

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Львівська політехніка»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Корчак Богдан Орестович**

УДК 665.6; 665.664

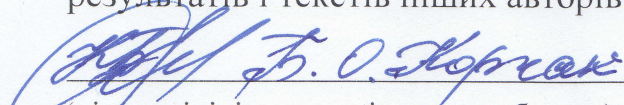
**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Регенерація відпрацьованих мінеральних моторних оливо  
05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів**

**Подається на здобуття наукового ступеня**

**кандидата технічних наук**

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

**Гринишин Олег Богданович**

доктор технічних наук, професор


*Ідентичність всіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ:**

Учений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.07



  
/Б.О. Дзіняк/

Львів - 2018

## АНОТАЦІЯ

*Корчак Б.О.* Регенерація відпрацьованих мінеральних моторних олив. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено актуальній проблемі – регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив (ВММО), одержаних після експлуатації в бензинових та дизельних двигунах внутрішнього згоряння. Після проведених процесів регенерації відновлена мінеральна моторна олива може слугувати базовою оливою та використовуватись для виробництва товарних олив. Регенерація відпрацьованих олив є особливо актуальною для України, оскільки переважна більшість товарних олив імпортується в Україну з-за кордону, а після експлуатації утилізується нерационально.

Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технології регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив, що дасть змогу повторного їхнього використання у виробництві товарних олив. Під час роботи виконано такі завдання:

- вивчено основні закономірності зміни фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей, а також хімічного складу мінеральних моторних олив (ММО) внаслідок їхньої експлуатації в ДВЗ;
- проведено функціонально-вартісний аналіз відомих методів регенерації відпрацьованих олив;
- вивчено вплив основних закономірностей процесу вакуумної перегонки на експлуатаційні властивості регенерованих олив;
- встановлено можливість використання кристалічного карбаміду для процесу очищення ВММО від кисневмісних продуктів старіння;

- вивчено основні закономірності та встановлено оптимальні параметри процесу термоокиснювальної регенерації ВММО, проведений аналіз одержаних продуктів регенерації;
- розроблено основи технології комплексного методу регенерації ВММО;
- проведено необхідні випробування для підтвердження достовірності одержаних практичних результатів.

У першому розділі розглянуто загальні дані щодо накопичення і використання відпрацьованих олив. Наведено кількісну інформацію про утворення відпрацьованих олив в Україні та світі, а також висвітлено різноманітні шляхи їх утилізації. Відпрацьовані мінеральні моторні оливи – надзвичайно токсичні продукти, в них низький ступінь біорозкладу, їх кількість у світі щорічно зростає. Саме тому найефективніший метод їх утилізації є регенерація. Правильно підібраний метод регенерації відпрацьованих олив дає змогу одержувати регеновані оливи, вартість яких на 40-70 % дешевше вартості товарних олив. Наведено узагальнену класифікацію методів регенерації відпрацьованих олив, за якою вони поділяються на фізичні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані. Проведено аналіз різноманітних технологій регенерації відпрацьованих олив. Встановлено, що більшість з відомих технологій не можуть використовуватись як самостійний процес, оскільки потребують залучення додаткових стадій доочищення регенованих олив. Водночас, поєднання декількох технологій регенерації в один комплексний процес дасть змогу одержувати високоякісні регеновані оливи з низьким виходом побічних продуктів регенерації.

У другому розділі наведено загальну характеристику свіжих і відпрацьованих олив та речовин, які використовувались у дослідженнях. Описано методики проведення аналізів та експериментів.

У третьому розділі детально вивчено закономірності процесів старіння ММО, в результаті їх експлуатації в ДВЗ. Встановлено зміну фізико-хімічних, експлуатаційних властивостей вихідних та відпрацьованих олив; встановлено зміну групового вуглеводневого складу ММО до та після експлуатації в ДВЗ.

Проведено диференційно-термічний аналіз ВММО з метою визначення їхньої термічної стійкості. Рентгенофлуоресцентним та ІЧ-спектральним аналізами встановлено зміни неорганічної та органічної частин ВММО, відповідно. На підставі одержаних результатів запропоновано механізм перетворення компонентів мінеральних моторних олив після їхньої експлуатації в двигунах внутрішнього згорання. Згідно з запропонованим механізмом розроблено блок-схему перетворень компонентів олив в процесі їхньої експлуатації. Одержані результати дають вичерпну інформацію щодо зміни якісного та кількісного складу ВММО, що своєю чергою, слугує вихідною інформацією для підбору оптимальної технології процесу їхньої регенерації.

У четвертому розділі дисертаційної роботи за допомогою незалежних експертів проведено функціонально-вартісний аналіз відомих методів регенерації ВММО, згідно з яким перевагу надали процесу вакуумної перегонки ВММО. Вивчено основні закономірності процесу вакуумної перегонки ВММО. Одержана в результаті цього процесу оливна фракція характеризується незначним зростанням ІВ, зниженням кислотного числа, зменшенням вмісту механічних домішок, коксивності, відсутністю вмісту води. Одержана оливна фракція складається переважно з парафіно-нафтоєвих вуглеводнів та невеликої кількості моно- та біциклічної ароматики. Вона також характеризується відсутністю асфальто-смолистих речовин. Рентгенофлуоресцентним аналізом встановлено зміну елементного складу в оливній фракції після вакуумної перегонки. ІЧ-спектральним аналізом підтверджено зменшення кількості сполук кислотного характеру в одержаній оливній фракції, що узгоджується з відповідними значеннями кислотних чисел. Натомість, одержана оливна фракція потребує залучення додаткових методів доочищення для повнішого видалення кисневмісних продуктів старіння ВММО, що свідчить про те, що метод вакуумної перегонки не можна використовувати як окремий процес. Також варто зазначити, що продукти розкладу присадок спричиняють спінювання ВММО, що погано впливає на чіткість їхнього розділення.

Розроблено метод очищення відпрацьованих мінеральних моторних оливо за присутності кристалічного карбаміду. Встановлено оптимальні умови проведення процесу, а саме: тривалість процесу – 80 хв; температура процесу – 140°C; кількість карбаміду – 5 % мас. на відпрацьовану оливу. Застосування кристалічного карбаміду для очищення відпрацьованих оливо дає змогу видалити з них кисневмісні продукти старіння, зменшити вміст механічних домішок та незначно покращити в'язкісно-температурні властивості. Ці результати підтверджуються проведеними рентгенофлуоресцентними та ІЧ-спектральними дослідженнями. Повного відновлення експлуатаційних властивостей регенованих оливо досягти не вдалося, натомість цей спосіб може слугувати окремою стадією комплексного процесу регенерації відпрацьованих мінеральних моторних оливо.

