

УДК 66.081.63

## УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕФТИ И ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

© 2024 г. А. П. Небесская<sup>1, \*</sup>, А. В. Балынин<sup>1</sup>, А. А. Юшкин<sup>1</sup>, А. В. Маркелов<sup>1, 2</sup>,  
В. В. Волков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия

\*e-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 07.10.24

После доработки 20.10.24

Принята к публикации 28.10.24

Ежедневно в мире перерабатывается около 90 миллионов баррелей сырой нефти, при этом на такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15% мирового потребления энергии. В связи с этим перед научным сообществом ставится амбициозная задача поиска альтернативных технологий фракционирования, не основанных на летучести отдельных компонентов сложных жидких смесей. Движущей силой ультрафильтрации является перепад давления на мембране, поэтому разделение проходит без фазовых переходов и с существенно меньшими энергозатратами по сравнению с дистилляцией. В последние годы существенно возрос интерес исследователей к разработке мембранных технологий для очистки и повторного использования отработанного смазочного масла. Одна из ключевых проблем мембранной фильтрации нефти и масла заключается в их высокой вязкости. В обзоре рассматриваются два подхода снижения вязкости этих систем: фильтрация при повышенной температуре и предварительное разбавление сырья с последующей фильтрацией. Анализ литературы показал, что в подавляющем числе публикаций в первом случае разделение проводится с использованием ультрафильтрационных керамических мембран, а во втором — применяются более дешевые полимерные мембраны.

**Ключевые слова:** баромембранное разделение, ультрафильтрация, керамические мембраны, полимерные мембраны, нефть, отработанное масло

**DOI:** 10.31857/S2218117224050073, **EDN:** MXNQTN

### ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающие заводы по всему миру ежедневно перерабатывают около 90 миллионов баррелей сырой нефти, при этом на такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15% мирового потребления энергии [1]. В качестве перспективной альтернативы дистилляции в последние годы исследуются мембранные технологии — микро- и ультрафильтрация — для разделения вязких жидких сред. Так как движущей силой этих процессов является перепад давления на мембране, то разделение проходит в непрерывном режиме и в относительно мягких условиях без фазовых переходов, что позволяет разделять жидкие системы с меньшими энергозатратами по сравнению с традиционной дистилляцией. Достоинствами мембранных процессов является также простота их масштабирования и легкость интегрирования в существующие и вновь создаваемые процессы.

Однако высокая вязкость нефти и нефтепродуктов является сдерживающим фактором для применения фильтрационных процессов для разделения таких сред.

Снижение вязкости исходной смеси достигается фильтрацией при повышенных температурах или предварительным разбавлением исходной смеси растворителем. Оба эти подхода изначально были успешно использованы в процессах мембранного разделения сырой нефти: фильтрация при повышенных температурах 80–190°C через керамические мембраны [2] и фильтрация нефти, разбавленной нефтью (продуктом, получаемым на первой стадии перегонки сырой нефти), через полимерные мембраны [3].

Важной задачей фильтрационной очистки сырой нефти является снижение содержания асфальтенов, которые вызывают загрязнение оборудования на производственных объектах.

Асфальтеновые отложения приводят к снижению потока по трубопроводам и способствуют сокращению срока службы катализаторов при переработке нефти в результате содержащихся в них металлов, отравляющих катализатор. Молекулярный радиус различных фракций асфальтенов может варьироваться от 2 до 15 нм [3]. К фильтрационным процессам относятся обратный осмос, нано-, ультра- и микрофильтрация (рис. 1). Как видно из рисунка, наиболее эффективным процессом для удаления асфальтенов является ультрафильтрация.

В настоящем обзоре обсуждены результаты исследований последних десятилетий в области ультрафильтрационного разделения вязких сред — сырой нефти и отработанного масла. Целью этих исследований является решение таких важных и актуальных задач, как разработка высокоэффективных мембранных технологий, позволяющих снизить энергопотребление и нагрузку на окружающую среду процессов разделения сырой нефти и отработанного масла, а также минимизировать количество вредных отходов в результате переработки отработанного масла в полезные продукты с использованием альтернативных технологий.

### УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ НЕФТИ

К весьма перспективным направлениям фильтрационного разделения вязких сред следует отнести задачи фракционирования нефти. Так, журнал “Nature” выделил семь разделительных процессов “жизненно важных” для развития химической промышленности, развитие которых принесло бы существенные глобальные выгоды [1]. Первым в данном ряду обозначен процесс разделения нефти и нефтепродуктов. Нефть и природный газ являются главными источниками получения углеводородов, которые являются основным сырьем для производства нефтепродуктов, пластмасс

и полимеров. В качестве альтернативы дистилляции могут выступать способы разделения молекул в соответствии с их химическими свойствами или размером, в частности мембранная фильтрация. Отмечается, что мембранная фильтрация может быть на порядок более энергоэффективной и экологичной, чем дистилляция или другие термические методы [1].

