Отже, наведені результати досліджень показують, що теплопровідність в сумішних системах тривимірний поліізопрен – полівинілацетат в обумовленість теплопровідності суттєвий вклад вносить фізико-хімічна структура полімерної суміші, а також, що одержані значення теплопровідності є основою вибору полімерних композицій із заданою теплопровідністю, температурою склування і плавлення. Складні зміни характеристичних температур Дебая з максимумами на температурних залежностях λ дозволили установити існування взаємозв'язку між співвідношенням компонентів і структурою та молекулярними взаємодіями, які створюються за рахунок деформації електронних хмар.

1.Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. – М., 1976. 2. O'Connor R.T., Dupre E.F., Mstcham D. Texbile Resy. 1985 – 28. – P.998 – 1025. 3. Патент України № 28904А від 16.10.2000 р. Б.И.8 від 29.12.1999 р. / Плівкоутворююча композиція // Ф.Г. Фабуляк, Р.Г. Левицький, А.І. Стародуб, А.Є. Мірошников, Л.Д. Масленникова, С.В.Галько.

УДК 665.633

Є.О. Дідун
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОДЕРЖАННЯ ТРАНСФОРМАТОРНИХ ОЛИВ З НАФТ НАФТЕНОАРОМАТИЧНОЇ ОСНОВИ

Проведено аналіз кримських і сагайдацької нафт, на базі яких можна одержати трансформаторні оливи. Вивчено умови хімічного очищення трансформаторної оливи. З кислого гудрону виготовляють поверхнево-активні речовини для збільшення нафтовидобутку.

The analysis of Crimean and Sagajdak oils were performed. On their basis insulating oils can be obtained. The conditions of chemical purification of insulating oils were studied.

Україна споживає до 70 тис. тонн трансформаторних [1] та інших електроізоляційних олив, але їх виробництво відсутнє. До 80-х років трансформаторні і конденсаторні оливи виготовляли в Україні лише на Львівському нафтопереробному заводі, переробляючи безпарафінисту анастасівську нафту. Для одержання трансформаторної оливи на заводі застосовували хімічні методи очищення, які давали екологічно небезпечний кислий гудрон, який важко знешкоджувати. Окрім того, постачання нафти з Російської Федерації припинилося в кінці 80-х років, тому, в той самий час зупинилося виробництво трансформаторних олив на Львівському нафтопереробному заводі.

Мета цього дослідження – відновлення виробництва електроізоляційних олив на Львівському нафтопереробному заводі на базі української сировини. Велика потреба

України в трансформаторних оливах і специфіка нафтопереробних заводів вимагає застосування простих технологічних процесів. Такими є хімічні способи очищення, але вони вимагають відповідної сировини і доступних методів знешкодження відходів виробництва.

Пошук сировини повинен визначати вибір нафти серед родовищ України, які дають фракцію, що відповідає вимогам щодо трансформаторної оливи, а саме: температура википання 300 – 400 °С; температура застигання – близько –40 °С. Проведено аналіз нафт усіх родовищ України за загальними характеристиками, які є в літературі [2], і вибрано три нафти, а саме: семенівську, акташську (Крим) і сагайдацьку, характеристика яких наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Загальна характеристика нафт

Родовище	d_4^{20} кг/м^3	Температура застигання, С	ν_{50}, мм^2/с	Вміст, % мас.					Вихід фракцій, % мас.		
				сірки	парафіну	смол H_2SO_4	смол силікагелі	кокс	до 200 ^{0}С	до 300 ^{0}С	до 350 ^{0}С
Акташ-ське	917	-56	10,8	0,17	0,9	7,5	3,5	0,8	4	49	60
Семенів-ське	910	-40	11,0	0,18	1,0	8,1	3,2	0,9	5	38	59
Сагай-дацьке	904	-38	22,5	0,25	1,3	11,0	6,1	1,5	7	18	32

Як показують дані таблиці, вищенаведені нафти належать до групи безпарафінистих, малосірчистих з малим вмістом бензинових фракцій, а сагайдацька нафта взагалі містить мало світлих фракцій (до 350 °С википає 32 % мас.). Коксові числа, які знаходяться в межах 0,8 – 1,5, свідчать про те, що асфальтени практично відсутні, а смоли – низькомолекулярні. Багаторічні дослідження показали, що вихідна дистилятна фракція для виготовлення трансформаторної оливи повинна відповідати певним вимогам за такими фізико-хімічними показниками: густина, кінематична в’язкість, температури спалаху і застигання та інші менш значущі, які значною мірою зумовлюють якість готової фракції.