Встановлено принципову можливість використання методу термоокиснення для регенерації відпрацьованих мінеральних моторних оливо. Вивчено вплив чинників процесу та встановлено оптимальні умови проведення процесу, а саме: температура – 200°C; тривалість – 2,0 год; тиск – 2 МПа.

Термоокиснювальною регенерацією відпрацьованих оливо одержано цільовий продукт – регеновану оливу, яка за своїми фізико-хімічними експлуатаційними властивостями наближається до товарних оливо. Встановлено, що в результаті процесу термоокиснювальної регенерації покращуються в'язкісно-температурні властивості, зменшується кислотне число, вміст води та механічних домішок, зольність і коксивність регенованих оливо. Рідинно-адсорбційною хроматографією встановлено зміну групового вуглеводневого складу одержаних продуктів процесу. За допомогою рентгенофлуоресцентного та ІЧ-спектрального аналізу встановлено зміну складу відповідно неорганічної та органічної частин регенованих оливо. Встановлено, що метод термоокиснювальної регенерації не можна використовувати як самостійний процес.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений розробленню основ технології регенерації ВММО. Розроблено поточну схему комплексного методу

регенерації ВММО, який послідовно включає термоокиснювальну регенерацію, вакуумну перегонку і регенерацію карбамідом. На підставі запропонованої поточної схеми розроблено технологічну схему установки регенерації ВММО і технологічну карту процесу; розраховано матеріальний баланс процесу, а також собівартість отриманої регенованої оливи. За запропованою технологією здійснено регенерацію ВММО марок М-10ДМ і NORMAL15W40 та підтверджено ефективність і дієвість цієї технології.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» для підготовки студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни «Спецкурс з наукових досліджень спеціальності ХТПВ», що підтверджено актом впровадження.

Запропоновані методи регенерації ВММО пройшли лабораторну перевірку на промислових підприємствах ТОВ «КСМ Протек» та ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», що підтверджено актами.

*Ключові слова:* відпрацьована олива, регенерація відпрацьованих олив, старіння олив, груповий вуглеводневий склад, рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ-спектральний аналіз, регенована олива, термічна стійкість, карбамід, вакуумне розділення, термоокиснювальна регенерація.

#### **Список публікацій здобувача:**

1. Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих моторних олив у присутності карбаміду / Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2015. – № 812. – С.158-162.

*Особистий внесок здобувача: проведено процес регенерації відпрацьованих олив у присутності карбаміду.*

2. Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих нафтових олив термоокисним методом / Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. // Нафтогазова галузь України. – 2016. – № 2(20). – С. 32-34.

*Особистий внесок здобувача: проведено процес регенерації відпрацьованих олив, встановлено оптимальні умови процесу.*

3. Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості моторних олив для бензинових та дизельних двигунів / Корчак Б.О., Кочубей В.В., Червінський Т.І., Гринишин О.Б. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2017. – № 868. – С.133-140.

*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні зміни експлуатаційних властивостей, групового вуглеводневого складу та термічної стабільності вихідних і відпрацьованих мінеральних моторних олив.*

4. Корчак Б.О. Зміна складу та властивостей мінеральної моторної оливи після її експлуатації / Корчак Б.О., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – т. 27. – № 6. – С.93-97. (***Index Copernicus***)

*Особистий внесок здобувача: досліджено процес зміни складу та властивостей оливи після її експлуатації в бензиновому двигуні.*

5. Oleg Hrynyshyn. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine / Oleg Hrynyshyn, Bogdan Korchak, Taras Chervinskyu, Viktoria Kochubei // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 387-391. (***Scopus***)

*Особистий внесок здобувача: досліджено процес зміни складу та властивостей оливи після її експлуатації в дизельному двигуні.*

6. Bohdan Korchak. Application of vacuum distillation for the used mineral oils recycling / Bohdan Korchak, Oleh Hrynyshyn, Taras Chervinskyu, Igor Polyuzhin // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12. – № 3. – P. 365-371. (***Scopus***)

*Особистий внесок здобувача: досліджено зміну складу і властивостей фракцій виділених з відпрацьованих олив в результаті їх вакуумного розділення. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.*

7. Пат. 126006 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2018.01). Спосіб очищення відпрацьованих моторних олив. / Червінський Т.І., Корчак Б.О.,

Гринишин О.Б.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». - №u201801676; заявл. 19.02.2018; опубл. 25.05.2018. Бюл. №10.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з очищенням відпрацьованих олив карбамідом. Визначено вплив кількості карбаміду на основні експлуатаційні властивості очищеної оливи.*

8. Корчак Б. Вивчення змін експлуатаційних властивостей мінеральних моторних олив у процесі їх експлуатації / Корчак Б., Червінський Т., Мороз М. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Збірник тез доповідей. – Львів, 16-21 травня 2016. – С. 97.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

9. В. Korchak. The new way of wasted oils regeneration / В. Korchak, T.Chervinskiy, O.Hrynyshyn // 6<sup>th</sup> International youth science forum «Litteris et artibus», November 24-26, 2016. – Lviv. – 2016. – P.430-433.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

10. Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості мінеральних моторних олив / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // XI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 20 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Київ. – 2017. – С.18.

*Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для проведення досліджень, обробка результатів і формулювання висновків.*

11. Корчак Б.О. Застосування спектральних методів аналізу для визначення якості моторних олив / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії», 20-22 квітня 2017 р.: матеріали конференції. – Миколаїв. – 2017. – С. 73-75.



*Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для проведення досліджень і обробка результатів.*

12. Корчак Б.О. Вивчення складу відпрацьованих моторних олів після вакуумної перегонки / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Дніпро. – 2017. – С.38.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

13. Корчак Б.О. Зміна складу та властивостей мінеральних моторних олів після їх використання / Корчак Б.О., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів», 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К.: «Видавництво «Центр учбової літератури». – 2017. – С. 39-45.