#### Полимерные мембраны для разделения нефти

Впервые мембранную фильтрацию в качестве метода разделения вязких продуктов нефтяной промышленности применили для деасфальтизации и деметаллизации нефти в 1980-х годах. Так, Kutowu и др. [3, 4] исследовали процесс фильтрации нефти канадской компании Mydale при температуре 60°C и трансмембранном давлении 1.5 МПа с использованием полисульфоновых мембран. Было показано, что фильтрация позволяет удалять N, S, Al, Cr, Cu, Ni, V и асфальтены из отработанного дизельного топлива, смазочного масла, сырой нефти, тяжелых масел или битума. Важно отметить, что разбавления нефти нефтью позволило снизить ее вязкость с 968 мПа с до приемлемых для фильтрации 10 мПа с.

Эта же группа канадских исследователей изучила ультрафильтрационное разделение растворов битума в легкой нефти [5]. Для этого испытания использовался битуминозный (нефтяной) песок среднего качества, добытый на месторождении компании Suncor в регионе Атабаска в Альберте (Канада). Лабораторные образцы плоских полисульфоновых мембраны были сформованы из растворов полимера в НМП с добавками поливинилпирролидона в качестве порообразователя. Для адаптации мембран к использованию в неводных средах, мембраны после отмывки в ледяной воде были последовательно выдержаны в 95% этаноле,

|                                              |                |  |              |                  |                 |  |         |  |       |  |
|----------------------------------------------|----------------|--|--------------|------------------|-----------------|--|---------|--|-------|--|
| Размер задерживаемых компонентов, нм         | 1              |  | 10           |                  | 100             |  | 1000    |  | 10000 |  |
| Молекулярная масса задерживаемых компонентов | 100 200        |  | 1.000 10.000 |                  | 20.000 100.000  |  | 500.000 |  |       |  |
| Разделительный процесс                       | Обратный осмос |  |              | Ультрафильтрация |                 |  |         |  |       |  |
|                                              | Нанофильтрация |  |              |                  | Микрофильтрация |  |         |  |       |  |

Рис. 1. Спектр фильтрационных процессов.

гексане и минеральном масле. В работе также использовались коммерческие плоские мембраны фирмы DDS (Дания) из поливинилиденфторида, полисульфона Udel и сульфонированного полисульфона с молекулярной массой отсечения 6.000. Ультрафильтрационное разделение проводилось в режиме, когда рециркуляционный поток сырья в пять–десять раз превышал потока пермеата. Образец сырья, разбавленный 37% нефти, можно было фильтровать только до степени извлечения 46%, так как при этом вязкость сырья увеличивалась с 22 до 123 мПа с и дальнейшее разделение на использованном оборудовании не представлялось возможным. Хроматографический и ЯМР-анализы показали отсутствие асфальтенов в пермеате. Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжелых металлов [6], то использование мембранной фильтрации имеет перспективы в области переработки сырой нефти.

В работе [7] была сделана попытка отделения асфальтенов из различных проб нефти с содержанием асфальтенов 0–7.6% с помощью мембран из политетрафторэтилена (Gore-Tex) с размером пор 30 нм при температуре 80°C. Было показано, что в результате фильтрации не происходит изменение концентрации асфальтенов, из чего авторы сделали вывод, что размер агрегатов асфальтенов в исследованных нефтях менее 30 нм.

С целью фракционирования различных по размерам асфальтенов, исследователями из Французского института нефти (IFPEN) были изучены мембраны из полиэфирсульфона производства NADIR (Франция) с величиной молекулярной массы отсечения (MWCO) 20 кДа [8]. Было изучено разделение асфальтенов, полученных осаждением н-гептаном из вакуумного остатка арабской тяжелой нефти (Safaniya vacuum residue). Асфальтены растворяли в толуоле, после чего фильтровали. В результате были получены две отдельные фракции асфальтенов. В другой работе этой исследовательской группы, наряду с указанной выше ультрафильтрационной мембраной, была использована нанофильтрационная мембрана Starmem 240 из полиимида с величиной отсечения MWCO 0.4 кДа [9]. При ультрафильтрации (20 кДа, 10 атм, 25°C) была получена фракция фильтрата асфальтенов, содержащая мелкие агрегаты с максимум распределения в области 1000 г/моль (по полистиролу). Наиболее крупные агрегаты находились в ретентате. При этом концентрация асфальтенов в фильтрате была существенно снижена до уровня 1.7–7.8% от исходного их содержания в сырье. При нанофильтрации (0.4 кДа, 30 атм, 25°C) фракция фильтрата асфальтенов демонстрировала узкое молекулярно-массовое распределение с максимум в области 200–400 г/моль (по полистиролу).

В работе [10] был исследован процесс ультрафильтрационного выделения асфальтенов из

нефти и растворов нефти в толуоле с использованием ПАН мембран с различным размером пор от 4.6 до 27 нм. При фильтрации разбавленных толуолом растворов нефти (1 г/л) задерживающая способность таких мембран по асфальтенам составила  $73 \pm 4\%$  и более 95%, если содержание нефти в растворе было 10 г/л или более. Показано, что после разделения растворов нефти при фильтрации толуола мембрана восстанавливала до 99% от исходной проницаемости, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению.

