. Л. Головашин, С. И. Лазарев, В. В. Мамонтов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2009. – Т.11. - №3. - С. 203 - 207.

110. ГОСТ 11362-96. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования – Введен 1996-01-01 - М.: Стандартиформ, 1997. - 15 с.: табл., рис.; 22см.
111. ГОСТ 33—82. Нефтепродукты. Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости – Введен 1982-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1993. - 22 с.: табл., рис.; 22см.
112. ГОСТ 4333—87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле – Введен 1987-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1998. - 6 с.: табл., рис.; 22см.
113. ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей – Введен 1983-01-01. - М.: Стандартиформ, 2007. - 7 с.: табл., рис. ; 22см.
114. ГОСТ 26378.1- 84. Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды – Введен 1984-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1997. - 5 с. : табл., рис. ; 22см.
115. ГОСТ 3900 – 85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности – Введен 1985-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1992. - 36 с.: табл., рис. ; 22см.
116. ГОСТ 2405-88. Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия – Введен 1988-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1999. - 28 с.: табл., рис. ; 22см.
117. ГОСТ 1770 - 74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия – Введен 1974-01-01. - М.: Стандартиформ, 2006. - 18 с.: табл., рис. ; 22см.
118. ГОСТ 8.423-81. Государственная система обеспечения единства измерений. Секундомеры механические. Методы и средства поверки – Введен 1981-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 2001. - 11 с.: табл., рис. ; 22см.

119. ГОСТ 16590-71. Термометры лабораторные стеклянные с конусными взаимозаменяемыми шлифами – Введен 1971-01-01. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2001. - 11 с.: табл., рис. ; 22см.
120. Гриценко, В. О. Разработка технологии регенерации моторных масел на основе микро- и ультрафильтрации : дис. ... канд.техн. наук 05.26.01 : защищена 00.00.2003 / Владимир Олегович Гриценко ; ВУЗ - М., 2003. – с.
121. Эксплуатационно-технические свойства и применение автомобильных топлив, смазочных материалов и спецжидкостей, вып. 6. Гос. науч. - исслед. ин-т автомобильного транспорта – НИИАТ. Изд-во «Транспорт», 1970 г. 252 с.
122. ГОСТ 20284-74. Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ – Введен 1974-01-01. - М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1996. - 5 с.: табл., рис.; 22см
123. Руководство по эксплуатации фотоколориметра «Экотест 2020». – М.: НПП «ЭКОНИКС», 2006. - 15 с.
124. Булатов, М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
125. ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия – Введен 1986-01-01. - М. : Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1997. - 8 с.: табл., рис. ; 22 см.
126. ГОСТ 26148 - 84. Фотометрия. Термины и определения – Введен 1984-01-01. – М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1994. – 29 с. : табл., 22 см.
127. ГОСТ 10028 - 81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия – Введен 1981-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 15 с. : табл., рис.; 22 см.
128. Семенов, С. А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии : учеб.-метод. пособие / С. А. Семенов. - М.: ИПЦ МИТХТ, 2001. - 93 с.

129. Методика определения предотвращенного экологического ущерба / Госкомэкология РФ. - М.: [Москва] 1999. - 71с.
130. Инструктивно-методические указания по взиманию платы за загрязнение окружающей природной среды / Госкомэкология РФ. - М.: [Москва], 1993.- 18с.
131. «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления» : Постановление Правительства РФ от 12 июня 2003 г. №344. / Правительство РФ - М.: [Москва], 2003. – 19 с.
132. MDS fuel service [электронный ресурс] / база данных содержит сведения о всех видах печного топлива.- Электр. дан. М., [2012]. - Режим доступа : <http://www.mds-service.org / mds / 63-pechnoe-toplivo-cena. html>, свободный.- загл. с экрана.
133. Хванг, С. Т. Мембранные процессы разделения ; пер. с англ. / С. Т. Хванг, К. Каммермермейер / под ред. проф. Ю. И. Дытнерского. – М.: Химия, 1981. – 464 с., ил.
134. Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. - М.: Госиздат, 1963. – 720 с.
135. Ресурсосберегающая технология при технической эксплуатации строительной техники / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Вестник МГСУ.- М.: МИСИ-МГСУ, 2012. - №2. - С. 104 - 108.- ISSN 1997-0935.
136. Пат. 126959 Российская федерация, МПК В01Д 63/00 (2006/01). Ультрафильтрационная установка для разделения и очистки отработанных масел/ А. В. Маркелов, А. В. Постников, С. В. Федосов и [др.]; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина» (ИГЭУ), (RU) - № 2012145713/05; заявл. 25.10.2012; опубл. 20.04.2013, Бюл.№ 11. – 4 с.: ил.