*Особистий внесок здобувача: досліджено процеси зміни складу та властивостей оливи після її експлуатації. Підготовка та направлення матеріалів до друку.*

14. Корчак Б.О. Вивчення складу відпрацьованих мінеральних моторних олів спектральними методами аналізу / Корчак Б.О., Червінський Т.І., Гринишин О.Б. // Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія». 26-30 червня 2017 р.: збірник тез доповідей. – Львів. – 2017. – С. 369-370.

*Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для проведення досліджень і обробка результатів.*

15. В. Korchak. Changes in the thermal stability of mineral motor oils after its using in diesel engine / В.Korchak, V.Kochubei, T.Chervinskiy, O.Hrynyshyn // 7th International youth science forum «Litteris et artibus», November 23-25, 2017. – Lviv. – 2017. – P.36-38.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, обробка результатів та формування матеріалу.*

16. Корчак Б.О. Фізико-хімічна регенерація відпрацьованих нафтових олив у присутності оксиданту / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // XII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, присвячена пам'яті проф. Я.І.Мовчана «Екологічна безпека держави», 19 квітня 2018 р.: тези доповідей. – Київ. – 2018. – С.67.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з визначенням оптимальних чинників проведення процесу та обробка результатів.*

17. Корчак Б.О. Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив карбамідом / Корчак Б.О., Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Когут О.В. // I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, 19-20 квітня 2018 р.: матеріали конференції. – Харків. – 2018. – С.38.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з очищенням відпрацьованих олив карбамідом.*

18. Корчак Б. Регенерація відпрацьованих нафтових олив: актуальність, проблеми та шляхи їх вирішення / Корчак Б., Гринишин О., Червінський Т. // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 14-18 травня 2018 р.: матеріали конференції. – Львів. – 2018. – С.133-137.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, обробка результатів та формування матеріалу.*

## SUMMARY

*Korchak B.O. Regeneration of waste mineral motor oils. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.*

The thesis for a scientific degree of doctor of philosophy in technical sciences in speciality 05.17.07 – chemical technology of fuel and lubricants materials. – Lviv

Polytechnic National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to the actual problem – regeneration of waste mineral motor oils, obtained after operation in gasoline and diesel engines of internal combustion. As a result of the regeneration processes, regenerated mineral motor oil was obtained, which would serve as a component of base oils and would be used for the production of commercial oils. WMO regeneration is especially relevant for Ukraine, since the vast majority of commercial oils are imported into Ukraine from abroad, and after utilization it is utilized irrationally.

The purpose of the dissertation was to develop the basics of the technology of regeneration of waste mineral motor oils, which will allow them to be reused in the production of commercial oils. During the work the following tasks were performed:

- the main regularities of changes in the physico-chemical, operational properties and chemical composition of MMO as a result of their operation in the ICE were studied;
- functional-cost analysis of known methods of regeneration of waste oils;
- the basic laws of the process of vacuum distillation on the operational properties of regenerated oils are studied;
- the possibility of using crystalline urea in the process of clearing WMMO from oxygen-containing products of aging;
- the main regularities were studied and the optimal parameters of the thermo-oxidation regeneration process of WMO were determined; an analysis of the recovered products was performed;
- the basics of the technology of the complex method of regeneration of WMO are developed;
- necessary tests have been carried out to confirm the reliability of the results obtained during the implementation of the project.

In the first chapter deals with general data on the accumulation and use of waste oils. The information on the number of waste oils produced in Ukraine and in the world is presented, as well as various ways of their utilization are highlighted.

The spent mineral engine oils are extremely toxic products, they have a low degree of biodegradation, and their number in the world grows annually. That is why the most effective method of their utilization is regeneration. Properly selected method of regeneration of waste oils allows to receive regenerated oils, the cost of which is 40-70% cheaper than the cost of commercial oils. The generalized classification of the methods of regeneration of waste oils is given, according to which they are divided into physical, chemical, physical, chemical and combined. The analysis of various technologies of regeneration of waste oils is carried out. According to it, it has been established that most of the known technologies can not be used as an independent process, since additional stages of refining of regenerated oils need to be involved. At the same time, it should be noted that the combination of several regeneration technologies in one integrated process will allow obtaining high-quality regenerated oils with a low output of the by-products of regeneration.

In the second chapter is provide a general description of fresh and waste oils and substances used in research. The methods of conducting analyzes and experiments of the output, waste oils and products obtained as a result of their regeneration are described.

In the third chapter, the regularities of the aging processes of the MMO, as a result of their operation in the ICE, are studied in detail. The change of physicochemical, operational properties of the initial and spent oils was established; the change of the group hydrocarbon composition of MMO before and after operation in the ICE is established. A differential-thermal analysis of WMMO was conducted to determine their thermal stability. As a result of the X-ray fluorescence and IR-spectral analysis, the change of the inorganic and organic part of the WMMO, respectively. On the basis of the obtained results the mechanism of the conversion of components of mineral motor oils due to their operation in internal combustion engines is proposed. According to the proposed mechanism, a block diagram of transformations of components of oils in the process of their exploitation is developed. The obtained results provide comprehensive information on the change in the qualitative and quantitative composition of WMMO, which in turn serves as the

source information for selecting the optimal technology for their regeneration process.

In the fourth chapter of the dissertation work with the assistance of independent experts, a functional-cost analysis of known methods of regeneration of WMMO was carried out, according to which the advantage of the vacuum distillation process of the WMO. The main regularities of the vacuum distillation process of the WMO are studied. As a result of this process, the oil fraction is characterized by a slight increase in the VI, a decrease in the acid number, the content of mechanical impurities, leakage, lack of water content. The resulting olive fraction consists essentially of paraffin-naphthenic hydrocarbons and a small amount of mono- and bicyclic aromatics. It is also characterized by the absence of asphalt-resinous substances. As a result of the X-ray fluorescence analysis, the reduction of the content of inorganic elements in the olive fraction after the vacuum distillation was established. The IR spectral analysis confirmed the decrease in the number of acidic compounds in the resulting olive fraction, which is consistent with the corresponding values of acid numbers. At the same time, the resulting olive fraction requires the use of additional purification methods for the purpose of more complete removal of oxygen-containing products of aging of WMMO, which suggests that the vacuum distillation method can not be used as a separate process. It is also worth noting that the products of the expansion of additives cause foaming of WMMO, which badly affects the clearness of their separation.