Аналогичные исследования были проведены с использованием модифицированных ПАН мембран. Модификация мембран заключалась в добавлении в формовочный раствор различных углеродных частиц: оксида графена, наноалмазов и частиц активированного угля, полученных методом пиролиза порошка ПАН под воздействием ИК-излучения [11]. Показано, что добавление указанных углеродных частиц незначительно снижает средний размер пор мембран с 17 до 12–15 нм, что приводит к снижению проницаемости мембран по воде со 158 до 80.9–119.9 кг/(м<sup>2</sup> ч атм). При этом добавление частиц приводило к гидрофиллизации поверхности, что способствовало увеличению потока растворов нефти в толуоле в 2–3 раза по сравнению с ПАН мембраной. В то же время, добавление оксида графена и частиц активированного угля способствовало значительному усилению необратимого засорения мембраны, в то время как добавление наноалмазов не только позволило снизить общее засорение мембраны и повысить проницаемость по разделяемой смеси с 4.93 до 8.47 кг/(м<sup>2</sup> ч атм), но и позволяет восстанавливать более 96% потока чистого толуола. Задерживающая способность мембран с добавлением наноалмазов при фильтрации растворов нефти в толуоле 10 г/л составила 85–89%.

Весьма выдающимся результатом в области создания химически и термически стойких полимерных мембран стали нанофильтрационные мембраны из политриазола [12]. Плоские мембраны из политриазола с 10 нм селективным слоем были изготовлены с использованием классического метода NIPS и термической сшивки. Эффективность мембран оценивалась с использованием разбавленной сверхлегкой нефти Arab Extra Light в качестве исходной разделяемой смеси и толуола в качестве разбавителя. Рабочие характеристики мембран исследовались в ячейке тупикового режима фильтрации при давлениях от 2 до 5 бар и температурах 30 и 65°C. Поскольку селективность мембраны можно регулировать, контролируя условия сшивки, была предложена двухэтапная схема фракционирования. На первом этапе проводилось выделение более крупных молекул, таких как асфальтены, с использованием мембраны с более рыхлой структурой тонкого слоя.

Пермеат, полученный на первом этапе, использовался в качестве фильтруемого раствора на втором этапе фильтрации через мембрану с более высокой степенью сшивки. В результате более 90% углеводородов с числом атомов углерода ниже  $C_{10}$  были сконцентрированы в пермеате на втором этапе. Кроме того, были проведены эксперименты по фильтрации нефти без разбавления при температурах 90, 120 и 150°C под давлением 15 бар. Таким образом, в этом исследовании успешно применены оба основных подхода к снижению вязкости сырой нефти, а именно разбавление толуолом и повышение температуры. В обоих случаях мембраны продемонстрировали высокую эффективность разделения, что по мнению авторов открывает возможности интегрирования мембран в гибридные процессы для энергоэффективного фракционирования сырой нефти, например, гибридный процесс дистилляция—ультрафильтрация.

#### *Керамические мембраны для разделения нефти*

Канадские исследователи изучили разделение тяжелой нефти месторождения нефтеносных песков Колд-Лейк (Cold Lake heavy oil) фильтрацией при повышенных температурах через два типа керамических мембран с близким размером пор 0,1 мкм: асимметричная одноканальная трубчатая керамическая мембрана [2] и 19-канальная монолитная керамическая мембрана [13]. Ультрафильтрационное разделение в обоих случаях исследовалось на установке периодического действия с частичной рециркуляцией ретентата.

В работе [2] эксперименты проводились при трансмембранном давлении ~600 кПа, температурах 80–160°C и скоростях поперечного потока в диапазоне 2–10 м/с. Ультрафильтрация привела к быстрому засорению мембран, что значительно снизило поток пермеата, но увеличило задержание асфальтенов. Для мембраны с размером пор 0,1 мкм, температурой ультрафильтрации 120°C и потоком 7 м/с, массовый поток пермеата снизился на порядок с начального значения 660 кг/(м<sup>2</sup> день) до 60 кг/(м<sup>2</sup> день) после 6 ч ультрафильтрационного разделения. При этом задержание асфальтенов за тот же период увеличилось с < 1% до 80%. Полученные результаты позволили авторам заключить, что вначале загрязнение мембраны происходит по механизму сужения пор, а образование гелевого слоя становится важным ближе к концу исследованного временного цикла (6 ч). Схожие результаты были получены и при ультрафильтрации через 19-канальную монолитную керамическую мембрану [13]. Показано, что первоначальное загрязнение мембран происходит по механизму сужения пор, что приводит к снижению потока пермеата и увеличению задерживания асфальтенов. В дальнейшем сопротивление

загрязненной мембраны определяется образованием гелевого слоя на стенке мембраны, и, следовательно, размер пор мембраны оказывает незначительное влияние на поток пермеата и задержание асфальтенов в широком диапазоне размеров пор (0,1–1,4 мкм). При этом сопротивление гелевого слоя возрастает с увеличением концентрации асфальтенов в ретентате. Моделирование процесса показало, что скорость адсорбции/осаждения асфальтенов в порах мембраны с использованием модели 2-го порядка описывает данные лучше, чем модель 1-го порядка [14]. При этом молекулярный радиус асфальтена, оцененный как параметр модели, находился в диапазоне 3,8–14,2 нм в зависимости от диаметра пор мембраны.