137. Определение параметров ведения процесса регенерации отработанного моторного масла с помощью мембран на основе экспериментально-статистической модели / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Вестник МГСУ. - М.: МИСИ-МГСУ, 2013. - №2. - С. 73 - 80. - ISSN 1997-0935.
138. Баромембранное разделение жидких полидисперсных систем / Ю. П. Осадчий, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // «Экология. Риск. Безопасность» : Материалы Междунар. науч. - практ. конф., 20-21 октября 2010 г. / Курганский гос. универ. - Курган, 2010. – Т. 1 - С. 107.
139. Применение микрофльтрации при разделении жидких полидисперсных систем / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Инновации в транспортном комплексе. Безопасность движения. Окружающая среда : Материалы Междунар. науч.-произв. конф. / Пермский гос. технолог. универ. - Пермь, 2010. – С. 232.
140. Маркелов, А. В. Метостабильность моторных масел в процессе эксплуатации в двигателях внутреннего сгорания / А. В. Маркелов, Ю. П. Осадчий, В. А. Масленников // Информационная среда вуза : Материалы XVII Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2010.– С. 279 - 283. - ISBN 978-5-88015-249-0.
141. Физико-химические свойства межфазной поверхности система масло-вода / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Информационная среда вуза : Материалы XVII Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2010. – С. 608 - 611. - ISBN 978-5-88015-249-0.
142. Возможность применения мембран для регенерации отработанных моторных масел / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Информационная среда вуза : Материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2011. – С. 219 -222. - ISBN 978-5-88015-262-9.

143. Маркелов, А. В. Обоснование периодичности технических обслуживаний рабочих элементов установок для фильтрации технических жидкостей / А. В. Маркелов, Ю. П. Осадчий, В. А. Масленников // Информационная среда вуза : Материалы XVIII Междунар. Науч.-техн. конф. / Ивановский гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2011. – С. 222 - 227. - ISBN 978-5-88015-262-9.
144. Маркелов, А. В. Обоснование периодичности технических обслуживаний фильтрационных установок при экспоненциальном законе изменения пропускной способности рабочих элементов / А. В. Маркелов, Ю. П. Осадчий, В. А. Масленников // Ауезовские чтения – 10: «20-летний рубеж: инновационные направления развития науки, образования и культуры» : Труды Междунар. науч.- практ. конф. / Юж.- Казахстанский гос. универ. - Шымкент, Казахстан, 2011. – Т. 7 - С. 70 - 72. - ISBN 9965-870-55-1.
145. Микрофильтрационное разделение жидких полидисперсных систем / Ю. П. Осадчий, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Ауезовские чтения – 10: «20-летний рубеж: инновационные направления развития науки, образования и культуры» : Труды Междунар. науч.- практ. конф. / Юж. - Казахстанский гос. универ. - Шымкент, Казахстан, 2011. – С. 90 - 91. - ISBN 9965-870-55-1.
146. Поверхностные явления на межфазной границе масло-вода / Ю. П. Осадчий, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Ауезовские чтения – 10: «20-летний рубеж: инновационные направления развития науки, образования и культуры» : Труды Междунар. науч. - практ. конф. / Юж. - Казахстанский гос. универ. - Шымкент, Казахстан, 2011. – Т.7 - С. 92 - 93.- ISBN 9965-870-55-1.
147. Материальный баланс процесса разделения отработанного моторного масла от примесей на мембранной установке трубчатого типа / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Информационная среда вуза : Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский

- гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2012. - С. 868 - 870. - ISBN 978-5-88015-269-8.
148. Разделение эмульсий ультрафильтрацией / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Информационная среда вуза : Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2012. - С. 344 - 349. - ISBN 978-5-88015-269-8.
149. Метод разделения жидких полидисперсных систем / Ю. П. Осадчий, И. В. Морозов, А. В. Маркелов и [др.] // Актуальные проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса : Материалы Междунар. науч.-метод. конф. / Ивановская гос. сельско-хоз. академия им. академ. Д.К. Беляева. - Иваново, 2012. - С. 332 - 334. ISBN 978-5-88015-269-8.
150. Математическая модель процесса разделения отработанного моторного масла на компоненты ультрафильтрацией / А. В. Маркелов, В. А. Масленников, Ю. П. Осадчий и др. // Приволжский научный журнал. – Н.- Новгород: Изд-во Н.- Новгородского гос. архит. - строит. универ., 2013. - № 3. - С. 39-45. – ISSN 1995-2511.
151. Влияние потери давления на процесс ультрафильтрации отработанных моторных масел строительных машин / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов и др. // Вестник гражданских инженеров. – С. Петербург: Изд-во С.-Петербургского гос. архит. - строит. универ., 2013. - №.4. С. 73 – 77.
152. Пат. 129926 Российская федерация, МПК В01D 36/00 (2006.01). Мембранное устройство для регенерации отработанных масел / А. В. Маркелов, А. В. Постников, Ю. П. Осадчий и [др.]; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ), RU - № 2013100584/04; заявл. 09.01.2013.; опубл. 10.07.2013, Бюл. №19. – 2 с.: ил.
153. Задача определения профиля давлений в канале мембраны трубчатого типа при ультрафильтрации отработанного моторного масла строительных машин / С. В. Федосов, В. А. Масленников, А. В. Маркелов

- и др. // Информационная среда вуза : Материалы XX Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. архит. - строит. универ. - Иваново, 2013.– С. 279 - 283. - ISBN 978-5-88015-249-0.
154. Маркелов, А. В. Локальные технологии для разделения водомасленных эмульсий / А. В. Маркелов, Ю. П. Осадчий, Яги Абдалмути Камаль // Информационная среда вуза : Материалы XXI Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. политехнический универ. - Иваново, 2014.– С. 344 - 346. - ISBN 978-5-88015-249-0.
155. Маркелов, А. В. Локальные технологии для разделения водомасленных эмульсий / А. В. Маркелов, Ю. П. Осадчий, Яги Абдалмути Камаль // Информационная среда вуза : Материалы XXI Междунар. науч.-техн. конф. / Ивановский гос. политехнический универ. - Иваново, 2014.– С. 344 - 346. - ISBN 978-5-88015-249-0.

Таблица 1- Классы вязкости моторных масел по ГОСТ17479.1-85

К л а с с вязкости	Вязкость при температуре -18 °С, Сст (мм ² /с)		Вязкость при температуре 100 °С, Сст (мм ² /с)	
	Не менее	Не более	Не менее	Не более
1	2	3	4	5
3 ₃	1250	2600	3,8	-
4 ₃	1300	2600	4,1	-
5 ₃	2600	6000	5,6	-
6 ₃	6000	10400	5,6	-
6	-	-	5,6	7,0
8	-	-	7,0	9,5
10	-	-	9,5	11,5
12	-	-	11,5	13,0
14	-	-	13,0	15,0
16	-	-	15,0	18,0
20	-	-	18,0	23,0
3 ₃ /8	1250	2600	7,0	9,5
4 ₃ /6	1300	2600	5,6	7,0
4 ₃ /8	1300	2600	7,0	9,5
4 ₃ /10	1300	2600	9,5	11,5
5 ₃ /10	2600	6000	9,5	11,5
5 ₃ /12	2600	6000	11,5	13,0
5 ₃ /14	2600	6000	13,0	15,0
6 ₃ /10	6000	10400	9,5	11,5
6 ₃ /14	6000	10400	13,0	15,0
6 ₃ /16	6000	10400	15,0	18,0

Цифра или дробь в таблице 1 указывают класс вязкости (дробь для всесезонных масел), буква «₃» означает зимнее масло.

Таблица 2 -Степени вязкости SAE для моторных масел(SAE J300 APR97)

Степень вязкости	Низкотемпературная вязкость		Высокотемпературная вязкость		
	Проворачивание	Прокачиваемость	Вязкость при 100°C, мм ² /с		Вязкость при 150°C и скорости сдвига 10 ⁶ с ⁻¹ . мПа·с, не менее
	Максимальная вязкость, мПа·с при температуре*	температуре**	min	max	
0W	3250 при -30°C	60000 при -40°C	3,8		
5W	3500 при -25°C	60000 при -35°C	3,8		
10W	3500 при -20°C	60000 при -30°C	4,1		
15W	3500 при -15°C	60000 при -25°C	5,6		
20W	4500 при -10°C	60000 при -20°C	5,6		
25W	6000 при -5°C	60000 при -15°C	9,3		
20			5,6	<9,3	2,6
30			9,3	<12,5	2,9
40			12,5	<16,3	2,9***
40			12,5	<16,3	3,7****
50			16,3	<21,9	3,7
60			21,9	<26,1	3,7