The method of purification of exhaust mineral motor oils in the presence of crystalline urea has been developed. The optimal conditions of this process are established, namely: the duration of the process – 80 minutes; temperature of the process – 140 °C; amount of urea – 5% by weight. on the spent oil. The use of crystalline urea for the treatment of waste oils can remove oxygen-containing aging products from them, reduce the content of mechanical impurities, and slightly improve viscosity-temperature properties. The results of the conducted studies are confirmed by X-ray fluorescence and IR-spectral studies. At the same time, full recovery of the operational properties of regenerated oils could not be achieved, but

this method can serve as a separate stage of the complex process of regeneration of waste mineral motor oils.

The principle possibility of using the method of thermal oxidation for the purpose of regeneration of waste mineral motor oils is established. The influence of process factors and the optimal conditions of the process are set: temperature – 200°C; duration – 2,0 hours; pressure – 2 MPa.

As a result of thermo-oxidation regeneration of waste oils, the target product - regenerated oil - which, in its physical and chemical operational properties, is approaching commercial oils. It is established that as a result of the process of thermo-oxidation regeneration viscosity-temperature properties are improved, the acid number, the content of water and mechanical impurities, the ash content and the coke content of regenerated oils are reduced. The method of liquid-adsorption chromatography determined the change of the group hydrocarbon composition of the obtained products of the process. With the aid of X-ray fluorescence and IR-spectral analysis, the composition of the inorganic and organic part of the regenerated oils was determined accordingly. It has been established that this regeneration method can not be used as an independent process.

In the fifth chapter of the dissertation is devoted to the development of the basics of WMO regeneration technology. In this section, the current scheme of the complex method of regeneration of WMO, which includes consistently thermo-oxide regeneration, vacuum distillation and carbamide regeneration, is developed. On the basis of the proposed current scheme, a technological scheme of the WMMO regeneration plant and technological process map are developed; the material balance of the process is calculated, as well as the cost of the recovered oil received. According to the proposed technology, the regeneration of WMMO of grades M-10DM and NORMAL 15W40 has been carried out and the efficiency and efficiency of this technology has been confirmed.

The results of the conducted researches were introduced into the educational process at the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing at the Lviv Polytechnic National University for the preparation of students of the speciality

161 "Chemical technologies and engineering" in theoretical and laboratory classes on discipline "Special course on scientific researches of the specialty ChTFC" that confirmed by the act of implementation.

The proposed methods for WMMO regeneration were laboratory tested at the industrial enterprises of LLC «KSM Protek» and PJSC «Naftohimik Prykarpattya», which was confirmed by the acts.

Key words: waste oils, regeneration of waste oils, aging of oils, group hydrocarbon composition, X-ray fluorescence analysis, IR-spectral analysis, regenerated oil, thermal stability, urea, vacuum separation, thermo-oxidation regeneration.

#### **Список публікацій здобувача:**

1. T.I. Chervinskyu. Regeneration of motor oils in the presence of urea / T.I. Chervinskyu, O.B. Hrynyshyn, B.O. Korchak // Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic" "Chemistry, technology of substances and their applications". - 2015 - No. 812. - P.158-162.

Researcher's personal contribution is to carry out process of regeneration of spent oils in the presence of urea.

2. T.I. Chervinskyu. Regeneration of spent petroleum oils by thermooxidative method / T.I. Chervinskyu, O.B. Hrynyshyn, B.O. Korchak // Oil & gas industry of Ukraine. – 2016. – № 2(20). – P. 32-34.

Researcher's personal contribution is to carry out process of regeneration of spent oils, optimal conditions of the process are established.

3. B.O. Korchak. Studying the motor oils thermal resistance for the gasoline and diesel engines / B.O. Korchak, V.V. Kochubei, T.I. Chervinskyu, O.B. Hrynyshyn // Bulletin of the National University "Lviv Polytechnic" "Chemistry, technology of substances and their applications". – 2017. – № 868. – P.133-140.

Researcher's personal contribution is to carry out in determining the changes in the operational properties of the group hydrocarbon composition of the output and spent mineral motor oils.

4. B.O. Korchak. Mineral engine oil composition and properties change after its operation / B.O. Korchak, O.B. Hrynyshyn, T.I. Chervinskyy // Scientific Bulletin of UNFU. – 2017. – Т. 27. – № 6. – P.93-97. (*Index Copernicus*)

Researcher's personal contribution is to carry out process of changing the composition and properties of oil after its operation in the engine is investigated.

5. Oleg Hrynyshyn. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine / Oleg Hrynyshyn, Bogdan Korchak, Taras Chervinskyy, Viktoria Kochubei // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 387-391. (*Scopus*)

Researcher's personal contribution is to carry out the process of changing the composition and properties of the oil after its use in diesel engine.

6. Bohdan Korchak. Application of vacuum distillation for the used mineral oils recycling / Bohdan Korchak, Oleh Hrynyshyn, Taras Chervinskyy, Igor Polyuzhin // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12. – № 3. – P. 365-371. (*Scopus*)

Researcher's personal contribution is to carry out the change in the composition and properties of fractions isolated from waste oils as a result of their vacuum distillation. Processed and prepared materials for printing.

7. B.O. Korchak. Pat. 126006 Ukraine, (51) MPK C10M 175/00 (2018.01). Method of purification of exhausting motor oils / T.I. Chervinskyy, B.O. Korchak O.B. Hrynyshyn; patent owner National University "Lviv Polytechnic". - №u201801676; appl. 19.02.2018; publ. 25.05.2018. Bull. №10.

Researcher's personal contribution is to carry out research related to the purification of waste oils urea. The influence of the amount of urea on the main operational properties of the purified oil has been determined.

8. B. Korchak. Studying of changes in the operational properties of mineral motor oils in the process of their operation / B. Korchak, T. Chervinskyy, M. Moroz // VIII International scientific and technical conference «Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry». Proceedings. – Lviv, May 16-21 2016. – P. 97.



Researcher's personal contribution is to carry out conducting research and processing the results.

9. B. Korchak. The new way of wasted oils regeneration / B.Korchak, T.Chervinskiy, O.Hrynyshyn // 6<sup>th</sup> International youth science forum «Litteris et artibus», November 24-26, 2016. – Lviv. – 2016. – P.430-433.