Схожий результат был получен при фильтрации иранской сырой нефти с содержанием асфальтенов 1–10% через керамические мембраны с размером пор 50 и 200 нм при температуре процесса 75–190°C [15, 16]. Задержание асфальтенов составляло 60–87%. Показано, что увеличение температуры приводит к тому, что изначально наноразмерные агрегаты асфальтенов в результате нагревания слипаются в частицы микронного размера. В процессе фильтрации, крупные частицы постепенно оседают на поверхности мембраны, что приводит к образованию гелевого слоя, который существенно снижает производительность процесса.

#### УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

В последние годы существенно возрос интерес исследователей к разработке технологий повторного использования отработанного смазочного масла. Так, Wenten и соавторы [17] на основании анализа научных публикаций за период 1997–2017 годы по тематике “waste engine oil” показали резкий рост числа публикаций, начиная с 2008 года. Не теряет важности данное направление исследований и за прошедший период (например, последние обзоры [18–28]). В 2017 году мировой рынок смазочных материалов оценивался примерно в 35,7 миллиона тонн [20]. По другим оценкам общая потребность в смазочных материалах в 2020 составляла 31 миллиона тонн, при этом мировой спрос на смазочные материалы оценивался в размере 37,4 миллиона тонн в 2023 [28]. Важно отметить, что динамика развития потребности в смазочных маслах различна в различных регионах мира. Так, с 2007 по 2017 годы спрос возрос в Азиатско-Тихоокеанском регионе с 35 до 43% мирового потребления смазочных масел, а в Северной Америке и Европе спрос наоборот снизился с 22 до 18% и с 23 до 19% [20]. Как правило, смазочное масло на 70–90% состоит из базового масла, а остальное — присадки [26].

В процессе эксплуатации смазочные масла теряют свои антифрикционные свойства, что приводит к образованию большого объема отходов. Отработанные смазочные масла считаются опасными отходами и оказывают огромное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Они содержат тяжелые металлы (например, Cr, Cd, As и Pb) и вредные химические соединения, такие как бензол, полихлорированный дифенил и полициклические ароматические углеводороды [23].

Кроме того, что отработанные смазочные материалы представляют серьезную опасность для окружающей среды, они являются ценным вторичным сырьем. В этой связи, отработанные масла должны быть собраны и переработаны в полезные продукты. За последние десятилетия было разработано множество способов переработки отработанных масел. Наиболее известными традиционными способами являются: (i) кислотнo-глинистая обработка, (ii) вакуумная дистилляция, (iii) гидроочистка, (iv) экстракция–флокуляция с процессом адсорбции [26, 28]. Тем не менее приблизительно только 35% собранного отработанного масла перерабатывается в базовое масло; остальные 65% сжигаются в качестве замены угля (10%), используются в качестве мазута (45%) и других неизвестных продуктов (10%) [29]. В то же время, традиционные технологии переработки отработанных смазочных масел и их модернизированные варианты являются относительно дорогостоящими из-за высокого энергопотребления и вторичного загрязнения окружающей среды [17]. В качестве одного из альтернативных подходов исследуются перспективы использования мембранных технологий для микро- и ультрафильтрации отработанных масел [17–19].

#### *Керамические мембраны для очистки масла*

Для фильтрации отработанного масла при повышенных температурах чаще всего используют керамические мембраны. Так, в работе [30] изучалась регенерация отработанных трансформаторных и моторных масел на промышленных установках с помощью лабораторных образцов керамических мембран при рабочем давлении 0.4–0.6 МПа и температуре 50–80°C. В процессе эксплуатации поры мембраны существенно засорялись (забивались) компонентами фильтруемого масла. Это приводило к существенному снижению проницаемости в первые 3–4 часа работы при одновременном повышении селективности (степени регенерации). Проблему засорения удалось решить применением циклической регенерации мембран продувкой сжатым воздухом под давлением 0.6 МПа. При этом достигалось восстановление целевых характеристик мембран на уровне 85–90% после каждого цикла регенерации [30].

Обработка отработанного масла в режиме проточной фильтрации с использованием микрофильтрационных керамических мембран была изучена в работе [31]. Модуль на основе керамических трубчатых мембран был предоставлен компанией Tami Deutschland GmbH. Содержание золы в пермеате после его сжигания снизилось по меньшей мере на 65% по сравнению с исходным маслом. Прямая и обратная промывка мембран позволила частично восстанавливать фактор обогащения до 80% от первоначального значения.