Примечания: 1 сСт = 1 мм²/с;

*При пуске холодного двигателя, вязкость проворачивания, измеряется на вискозиметре СС;

**В отсутствии напряжения сдвига, измеряется на вискозиметре MRV;

***Для масел SAE 0W-40, 5W-40, 10W-40;

**** Для масел SAE 40, 15W-40, 20W-40, 25W-40.

Таблица 1- Изменение показателей качества масла М-10Г₂ в процессе работы двигателя

Наименование показателей	Свежее масло	Работающее в двигателях, в часах								
		Д37Е(топливо-0,5% серы)			Д-144(топливо 0,5 % серы)			Д-144(топливо 0,9 % серы)		
		120	240	480	120	240	480	120	240	480
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с(Ст)	10,81	11,11	13,39	14,52	13,42	15,36	16,93	15,15	17,44	18,44
Кислотное число, мг/г	0,25	0,48	0,87	1,25	0,94	1,55	1,91	2,01	2,88	3,72
Содержание механических примесей, %	0,015	0,48	0,59	0,65	1,18	1,77	2,21	1,52	2,09	2,99
Щелочное число, мг/г	6,47	5,91	5,18	4,95	4,93	4,00	3,73	2,78	2,03	1,48
Зольность, %	1,39	1,41	1,50	1,51	1,40	1,47	1,49	1,39	1,41	1,34
Моющие свойства ПЗВ, баллы	0,5	-	-	2,5	-	-	3,5	-	-	5,0
Коррозийность, г/м ²	12,0	-	-	29,0	-	-	38,0	-	-	52,0

Таблица 1 -Требования для масел регенерированных М - 12БР и М - 14 БР

Наименования показателей	Нормы по маркам		Методы испытаний
	М - 12БР	М - 14БР	
1.1. Вязкость кинематическая, сСт, не менее при 100 С при 50 °С	12 ±0,5 75	14 ±0,5 85	ГОСТ 33 - 66
1.2. Кислотное число масла без присадки мг КОН/г масла, не более	0,05	0,05	ГОСТ5985-59
1.3. Зольность масла с присадками, в %, не менее	1,0	1,0	ГОСТ1461-76
1.4. Щелочное число масла мг КОН/ г масла, не менее	3,2	3,2	ГОСТ11362-76
1.5. Коксуемость масла без присадки, не более	0,8	0,8	ГОСТ 19932-74
1.6. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	щелочная реакция		ГОСТ 6307 -75
1.7. Содержание механических примесей в масс. % без присадок с присадками, не более	отсутствие 0,015		ГОСТ 6379-59
1.8. Содержание воды, в % масс, не более	следы		ГОСТ 2477-65
1.9. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	200	200	ГОСТ 4333-48
1.10. Температура застывания, С, не выше	- 15	- 15	ГОСТ 20287-74
1.11. Коррозионность на пластинках из свинца марки С1 или С2, г/м ² , не более	8	8	ГОСТ 20502-75
1.12. Содержание серы в масле без присадок, в % масс, не более	1Д	1,1	ГОСТ 1437-75
1.13. Содержание фенола в масле без присадок	отсутствие		ГОСТ 1057-67
1.14. Плотность при 20 °С г/см ³ , не более	0,905	0,915	ГОСТ 3900 -47

Таблица 1-Нормы и требования, предъявляемые к отработанным маслам

Наименование показателей	Требования ГОСТ 21046-86			Метод испытания
	ММО	МИО	СНО	
Вязкость кинематическая при 50 °С, не менее: мм ² /с.(сСт)	Не менее 35	5 - 35	-	ГОСТ 33—82 и п. 5.2 настоящего стандарта
Температура вспышки, (в открытом тигле), °С	Не ниже 100	Не ниже 120	-	ГОСТ 4333—87 или ГОСТ26378.4-83 или ASTM D 92
Массовая доля механических примесей, %	Не более 1			ГОСТ 6370—59 или ГОСТ26378.2-83 или ASTM D 473
Массовая доля воды, %	Не более 2			ГОСТ 2477—65 или ГОСТ26378.1-83 или ASTM D 95
Плотность при 20°С, кг/м ³	Не более 905	-	-	