Researcher's personal contribution is to carry research and processing of results.

10. B.O. Korchak. Studying the composition of waste mineral engine oils spectral analysis methods / B.O. Korchak, T.I. Chervinsky, O.B. Hrynyshyn // International Scientific and Practical Conference «Chemical Technology and Engineering». June 26-30, 2017: book of abstracts. – Lviv, 2017. – P. 369-370.

Researcher's personal contribution is to carry out preparation of samples for research and processing of results.

11. B.O. Korchak. Changes in the composition and properties of mineral motor oils after its use / B.O. Korchak, O.B. Hrynyshyn, T.I. Chervinsky // VI International scientific and technical conference «Problems of chemotology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels and lubricants» International scientific and technical conference «Problems of chemotology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuel and lubricants». June 19-23 2017.: monograph. – K.: «Publisher «Center of educational literature». – 2017. – P. 39-45.

Researcher's personal contribution is to carry processes of changes in the composition and properties of oil after its operation are investigated. Preparing and sending materials to print.

12. B.O. Korchak. Application of spectral analysis methods to determine the quality of motor oils / B.O. Korchak, T.I. Chervinsky // All-Ukrainian scientific and practical conference of students, postgraduates and young Scientists «Actual problems of modern chemistry», April 20-22 2017.: Proceedings. – Mykolayiv. – 2017. – P. 73-75.

Researcher's personal contribution is to carry preparation of samples for research and processing of results.

13. B.O. Korchak. Studying of thermal stability of mineral motor oils / B.O. Korchak, T.I. Chervinsky // XI All-Ukrainian scientific and practical conference of young scientists and students «Ecological safety of the state», April 20 2017: book of abstracts. – Kyiv. – 2017. – P.18.

Researcher's personal contribution is to carry preparation of samples for research, processing of results and formulation of conclusions.

14. B. Korchak. Changes in the thermal stability of mineral motor oils after its using in diesel engine / B.Korchak, V.Kochubei, T.Chervinskiy, O.Hrynyshyn // 7<sup>th</sup> International youth science forum «Litteris et artibus», November 23-25, 2017. – Lviv. – 2017. – P.36-38.

Researcher's personal contribution is to carry research, results processing and forming material.

15. B.O. Korchak. Physical and chemical regeneration of waste oil oils in the presence of the oxidant / B.O. Korchak, T.I. Chervinsky // XII All-Ukrainian scientific and practical conference of young scientists and students, dedicated to the memory of prof. Ya.I. Movchan «Ecological safety of the state», April 19 2018: book of abstracts. – Kyiv. – 2018. – P.67.

Researcher's personal contribution is to carry research related to the determine of optimal process factors and the processing of results.

16. B.O. Korchak. Method of regeneration of spent mineral motor oils by urea / B.O. Korchak, T.I. Chervinsky, O.B. Hrynyshyn, O.V. Kohut // I International correspondence scientific and technical conference on modern technologies of processing of fossil fuels, April 19-20 2018: Proceedings. – Kharkiv. – 2018. – P.38.

Researcher's personal contribution is to carry conducting researches related to the purification of waste oils by urea.

17. B.O. Korchak. Studying the composition of waste motor oil after vacuum distillation / B.O. Korchak, T.I. Chervinsky // VIII International scientific

and technical conference «Chemistry and modern technologies», April 26-28 2017: book of abstracts. – Dnipro. – 2018. – P.38.

Researcher's personal contribution is to carry research and processing of results.

18. B. Korchak. Regeneration of spent petroleum oil: actuality, problems and solutions / B.O. Korchak, O.B. Hrynyshyn, T.I. Chervinsky // IX International scientific and technical conference «Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry». Proceedings, May 14-18 2018: Proceedings. – Lviv. – 2018. – P.133-137.

Researcher's personal contribution is to carry research, results processing and forming material.

## ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	24
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	31
1.1. Загальні дані про накопичення і використання відпрацьованих олив. Регенерація відпрацьованих олив в Україні і в світі.....	31
1.2. Основні закономірності процесів старіння відпрацьованих мінеральних моторних олив.....	38
1.3. Класифікація відомих методів регенерації відпрацьованих олив...	40
1.4. Характеристика фізичних методів регенерації відпрацьованих олив.....	42
1.5. Характеристика хімічних методів регенерації відпрацьованих олив.....	48
1.6. Характеристика фізико-хімічних методів регенерації відпрацьованих олив.....	52
1.7. Характеристика комбінованих методів регенерації відпрацьованих олив.....	56
1.8. Постановка задачі досліджень.....	58
Розділ 2. Характеристика використовуваних речовин. Методики аналізів і експериментів .....	60
2.1. Характеристики вихідних речовин.....	60
2.2. Методики проведення аналізів.....	62
2.2.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей.....	62
2.2.2. Визначення групового вуглеводневого складу олив.....	62
2.2.3. Диференційно-термічний аналіз.....	63
2.2.4. Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	63
2.2.5. ІЧ-спектральний аналіз.....	63

2.2.6. Функціонально-вартісний аналіз.....	63
2.3. Методики проведення експериментів.....	65
2.3.1. Вакуумна перегонка відпрацьованих олив.....	65
2.3.2. Очищення відпрацьованих мінеральних моторних олив карбамідом.....	65
2.3.3. Термоокиснювальна регенерація відпрацьованих мінеральних моторних олив.....	66
<b>РОЗДІЛ 3. ЗМІНИ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ДВИГУНАХ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРАННЯ.....</b>	<b>70</b>
3.1. Вивчення зміни складу і властивостей мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання у дизельному двигуні.....	71
3.1.1. Вивчення зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання у ДВЗ.....	71
3.1.2. Вивчення зміни групового вуглеводневого складу мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання у ДВЗ.....	73
3.1.3. Вивчення зміни термічної стійкості мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання у ДВЗ.....	74
3.1.4. Вивчення зміни вмісту неорганічних компонентів в мінеральній моторній оливі М-10ДМ після використання у ДВЗ.....	78
3.1.5. ІЧ-спектральний аналіз мінеральної моторної оливи М-10ДМ до та після використання у ДВЗ.....	81
3.2. Вивчення зміни складу і властивостей мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання у бензиновому двигуні.....	84
3.2.1. Вивчення зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.....	84
3.2.2. Вивчення зміни групового вуглеводневого складу мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.....	86
3.2.3. Вивчення зміни термічної стійкості мінеральної моторної оливи	

NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.....	87
3.2.4. Вивчення зміни вмісту неорганічних компонентів в мінеральній моторній оливі NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.....	90
3.2.5. ІЧ-спектральний аналіз мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 до та після використання у ДВЗ.....	93
3.3. Механізм перетворення компонентів мінеральних моторних олив внаслідок використання у ДВЗ.....	94
3.4. Висновки до розділу.....	98
<b>РОЗДІЛ 4. ВИБІР МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ.....</b>	<b>100</b>
4.1. Аналіз методів та технологій регенерації відпрацьованих олив.....	100
4.2. Регенерація ВММО методом вакуумної перегонки.....	108
4.2.1. Вивчення фізико-хімічних властивостей фракцій, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40....	109
4.2.2. Вивчення групового вуглеводневого складу фракцій, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40....	111
4.2.3. Вивчення вмісту неорганічних компонентів в залишках, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40.....	113
4.2.4. ІЧ-спектральний аналіз фракцій, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40.....	114
4.3. Використання карбаміду для регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив.....	118
4.3.1. Вивчення вмісту неорганічних компонентів в очищених карбамідом оливах.....	124
4.3.2. ІЧ-спектральний аналіз очищених карбамідом олив.....	126
4.4. Термоокиснювальна регенерація ВММО.....	130
4.4.1. Встановлення оптимальних умов процесу термоокиснювальної регенерації ВММО.....	132
4.4.2. Аналіз продуктів, одержаних в процесі термоокиснювальної	

регенерації ВММО.....	136
4.4.3. Вивчення групового вуглеводневого складу продуктів термоокиснювальної регенерації ВММО.....	139
4.4.4. Визначення зміни неорганічної частини продуктів термоокиснювальної регенерації ВММО.....	140
4.4.5. ІЧ-спектральний аналіз відпрацьованих та регенерованих методом термоокиснювальної регенерації олів М-10ДМ та NORMAL 15W40.....	142
4.4.6. Термоокиснювальна регенерація суміші ВММО.....	145
4.5. Висновки до розділу.....	148
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ.....	150
5.1. Обґрунтування вибору та опис поточної схеми комплексного методу регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олів.....	150
5.2. Регенерація ВММО комплексним методом і використання продуктів регенерації.....	153
5.3. Обґрунтування та опис технологічної схеми.....	156
5.4. Технологічні аспекти регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олів.....	159
5.5. Висновки до розділу.....	162
ВИСНОВКИ.....	164
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	166
ДОДАТКИ.....	186

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

АСР – асфальто-смолисті речовини;

ВІО – відпрацьована індустріальна олива;

ВММО – відпрацьована мінеральна моторна олива;

ВМО – відпрацьована моторна олива;

ВО – відпрацьована олива;

ДВЗ – двигун внутрішнього згорання;

ІВ – індекс в'язкості;

КПВ – канцерогенні поліциклічні вуглеводні;

КЧ – кислотне число;

ММО – мінеральна моторна олива;

ПАР – поверхнево-активна речовина;

СНВ – суміш нафтопродуктів відпрацьованих;

ФВА – функціонально-вартісний аналіз.



## ВСТУП

**Актуальність роботи.** У світі щорічно споживається велика кількість нафтопродуктів, які умовно можна поділити на невідновлювані (бензин, дизельне паливо) та відновлювані (мастильні матеріали різноманітного походження). До останніх належать мінеральні моторні оливи, які є найпоширенішими мастильними матеріалами у світі. Утворення та накопичення після використання у двигунах внутрішнього згорання відпрацьованих мінеральних моторних олив є серйозною екологічною проблемою як в Україні, так і в світі. Високий вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів у відпрацьованих оливах робить їх надзвичайно токсичними та канцерогенними відходами з низьким ступенем біорозкладу. Утилізацію відпрацьованих олив можна проводити декількома методами, зокрема використовувати їх як компонент котельних палив. Але найефективнішим методом є регенерація з одержанням олив відповідного призначення, оскільки вартість регенованих олив є на 40-70 % меншою від вартості товарних олив.

Незважаючи на велику кількість існуючих технологій та опублікованих праць щодо регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив, переважна більшість технологій є недостатньо ефективними та не дає змоги відновити усі експлуатаційні властивості олив. Тому необхідним є створення нових технологій регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив, які характеризуватимуться високим виходом і якістю регенованих олив, низькими затратами та екологічністю. Проблема розроблення нових технологій регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив є особливо актуальною для України, оскільки більшість відпрацьованих олив у нашій країні утилізується неналежним чином.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за науковим напрямом кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ

процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Ця робота виконувалась у рамках науково-дослідної роботи «Розроблення методів регенерації й утилізації відпрацьованих нафтопродуктів та одержання паливно-мастильних компонентів з відновлювальних джерел сировини» (№ держ. реєстр. 0118U000414). Автор дисертаційної роботи – один з виконавців цієї теми.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розроблення основ технології регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олиव для одержання регенованої оливи, яка може слугувати базовою оливою при виробництві товарних олив.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі завдання:

- вивчити основні закономірності процесу зміни якісного та кількісного складу відпрацьованих мінеральних моторних олив внаслідок їх експлуатації у двигунах внутрішнього згорання;
- провести функціонально-вартісний аналіз відомих методів регенерації відпрацьованих олив для вибору оптимальної технології регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив;
- вивчити вплив процесу вакуумної перегонки на експлуатаційні властивості, груповий вуглеводневий та хімічний склад одержаних регенованих олив та побічних продуктів процесу;
- встановити можливість використання кристалічного карбаміду з метою очищення відпрацьованих мінеральних моторних олив від кисневмісних продуктів старіння;
- встановити можливість та оптимальні параметри процесу термоокиснювальної регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив;
- розробити основи технології комплексного методу регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив;

- провести необхідні випробування для підтвердження достовірності одержаних в результаті виконання роботи практичних результатів.

*Об'єкт дослідження* – процеси регенерації відпрацьованих олив.

*Предмет дослідження* – процеси регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив.