Уникальное сочетание свойств керамических мембран – термическая стойкость и механическая прочность – успешно были реализованы с использованием сверхкритического CO<sub>2</sub> в качестве разбавителя для снижения вязкости отработанного масла и, как результат, увеличения потока через мембрану [32–35]. Была изучена регенерация отработанных масел и некоторых других высоковязких жидкостей методом проточной ультрафильтрации, усиленной добавлением сверхкритического CO<sub>2</sub>. Было показано, что чем выше давление CO<sub>2</sub>, тем ниже вязкость, а чем ниже температура, тем выше эффект снижения вязкости. Экспериментальная установка позволяла проводить исследования при давлениях и температурах до 200 бар и 150°C, поэтому выбор именно керамических мембран позволил работать в таких жестких условиях без разрушения мембран. Достижимое снижение вязкости позволяло в четыре раза увеличить эффективный поток пермеата. При этом задерживающая способность по металлам превышала 95% [34].

Лимитирующим фактором при ультрафильтрации вязких растворов, в том числе и отработанных масел, является образование слоя геля и осадка на поверхности мембраны. В работах [36, 37] представлены результаты исследования по моделированию данных процессов, раскрыты проблемы решения уравнений математических моделей и способов их преодоления путем использования принципов квазистационарности в пределах фиксированных отрезков времени и продольной координаты (метод микропроцессов). На основе разработанных моделей предложены методики по определению наиболее эффективных технологических режимов разделения подобных растворов.

В работе [38] исследован гибридный процесс коагуляции–ультрафильтрации отработанных моторных масел на трубчатых керамических мембранах. Отмечается, что коагуляция за счет агрегации частиц и органических веществ способствует образованию более пористого слоя осадка, что уменьшает закупорку пор и повышает эффективность фильтрации. Процесс фильтрации проводился в мембранном модуле, который состоит из одного трубчатого керамического элемента с размером пор 0.1–0.01 мкм. Трансмембранное давление поддерживали на уровне 0.1–0.5 МПа.

Эффективность гибридного процесса подтверждается составом и свойствами регенерированного масла: содержание металлов, снизилось в 2–5 раз, в составе практически отсутствуют асфальтеномолые продукты старения, а также снизилась вязкость и базовое число, указывающее на отделение отработанных вязких присадок от масла.

#### *Полимерные мембраны для очистки масла*

Использование полимерных мембран, особенно высокотемпературных полимерных мембран, имеет много существенных преимуществ по сравнению с дорогостоящими керамическими мембранами. В этой связи, ряд плоских и полуволнообразных мембран, полученных на основе традиционных полимерных мембранных материалов, а именно полифениленсульфон (ПФС) [39], поливинилиденфторид (ПВДФ) [39, 40], полиакрилонитрил (ПАН) [39], полиимид (ПИ) [41], полипропилен (ПП) [42, 43], политетрафторэтилен (ПТФЭ) [44] были исследованы для переработки отработанного масла.

Так, в работе [39] три типа полуволнообразных мембран, а именно ПФС мембрана с размером пор 0.1 мкм, ПВДФ с размером пор 0.1 мкм и ПАН с величиной молекулярного веса отсечения (Molecular weight cut-off – MWCO) 50 кДа, использовались для разделения отработанного смазочного масла. Фильтрацию проводили при температуре 40°C и давлении 0.1 МПа. Как и следовало ожидать, ультрафильтрационная мембрана ПАН демонстрировала более высокую степень очистки, чем микрофильтрационные мембраны ПФС и ПВДФ. Задерживающая способность мембраны ПАН составляла 99.6%. Анализ состава ретентата показал, что в основном задерживались ароматические соединения, являющиеся продуктами окисления и деградации, а также частицы металлов, сажа и т. д.

Близкие значения производительности были получены в работе [43] при фильтрации отработанного моторного масла на полуволнообразных ультрафильтрационных мембранах из ПП с размером пор 0.05 мкм. Полученные потоки пермеата для ПП-мембраны при рабочем давлении 1 бар и 50°C были соизмеримы с данными для ультрафильтрационной мембраны ПАН [39]. Анализ качества отработанного масла показывает, что полуволнообразная ПП мембрана способна эффективно удалять загрязнения из отработанного моторного масла.

В литературе имеются также публикации по разработке термически стойких полимерных мембран для регенерации отработанного масла при повышенных температурах. Так, в работе [44] были разработаны армированные полуволнообразные композитные мембраны ПТФЭ/графен, обладающие высокой термостойкостью. Сначала графен был нанесен на трубчатую оплетку из стекловолокна

диаметром 2.5 мм (согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)). После этого плоские мембраны из ПТФЭ, растянутые в двухосном направлении, были прижаты к поверхности армированной мембраны из графена с получением полуволнообразной мембраны ПТФЭ/графен. Фильтрационные эксперименты проводились при температурах 60, 90, 120 и 150°C и в качестве сырья использовались смазочные материалы с добавлением частиц активированного угля для оценки разделительных характеристик мембран. Проницаемость мембран вначале существенно снижалась и затем стабилизировалась приблизительно через 12 часов фильтрационного эксперимента. При этом задерживание частиц активированного угля мембранами было стабильным и превышало 99%.