Таблица 1-Основные характеристики УФ полимерных мембран

Фирма изготовитель	Марка мембраны	Материал мембран	Давление, МПа	Водопроницаемость, $\text{м}^3/(\text{м}^2\text{ч})$	Селективность, %	Растворённые вещества
1	2	3	4	5	6	7
Амикон США	UM 05	Полиэлектролитный комплекс	0,38	12	90	Рафиноза
	DM 5		0,38	48-60	90	Декстран
	PM 10		0,38	600-2400	95	Химотрипсинаген
	UM20		0,38	300-1500	95	Альдолаза
	PM 30		0,38	1200-3000	95	Альдолаза
	XM100		0,7	240-840	98	19S Глобулин
	XM300		0,7	420-1200	98	
Миллипор США	PSAC	Ацетат целлюлозы	0,18	60	100	
	PTGC	Регенер. Целлюлоза	0,18	360	100	
	PSED	Полисульфон	0,18	120	100	
Дайцлер Япония	DUY-01	Сополимеры акриллонитрила	0,7	1,3	100	Моющий раствор «Лабомид»
	DUY-30				100	
Владипор Россия	УФФК	Фторопласт	0,1 -0,2	17,7	95	Пепсин
	Гидрофобная					
	МФФК-Г	Фторопласт	0,5	0,69	95	Амилорезин «Лабомид»
	Гидрофильная					
	БТМ-ПС	Полисульфон	0,2	0,84	100	
БТМ-ПСА	Полисульфоамид	0,2	1,27	95		
БТМ-Ф	Фторопласт	0,1		95		

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 129926

**УСТАНОВКА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ
МАСЕЛ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013100584

Приоритет полезной модели 09 января 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 10 июля 2013 г.

Срок действия патента истекает 09 января 2023 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 126959

**УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ
РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина" (ИГЭУ) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012145713

Приоритет полезной модели 25 октября 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 20 апреля 2013 г.

Срок действия патента истекает 25 октября 2022 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Simonov', written in a cursive style.

Б.П. Симонов





Утверждаю
Директор ООО «Ойл Сервис»
Сажин В.А.

Акт

О внедрении результатов диссертационной работы Маркелова Александра Владимировича на тему «Баромембранный процесс регенерации отработанных минеральных моторных масел строительных машин методом ультрафильтрации»

Комиссия в составе: директора ООО «Ойл Сервис» А.В. Сажина с одной стороны и представителей ФГБОУ ВПО Ивановского государственного политехнического университета проректора по научной работе, д.э.н., профессора А. Б. Петрухина и аспиранта каф. «СМ и СТ» А. В. Маркелова с другой стороны, составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Маркелова Александра Владимировича на тему «Баромембранный процесс регенерации отработанных минеральных моторных масел строительных машин методом ультрафильтрации» рекомендовать к внедрению на станции технического обслуживания автомобилей ООО «Ойл Сервис» в г. Иваново.

Ожидаемый экономический эффект составит 25 руб. с 1 литра отработанного моторного масла.

Директор ООО «Ойл Сервис»

А. В. Сажин

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВПО ИВГПУ, , д.э.н.,
профессор

А. Б. Петрухин

Аспирант

А. В. Маркелов



Утверждаю:
Ректор ФГБОУ ВПО
Ивановского государственного
политехнического университета
Алоян Р. М.
04 2013

О внедрении результатов диссертационной работы Маркелова Александра Владимировича на тему «Баромембранный процесс регенерации отработанных минеральных моторных масел строительных машин методом ультрафильтрации» в учебный процесс

Комиссия ФГБОУ ВПО Ивановского государственного архитектурно-строительного университета в составе: проректора по учебной работе, к.т.н. Ю.А.Федорова, декана автомобильно-дорожного факультета, к.т.н. В.В. Кузьмина, зав. кафедрой «Автомобили и автомобильное хозяйство», к.т.н. В.А. Масленникова и аспиранта кафедры «Строительное материаловедение и специальные технологии» А. В. Маркелова, составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Маркелова Александра Владимировича на тему «Баромембранный процесс регенерации отработанных минеральных моторных масел строительных машин методом ультрафильтрации» внедрены в учебный процесс кафедры автомобилей и автомобильного хозяйства ФГБОУ ВПО ИГАСУ для проведения лабораторных работ при изучении профильных дисциплин и исследований при выполнении курсовых и дипломных проектов.

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВПО ИГАСУ, к.т.н.

Ю.А.Федоров

Декан АДФ
ФГБОУ ВПО ИГАСУ, к.т.н.

В.В. Кузьмин

Зав. каф. «А и АХ»
ФГБОУ ВПО ИГАСУ, к.т.н.

В.А. Масленников

Аспирант

А. В. Маркелов