На вказані показники якості трансформаторної оливи опосередковано впливає фракційний склад. В більшості випадків це фракція, яка википає при атмосферному тиску в межах 300 – 400 °С. Досліджувані безпарафінисті нафти України належать до групи нафт нафтеноароматичної основи зі значним вмістом конденсованих циклічних структур [3] як чисто нафтенових, так і нафтеноароматичних. Такі структурні утворення мають значно більшу в’язкість порівняно з структурами такої ж молекулярної маси переважної більшості нафт. Тому, відбираючи потрібні нафтові фракції, основними показниками були в’язкість і температура спалаху (за нормами в’язкість має бути не більше ніж 8 мм^2/с, температура спалаху – не нижче ніж 135 °С). Саме тому з кримських нафт були відібрані фракції 260 – 370 °С, з нафти Сагайдацького родовища – 300 – 400 °С (табл. 2).

Дані табл. 2 показують, що фракції вихідної трансформаторної оливи з кримських нафт, які відповідають вимогам, мають менші початок кипіння (на 40 °С) і кінець кипіння (на 30 °С), порівняно з відповідною фракцією сагайдацької нафти. Якість трансформаторних олив визначається їх хімічним складом. За літературними даними найкращими є трансформаторні оливи, одержані з безпарафінистих бакінських нафт [4], які характеризуються високим вмістом нафтенових вуглеводнів переважно конденсованих структур. Одним з основних показників якості трансформаторних олив є їх стабільність проти окиснення. Найлегше окиснюються нафтенові вуглеводні, які перетворюються на кислоти і оксикислоти. Парафінові вуглеводні за окиснювального стабільністю близькі до нафтенових. Ароматичні вуглеводні стійкі до процесів окиснення. Їх стійкість залежить від кількості та структури замісників, вони є природними антиоксидантами, які захищають від окиснення нафтенові і парафінові вуглеводні. Тому вплив ароматичних вуглеводнів у трансформаторній оливі є двояким. З одного боку, певні їх структури є бажаними компонентами. Але ароматичні вуглеводні здатні поляризуватися, що підвищує тангенс кута діелектричних втрат, і певною мірою гігроскопічні. Тому, з іншого боку, вони є небажаними.

Таблиця 2

Вихід і характеристика вихідних фракцій для одержання трансформаторних олив

Нафта	Фракція, ^{0}C	Вихід, % мас.	В'язкість при 50 ^{0}C, мм^2/с	Температура спалаху, ^{0}C	Молекулярна маса	d_4^{20} кг/м^3	n_D^{20}	Розподіл вуглецю, %		
								C_A	C_H	$C_П$
Акташ-ська	260–370	29,7	8,0	155	260	910	1,4956	18,9	68,1	13,0
Семенів-ська	260–370	41,5	7,9	153	254	892	1,4958	19,2	56,0	24,8
Сагай-дацька	300–400	28,2	7,3	145	270	850	1,4940	31,9	16,1	52,0

Як було зазначено, на окиснювальну здатність ароматичних вуглеводнів впливає їх структура. Чим більше алкільних замісників в ароматичному кільці, тим менша їх стійкість до окиснення. Для вияснення структури вуглеводнів для фракцій трансформаторних олив був проведений мас-спектральний аналіз зразків, одержаних з кримських нафт, а також рідинний хроматографічний аналіз. Перший аналіз показав, що у фракціях є приблизно 50 % мас. нафтенових кілець, зокрема, % мас.: моно – 12, бі – 19, три – 13, тетра – 6; суто ароматичних вуглеводнів, % мас.: алкілбензолів – 7, алкілнафталінів – 7 і трициклічних – 2. Крім цього, було виявлено такі структури, як індени, тетраліни, дінафтен бензоли – 18 % мас.