*Методи дослідження.* В'язкість, густину, кислотне та лужне число, вміст води, вміст механічних домішок, зольність, коксивність, температури спалаху та застигання олив визначали за стандартизованими методиками. Для визначення групового вуглеводневого складу олив використовували метод рідинно-адсорбційної хроматографії. Термографічні дослідження вихідних та відпрацьованих мінеральних моторних олив проводили на дериватографі Q-1500 D System: F. Paulic, J. Paulic, L. Erdey. Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили на мобільному прецизійному аналізаторі EXPERT 3L, призначенням якого є визначення масової частки хімічних елементів в однорідних монолітних та порошкоподібних об'єктах. ІЧ-спектральний аналіз олив здійснювали на приладі Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми PerkinElmer.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- вперше за допомогою рідинно-адсорбційної хроматографії, диференційно-термічного, рентгенофлуоресцентного та ІЧ-спектрального аналізу детально встановлено основні закономірності процесу старіння мінеральних моторних олив марок M-10DM та NORMAL 15W40 в результаті їх експлуатації в ДВЗ;
- встановлено доцільність використання кристалічного карбаміду для регенерації ВММО з метою зменшення кислотного числа. Доведено, що під час регенерації ВММО кристалічним карбамідом не утворюється оливна емульсія, яка негативно впливає на експлуатаційні властивості оливи, на відміну від водних розчинів карбаміду;
- розширено уявлення про можливість використання методу термоокиснення з метою регенерації ВММО та встановлено, що в

результаті цього методу відбувається доокиснення первинних продуктів старіння, які легко відділити за допомогою вакуумної перегонки.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Розроблено метод очищення ВММО від кисневмісних продуктів старіння за допомогою кристалічного карбаміду. Встановлено, що в очищеній оліві відбувається зменшення вмісту кисневмісних продуктів старіння на 71-88 % порівняно з вихідною ВММО. Оптимальними параметрами проведення процесу є: температура 140°C, тривалість 80 хв, кількість карбаміду 5 % мас. на відпрацьовану оливу.

Розроблено метод термоокиснювальної регенерації ВММО та встановлено оптимальні параметри проведення процесу: температура 200°C, тиск 2,0 МПа, тривалість 2,0 год. Метод термоокиснювальної регенерації дає змогу збільшити індекс в'язкості, зменшити кислотне число, вміст води, механічних домішок, зольність та коксивність в результаті чого одержується базова олива.

Розроблено принципову технологічну схему установки комплексної регенерації ВММО та технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс процесу, а також розраховано собівартість регенованої оливи.

Практичну значимість дисертаційної роботи підтверджено патентом України, актами лабораторної перевірки та актом впровадження в навчальний процес.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі патентної та періодичної літератури, участі у постановці проблеми, формулюванні та обґрунтуванні мети та задач досліджень, самостійному виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи, обробці та узагальненні одержаних результатів, формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи. Рентгенофлуоресцентний аналіз неорганічної частини олів проведений на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з д.х.н. Шаповалом П.Й. та к.х.н. Полюжином І.П. Дериватографічні дослідження проведені на кафедрі фізичної,

аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з к.х.н. Кочубей В.В. ІЧ-спектральний аналіз проведений в лабораторії компанії ТОВ «Фукс мастила Україна» спільно з к.х.н. Мачинським О.Я.

Обговорення результатів на стадіях виконання дисертаційної роботи, написання статей, матеріалів і тез доповідей на конференціях проводилось спільно з науковим керівником д.т.н. Гринишином О.Б. і к.х.н. Червінським Т.І.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, а саме: VIII та IX Міжнародні науково-технічні конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2016 р., 2018 р.); Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія» (м. Львів, Україна, 2017 р.); VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (с. Волосянка, Україна, 2017 р.); Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв, Україна, 2017 р.); XI та XII Всеукраїнські науково-практичні конференції молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, Україна, 2017 р., 2018 р.); I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки пальних копалин (м. Харків, Україна, 2018 р.); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2018 р.); VI і VII Міжнародний молодіжний науковий форум «Litteris et artibus» (Львів, Україна, 2016, 2017).

**Публікації.** Основні положення дисертації опубліковано у 6 статтях у наукових фахових виданнях України, з яких 3 входять до міжнародних наукометричних баз, 1 патенті України та 11 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 5 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 207 сторінок. Дисертація містить 40 таблиць, 34 рисунки, 164 найменування використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 78 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальні дані про накопичення і використання відпрацьованих олив. Регенерація відпрацьованих олив в Україні і в світі.

Оливи – одні з найпоширеніших мастильних матеріалів у світі. Їх широко використовують під час експлуатації будь-якої сучасної техніки. Олива, згідно з ДСТУ 3437-96, чинним з 01.07.1997 р., – суміш високомолекулярних нафтових вуглеводнів (парафінових, нафтових і алкілароматичних), яка містить 20-60 атомів вуглецю, з молекулярною масою 300-750, википає в інтервалі 300-650°C, що використовується в техніці як мастильний, електроізоляційний, консерваційний матеріали та робоча рідина [1, 2].

Відомо, що вуглеводнева частина олив містить високомолекулярні алкани нормальної та ізобудови, поліциклічні циклоалкани з алкільними радикалами, моно- та поліциклічні арени з алкільними радикалами та значну кількість вуглеводнів змішаної будови. Невуглеводнева частина олив містить сірчисті, азотисті, кисневі, металовмісні та гетероатомні сполуки [3]. До складу олив входять такі групи вуглеводнів:

- алкани – 5-20% мас., у тому числі ізобудови – до 0,5-1,5% мас., нормальної будови – до 4 % мас.;
- циклоалкани – 50-80 % мас.;
- арени – 15-50 % мас.

Оливи класифікують за двома основними ознаками: походженням (або способом одержання) та призначенням. За походженням оливи поділяють на мінеральні (нафтового походження), синтетичні та змішані (компаундовані). За призначенням оливи поділяють на моторні, газотурбінні, трансмісійні, енергетичні, індустріальні та оливи іншого призначення.

Частка мастильних матеріалів у продукції переробки нафти становить лише 1,2 %, проте вони характеризуються широким асортиментом і колом споживачів. Обсяг світового ринку мастильних матеріалів оцінюється в 41,5 млн. т (рис. 1.1), України – близько 1,1 млн. т [3, 4]. Ринок споживання моторних олиव у країнах СНД і Східної Європи становить 20-25 % від загального споживання в світі.