В работе [40] были исследованы композиционные плоские ультрафильтрационные мембраны из ПВДФ с добавками измельченных крупных частиц стекловолокна. Плоские мембраны из ПВДФ и ПВДФ-стекловолоконного композита были изготовлены методом инверсии фаз, индуцированного жидким осадителем (non-solvent induced phase separation – NIPS). Фильтрацию отработанного моторного масла проводили на установке проточного типа при давлении 4 бар и температуре 80°C в течение 60 минут. Задерживание металлов в композитной мембране было примерно таким же, как и в мембране ПВДФ. Кроме того, сравнение физико-химических свойств отработанного и отфильтрованного масла показало высокую степень регенерации для обеих мембран, однако индекс вязкости и температура вспышки оказались выше при использовании композитной ПВДФ-стекловолоконной мембраны.

В 2016 году компания New Logic Research Inc. опубликовала экономическую оценку эффективности процесса регенерации отработанного масла на примере разделительной системы V-SEP (Vibratory Shear Enhanced Process) на основе полимерной мембраны и показала, что данное производство является многообещающим и прибыльным [45]. На заводе используется один микрофильтрационный высокотемпературный модуль площадью 100 м<sup>2</sup>, который способен перерабатывать более 20 000 галлонов отработанных смазочных масел всего за 1.75 дня. По качеству получаемый на заводе пермеат сопоставим с дизельным топливом морского класса или бункерным топливом. Однако остаются нерешенными вопросы недолговечности использования полимерных мембран и разработки эффективных способов их регенерации.

Важным фактором проницаемости и селективности процесса ультрафильтрации является свойство материала мембраны и его взаимодействие с разделяемым раствором. В работе [46] проведены исследования по разделению отработанных моторных минеральных масел на полимерных мембранах

из полиэфирсульфона, поливинилхлорида, полисульфонамида, полисульфона, фторопласта и керамических мембранах на основе  $Al_2O_3$ . Отработанные масла марки М8 содержали асфальтено-смолистые примеси и продукты износа. Показано, что при одинаковом среднем размере пор всех мембран 0.03 мкм удельная производительность была различна и процесс запорупоривания пор протекал неодинаково. Наиболее эффективными оказались мембраны из фторопласта и керамики. Авторами сделан вывод о том, что изменение механизма загрязнения мембран связано с равномерностью распределения пор по размерам.

В работе [47] проводились исследования по оценке эффективности отечественных полимерных мембран “Владипор” для регенерации отработанных моторных масел после предварительной очистки от механических примесей на автотранспортных предприятиях. Была показана возможность применения полимерных мембран, имеющих наибольшую производительность и высокую степень селективности по отношению к органическим соединениям, коллоидным суспензиям примесей отработанного моторного масла. При этом самыми оптимальными параметрами обладали трубчатые мембраны БТУ-0,5/2 марок А-1, Ф-1, ПСА-1.

В работе [48] было исследовано разделение отработанного моторного масла с помощью ультрафильтрационных мембран, из сополимера поли(акрилонитрил-со-метилакрилата). Для фильтрации были использованы мембраны с размером пор 23 нм. В работе отработанное моторное масло разбавляли толуолом, а фильтрацию проводили в тупиковом режиме. В процессе фильтрации проницаемость мембраны снизилась с исходного значения 2.9 л/(м<sup>2</sup> ч атм), а затем стабилизировалась на уровне 0.75 л/(м<sup>2</sup> ч атм). Показано, что при промывке толуолом мембрана восстанавливала 79% исходной проницаемости, что свидетельствует о весьма привлекательной стойкости мембраны к необратимому загрязнению компонентами моторного масла. Анализ образцов до и после фильтрации показал, что при прохождении через мембрану из масла удалялись основные загрязняющие вещества включая продукты полимеризации и металлы (задерживание – 96.3%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ежедневно в мире перерабатывается около 90 миллионов баррелей сырой нефти, а мировой спрос на смазочные материалы оценивается в размере 37.4 млн тонн. В процессе эксплуатации смазочные масла теряют свои антифрикционные свойства, что приводит к образованию 2.7 млн тонн в год отработанного масла, которое относится к категории опасных отходов ввиду

негативного воздействия на здоровье человека и окружающую среду. В то же время, отработанные масла являются ценным вторичным сырьем и должны быть собраны и утилизированы. Однако только 35% собранного отработанного масла перерабатывается в базовое масло; остальные 65% сжигаются в качестве замены угля (10%), используются в качестве мазута (45%) и других неизвестных продуктов (10%). Перед научным сообществом стоит амбициозная задача разработки энергосберегающих мембранных технологий фракционирования сырой нефти и переработки отработанных смазочных масел. В большинстве исследований для этих целей используется ультрафильтрация, где разделение осуществляется без фазовых переходов и с меньшими энергозатратами по сравнению, например, с дистилляцией. Проблема высокой вязкости нефти и масел решается двумя путями: повышение температуры фильтрации и предварительное разбавление сырья. В первом случае используются керамические мембраны, а во втором – более дешевые полимерные мембраны. В качестве разбавителей исследуются нефть, толуол и сверхкритический  $CO_2$ . В отличие от нефти и толуола, в случае сверхкритического  $CO_2$  ультрафильтрационные эксперименты проводились при высоких давлениях до 200 атм и температурах до 150°C, что потребовало использование не полимерных, а керамических мембран.