Хроматографічний аналіз показав, що н-гексаном вимивається приблизно 90 % фракції, яка, за умовами методу, повинна належати до групи парафінонафтенових вуглеводнів, але показники заломлення одержаних фракцій мають значення, які визначають моноциклічну ароматику (1,48 – 1,53 і вище). З вищенаведених аналізів можна зробити висновок, що основна маса компонентів – це парафінонафтеноароматичні вуглеводні, так звані гібридні структури з невеликою кількістю алкільних замісників. Отож, малопарафінисті нафти України, в першу чергу, кримські, можна використати для виробництва трансформаторних олив, при чому немає потреби видаляти велику кількість ароматичних структур.

Розгляд методів хімічного очищення трансформаторних олив. Виготовлення трансформаторних олив почалося на початку минулого століття з використанням хімічних методів очищення, а саме обробки фракції сірчаною кислотою і лугом. Хімізм і технологія очищення олив детально вивчені, встановлено оптимальні умови, за якими на Львівському нафтопереробному заводі ще у 70-х роках XX століття випускали товарну продукцію. Суть цього процесу полягає в тому, що відповідну дистилятну фракцію за температури 20 – 30 ^{0}C обробляли сірчаною кислотою (переважно двома порціями) протягом певного часу, потім додавали воду (0,1 – 0,2 %) для коагуляції кислого гудрону. Після відстою відділяли кислий гудрон, а кислу оливу промивали водою та 4 – 5 % лугом. Далі її висушували, фільтрували і, за необхідності, проводили контактне доочищення. Саме такий процес змоделювали в лабораторних умовах, розділивши його на три варіанти очищення: кислотно-лужну, адсорбційну і кислотно-лужно-адсорбційну.

Такий напрямок дослідження вибраний тому, що фракції трансформаторних олив, одержані з кримських малосмолистих нафт, мають понижені межі википання і невеликий вміст смол та конденсованих ароматичних вуглеводнів, тому може бути зменшена витрата реагентів. Кислотно-лужне очищення: фракцію сульфували 98 % сірчаною кислотою протягом години при температурі 20 ^{0}C, промивали при 80 ^{0}C водою, 5 %-м лугом і знову водою. Адсорбційне очищення: фракцію при 100 ^{0}C обробляли імпортним абсорбентом фірми Jeltar і вітчизняним (палегорскіт). Матеріальний баланс і основні характеристики очищених зразків трансформаторних олив наведені в табл. 3.

Дані табл. 3 показують, що очищення за першим варіантом (кислотно-лужним) дає змогу одержати трансформаторну оливу марки Т-1500, використавши всього 5 % мас. кислоти. Показники оливи, окрім стабільності, відповідають технічним умовам, тому до оливи необхідно додати антиоксидант. Після оброблення фракції 20 % мас. сірчаної кислоти, продукт відповідає усім технічним вимогам. Однак при цьому утворюється до 20 % кислого гудрону. Тому виникло запитання: чи можливо одержати товарний продукт з використанням адсорбційного процесу для знешкодження відходу. Дані табл. 3 показують, що можна застосувати імпортний адсорбент Jeltar у значній кількості – 10 % мас.

Дослідження за першими двома варіантами показали, що їх доцільно об’єднати. Результати такого об’єднання наведені в табл. 3 за № п/п 10-17.

Таблиця 3

Результати хімічного очищення трансформаторної оливи

№ п/п	Подано, % мас.			Вихід, % мас. на вихідну сировину	Характеристика очищеного продукту			
	98 % H_2SO_4	Луг	Адсорбент		колір, од. ЦНТ	натрова проба	тангенс кута діелектричних втрат	стабільність проти окиснення
1	5	3,2	–	93,0	1,6	0,95	0,10	**Не витримує**
2	10	3,2	–	92,0	1,5	0,90	0,09	Не витримує
3	20	3,2	–	88,0	1,3	0,95	0,07	Витримує
4	–	–	5, Jeltar	96,0	1,5	> 1,5	0,50	Не витримує
5	–	–	5, Палегорскіт	95,0	2,5	> 1,5	0,90	Не витримує
6	–	–	10, Jeltar	94,0	1,0	> 1,5	0,40	Витримує
7	–	–	10, Палегорскіт	93,0	1,5	> 1,5	1,10	Не витримує
8	–	–	5, Jeltar 5, Палегор-скіт	92,0	1,5	> 1,5	0,40	Не витримує
9	–	–	5, Jeltar 5, Jeltar	93,0	1,0	> 1,5	0,40	Витримує
10	1	3, $Ca(OH)_2$ (вапняне молоко)	5, Jeltar	94,2	1,0	0,49	0,12	–
11	5	– ” –	– ” –	86,7	0,5	0,38	0,09	Не витримує
12	5	Ca (пушонка)	– ” –	85,3	0,5	0,70	0,09	Не витримує
13	5	5, NaOH (5 %)	– ” –	96,5	0,5	0,38	0,09	Не витримує
14	3+3	– ” –	– ” –	91,0	0,5	0,22	0,09	Не витримує
15	4+3	– ” –	– ” –	91,0	0,5	0,25	0,07	Витримує
16	4+4	– ” –	– ” –	89,6	0,5	0,24	0,06	Витримує
17	5+5	– ” –	– ” –	88,0	0,5	0,29	0,06	Витримує