К сожалению, ультрафильтрация приводила к быстрому засорению как керамических, так и полимерных мембран, что значительно снижало поток фильтрата (пермеата), но увеличивало задерживание, например, асфальтенов. В ряде работ показано, что вначале засорение мембраны происходит по механизму сужения пор, а образование гелевого слоя становится важным ближе к концу фильтрационного эксперимента. В дальнейшем сопротивление загрязненной мембраны определяется образованием гелевого слоя на стенке мембраны, и, следовательно, размер пор мембраны оказывает незначительное влияние на поток пермеата и задерживание асфальтенов. При этом сопротивление гелевого слоя возрастает с увеличением концентрации асфальтенов в ретентате. Таким образом, лимитирующим фактором при ультрафильтрации вязких растворов – нефти и отработанного масла – является образование слоя геля и осадка на поверхности мембраны (эффект гелиевой поляризации). Проблему засорения удавалось решить применением циклической регенерации мембран продувкой сжатым воздухом или прямой и обратной промывкой мембран. Например, после разделения растворов нефти через плоскую ультрафильтрационную мембрану из полиакрилонитрила прямая промывка мембраны толуолом позволила восстановить до 99% ее исходной проницаемости. Тем не менее перспективы использования

ультрафильтрации для фракционирования растворов сырой нефти в толуоле продемонстрированы на примере полимерных мембран из политриазола с различной степенью сшивки (Science 2022). По мнению авторов, интегрирование мембран в гибридную схему дистилляция–ультрафильтрация для фракционирования сырой нефти может рассматриваться, как возможная перспектива снижения энергозатрат нефтепереработки.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 24-63-00026.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sholl D.S., Lively R.P. // *Nature*. 2016. V. 532. N 7600. P. 435–437.
2. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J. // *Fuel*. 1997. V. 76. N 9. P. 821–828.
3. Kutowy O., Guerin P., Tweddle T., Woods J. // *Proc. 35th Can. Chem. Eng. Conf.* 1985. V. 1. – P. 241.
4. Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D. // *Patent* № US4814088A United States.
5. Sparks B., Hazlett J., Kutowy O., Tweddle T. // *American Institute of Chemical Engineers*. 1990. V. 36. N 8.
6. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. N 12. P. 1634–1648.
7. Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C.,
8. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P. // *Fuel Processing Technology*. 2014. V. 119. P. 185–189.
9. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. // *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*. 2008. V. 63. N 1. P. 139.
10. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. // *Мембраны И Мембранные Технологии*. 2023. Т. 13. N 6. С. 521–534.
11. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева (Антошкина) А.Ю. // *Мембраны И Мембранные Технологии*. 2023. Т. 13. N 4. С. 331–344.
12. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. // *Science*. 2022. V. 376. N 6597. P. 1105–1110.
13. Lai W.-C., Smith K.J. // *Fuel*. 2001. V. 80. N 8. P. 1121–1130.
14. Duong A., Smith K.J. // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1997. V. 75. N 6. P. 1122–1129.
15. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012. V. 82–83. P. 44–49.
16. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. N 1. P. 300–306.
17. Widodo S., Ariono D., Khoiruddin K., Hakim A.N., Wenten I.G. // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2018. V. 37. N 6. P. 1867–1881.
18. Boadu K.O., Joel O.F., Essumang D.K., Evbuomwan B.O. // *Chemical Science International Journal*. 2019. V. 26. N 4. P. 1–11.
19. Ratiu S.A., Mihon N.L., Armioni M.D. // *Romanian Journal of Automotive Engineering*. 2020. V. 26. N 2.
20. Pinheiro C.T., Quina M.J., Gando-Ferreira L.M. // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021. V. 51. N 18. P. 2015–2050.
21. Anisuzzaman S.M., Jumaidi M.H., Nasir N.N.M. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. V. 1195. No. 1. P. 012031.
22. Islam M.S., Sanzida N., Rahman M.M., Alam M.D. // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2021. V. 4. P. 100159.
23. Sánchez-Alvarracín C., Criollo-Bravo J., Albuja-Arias D., García-Ávila F., Pelaez-Samaniego M.R. // *Recycling*. 2021. V. 6. N 1. P. 10.
24. Wang Y., Yang Q., Ke L., Peng Y., Liu Y., Wu Q., Tian X., Dai L., Ruan R., Jiang L. // *Fuel*. 2021. V. 283. P. 119170.
25. Ratiu S.A., Tirian G.O., Mihon N.L., Armioni M.D. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2022. V. 1220. N 1. P. 012034.
26. Mandloi H., Thakur L.S. // *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*. 2023. V. 11. N 6. P. 4368–4371.
27. Nissar A., Hanief M., Mir F.Q. // *International Journal of Energy and Water Resources*. 2023. V. 7. N 3. P. 453–464.
28. Sarkar S., Datta D., Deepak K.S., Mondal B.K., Das B. // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023. V. 25. N 4. P. 1935–1965.
29. Kupareva A., Mäki-Arvela P., Murzin D.Y. // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2013. V. 88. N 10. P. 1780–1793.
30. Mynin V.N., Smirnova E.B., Katsereva O.V., Komyagin E.A., Terpugov G.V., Smirnov V.N. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2004. V. 40. N 5. P. 345–350.

31. *Psoch C., Wendler B., Goers B., Wozny G., Ruschel B.* // *Journal of Membrane Science*. 2004. V. 245. N 1. P. 113–121.
32. *Gourgouillon D., Schrive L., Sarrade S.* // *Environmental Science & Technology*. 2000. V. 34. N 16. P. 3469–3473.
33. *Gourgouillon D., Schrive L., Sarrade S., Rios G.M.* // *Separation Science and Technology*. 2000. V. 35. N 13. P. 2045–2061.
34. *Sarrade S., Schrive L., Gourgouillon D., Rios G.M.* // *Application to used oil regeneration. Separation and Purification Technology*. 2001. V. 25. N 1. P. 315–321.
35. *Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M.* // *Desalination*. 2002. V. 144. N 1. P. 173–178.
36. *Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* // *Мембраны И Мембранные Технологии*. 2020. Т. 10. N 3. С. 177–189.
37. *Федосов С., Осадчий Ю., Маркелов А., Соколов А.* // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. N 6. С. 435–446.
38. *Fedosov S.V., Markelov A.V., Sokolov A.V., Osadchy Yu.P.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. V. 4. N 5. P. 297–305.
39. *Cao Y., Yan F., Li J., Liang X., He B.* // *Desalination and Water Treatment*. 2009. V. 11. N 1–3. P. 73–80.
40. *Rouzegari F., Sargolzaei J., Ramezani N.* // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. V. 0. N 0. P. 1–16.
41. *White L.S., Nitsch A.R.* // *Journal of Membrane Science*. 2000. V. 179. N 1. P. 267–274.
42. *Ariono D., Widodo S., Khoiruddin K., Wardani A.K., Wenten I.G.* // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. V. 395. N 1. P. 012018.
43. *Widodo S., Khoiruddin K., Ariono D., Subagjo S., Wenten I.G.* // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8. N 3. P. 103789.
44. *Zhu H., Chen K., Sun G., Zhao W., Jiang Q., Xiao C.* // *Journal of Water Process Engineering*. 2023. V. 55. P. 104163.
45. *New Logic Research – Innovative separation solutions since 1987.* – URL: <https://www.vsep.com/> (дата обращения: 04.10.2024).
46. *Федосов С.В., Блиничев В.Н., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. N 8. С. 79–82.
47. *Морозов И.В., Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В.* // *Аграрный вестник Верхневолжья*. 2014. N 3 (8). С. 25.
48. *Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A.* // *Polymers*. 2024. №16. P. 2910.

## Ultrafiltration Separation of Crude Oil and Waste Oil

A. P. Nebesskaya<sup>1,\*</sup>, A. V. Balynin<sup>1</sup>, A. A. Yushkin<sup>1</sup>, A. V. Markelov<sup>1,2</sup>, V. V. Volkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Yaroslavl State Technical University (YSTU), 150023, Yaroslavl, Russia*

\*e-mail: [nebesskaya@ips.ac.ru](mailto:nebesskaya@ips.ac.ru)

Approximately 90 million barrels of crude oil are processed daily worldwide, with separation processes such as distillation accounting for 10–15% of global energy consumption. In this regard, the scientific community is faced with the ambitious task of finding alternative fractionation technologies that are not based on the volatility of individual components of complex liquid mixtures. The driving force of ultrafiltration is the pressure differential across the membrane, enabling separation without phase transitions and with significantly lower energy consumption compared to distillation. In recent years, there has been a growing interest in the development of membrane technologies for the purification and reuse of used lubricating oil. One of the key challenges in membrane filtration of oil and lubricants is their high viscosity. This review examines two approaches to reducing the viscosity of such systems: filtration at elevated temperatures and pre-dilution of the feedstock followed by filtration. A literature analysis revealed that in most cases, ultrafiltration with ceramic membranes is employed in the former approach, while the latter uses more cost-effective polymer membranes. Special attention in the review is given to the issues of membrane fouling and regeneration.

**Key words:** baromembrane separation, ultrafiltration, ceramic membranes, polymer membranes, crude oil, waste oil