Одержані при цьому дані показують, що для очищення оливи її достатньо обробити 7 % мас. сірчаної кислоти, подаючи її двома частинами, і нейтралізовану оливу доочистити 5 % імпортного адсорбенту. Така технологічна процедура забезпечить одержання трансформаторної оливи марки Т-1500, яка відповідатиме усім пунктам стандарту. При цьому будуть утворюватись відходи адсорбенту (6 – 7 % мас.) і кислий гудрон (12 – 16 % мас.). Відпрацьований адсорбент є гідрофобним продуктом, його можна використати в будівництві. Кислий гудрон, який необхідно утилізувати, містить приблизно 40 % сульфокислот, 20 % оливи і 40 % сірчаної кислоти.

Нафтові натрієві або амонієві сульфонати проявляють поверхнево-активні властивості. Залежно від молекулярної маси нафтові сульфонати можуть виконувати функції деемульгаторів або ж емульгаторів (з утворенням міцелярних розчинів). До перших належать сульфонати, одержані з фракцій дизельного пального (180 – 350 ^{0}C). Сульфонати, які одержують з фракцій 360 – 460 ^{0}C, є емульгаторами, їх використовують для оброблення нафтових свердловин з метою збільшення нафтовидобутку. Сульфокислоти, одержані під час очищення трансформаторної оливи, за своїми молекулярними масами знаходяться на межі між цими двома групами. Одержані з них сульфонати малоефективні як деемульгатори і як емульгатори, але можуть бути використані як піноутворювачі. Для одержання сульфонатів з кислого гудрону виробництва трансформаторної оливи, до нього необхідно додати сульфокислоти вищої молекулярної маси. Такі сульфокислоти можуть бути одержані під час сірчанокислотного очищення фракцій, які википають в межах 400 – 500 ^{0}C. Частки низькомолекулярних сульфокислот в такій суміші може бути до 30 % мас.

Для перевірки цього припущення проведено сірчанокислотну очищення вакуум-дистилятних промислових фракцій, одержаних з кримської нафти: ОР-2 і ОР-3. Одержані кислі гудрони змішували з кислим гудроном від очищення трансформаторної оливи, нейтралізували концентрованим 40 %-м розчином гідроксиду натрію, відділяли сольовий розчин і одержували концентрат нафтових сульфонатів з вмістом активної речовини 20 – 30 % мас. В лабораторії ЦНДЛ (Івано-Франківськ) визначали витіснювальному здатність одержаних зразків – 55 – 65 % від залишкової нафти, тобто сульфонати відповідають вимогам.

Отже, з кримських нафт можна одержувати високоякісні трансформаторні оливи із застосуванням способів хімічного очищення, а з відходу виробництва – кислого гудрону, отримувати поверхнево-активні речовини – основу міцелярних розчинів для збільшення нафтовидобутку.

1. Прокопець М., А. Стан виробництва мастильних матеріалів в Україні // Вісн. ДУ «Львівська політехніка». – 1998. – № 342. – С. 18 – 37. 2. Скляр В.Т., Лебедев Е.В. Нефти Украины. – К., 1962. 3. Дідун Є.О., Грущак В.Т., Топільницький П.І., Максимонько Л.Л. Одержання базових олив з нафти Семенівського родовища Криму // Нафтова і газова промисловість. – 1996. – № 3. – С. 10 – 12. 4. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. – М.: Гостехиздат, 1995. – 361 с