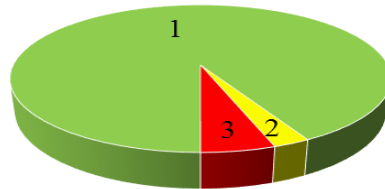
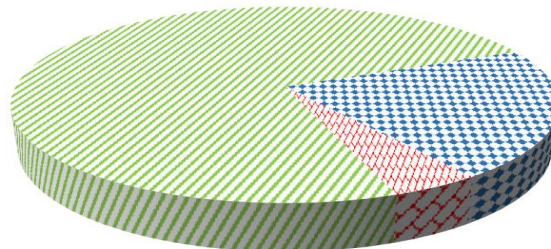


Рис. 1.1. Світовий баланс виробництва мастильних матеріалів:

1 – оливи (~41,5 млн. т/рік); 2 – мастила (~1,1 млн. т/рік); 3 – мастильно-охолоджувальні рідини (~2,2 млн. т/рік)

Найбільша частка у загальному споживанні мастильних олив в Україні припадає на моторні (74,1 %) та індустріальні (21,4 %) оливи (рис. 2) [5].



▨ Моторні оливи  
 ▨ Індустріальні оливи  
 ▨ Оливи іншого призначення

Рис. 1.2. Структура споживання мастильних олив в Україні

Як видно з рис. 1.2, джерелом утворення великих обсягів відпрацьованих олив є моторні оливи для бензинових та дизельних двигунів. З огляду на це, найбільш актуальною є проблема відновлення ресурсу моторних та індустріальних олив.

В процесі експлуатації двигуна внутрішнього згорання змінюються якісні і кількісні показники працюючої моторної оливи. Якісні зміни зумовлені фізичними і хімічними процесами, що відбуваються в двигуні (старіння оливи). Кількісні зміни зводяться до зменшення кількості оливи в картері двигуна (вигорання частини оливи) і накопичення в ній продуктів зношення.



Старіння мастильних олиив відбувається внаслідок двох головних причин: внутрішніх, що зумовлені порушенням хімічної стабільності олиив (випаровування, окиснення, розкладу, полімеризації тощо) та зовнішніх, що обумовлені забрудненням олиив механічними домішками, водою і паливом [6,7].

Необхідність заміни олиив в двигунах, компресорах, редукторах та інших вузлах і агрегатах пов'язана з тим, що в процесі експлуатації відбувається явище її *старіння*, що полягає в поступових, незворотних змінах мастильних матеріалів у часі, які негативно впливають на тривалість і якість реалізації їх функцій, а також спричиняють пришвидшення зношення деталей вузлів та механізмів, утворення відкладень на них і, як наслідок, до значного скорочення міжремонтного періоду експлуатації обладнання, підвищення ризику аварійності [8, 9].

Окиснення вуглеводнів олиив, накопичення в ній продуктів неповного згоряння палива, зношення деталей, води, пилу, спрацьовування присадок – це основні процеси, що відбуваються під час її старіння. Характер і швидкість старіння залежать від рівня форсування двигунів, температури деталей, якості палива й олиив, ступеня зношеності деталей і вузлів двигуна.

Відпрацьовані моторні олиив (ВМО) утворюються внаслідок зниження показників якості під час експлуатації в транспорті.

Відпрацьовані мінеральні моторні олиив (ВММО) – це складні багатокомпонентні системи, які утворюються в процесі експлуатації ДВЗ. До їхнього складу входять: нафтова базова олиива з присадками, продукти їх розкладу, а також сторонні домішки.

ВММО – токсичні, мають невисокий ступінь біорозкладу (10-30 %). У ВММО ідентифіковано понад 140 видів канцерогенних поліциклічних вуглеводнів (КПВ). Кількість цих сполук у ВММО збільшується прямо пропорційно до збільшення тривалості її експлуатації. Для легкових інжекторних автомобілів середнє збільшення кількості КПВ з 4-7 кільцями становить 26,8 мг/кг на 1000 км пробігу. Через 10-15 тис. км пробігу у

відпрацьованій оливі міститься від 270 до 400 мг/кг КПВ, які утворюються внаслідок згоряння та потрапляння в оливу палива [10, 11].

Саме тому ВО рішеннями світової спільноти віднесені до категорії небезпечних відходів, а за токсичністю їх відносять до 4-го класу. В Україні та світі діють рішення Стокгольмської та Базельської конвенції [12], згідно з якими потрібно контролювати утворення та утилізацію ВО. Вони накладають на країни-учасниці зобов'язання з мінімізації виробництва небезпечних відходів, забезпечення адекватних установок по утилізації, а також забезпеченню екологічно безпечного управління відходами, що містять небезпечні канцерогенні речовини.

Згідно з рекомендаціями Європейської асоціації промисловості повторного очищення (GEIR) під час регенерації ВО перевага повинна надаватись оливам, що не містять у своєму складі поліароматичних сполук з хлором [13].

В Євросоюзі діє директива Ради 75/439/ЕЕС, яка спрямована на утворення уніфікованої системи збирання, переробки, зберігання та утилізації ВО. Тому країни, в яких здійснюється регенерація ВО, повинні надавати компаніям, що цим займаються, пільги та дотації за збирання та переробку ВО.

Наразі Україна споживає понад 1 млн т/рік свіжих олив, а в умовах відсутності нормативного збору, офіційно збирає близько 500 тис. т/рік відпрацьованих нафтопродуктів, має реальний сировинний ресурс приблизно на рівні аналогічному ресурсу Німеччини – 660 тис. т/рік.

Відомо [13], що з 1 т нафти можна одержати 250-300 кг оливи, а з 1 т відпрацьованої оливи – 700-850 кг регенованого продукту, що може слугувати базовим компонентом для виробництва товарних олив.

Оскільки переважну кількість мастильних матеріалів Україна імпортує, важливим є збір і вторинна переробка відпрацьованих мастильних матеріалів. За даними авторів [13, 14], в Україні щорічно накопичуються чималі об'єми ВМО (рис. 1.3), поводження з якими є однією з найгостріших екологічних

проблем, через недостатньо розвинену систему збору та майже не розвинуті потужності з їхньої регенерації [15].

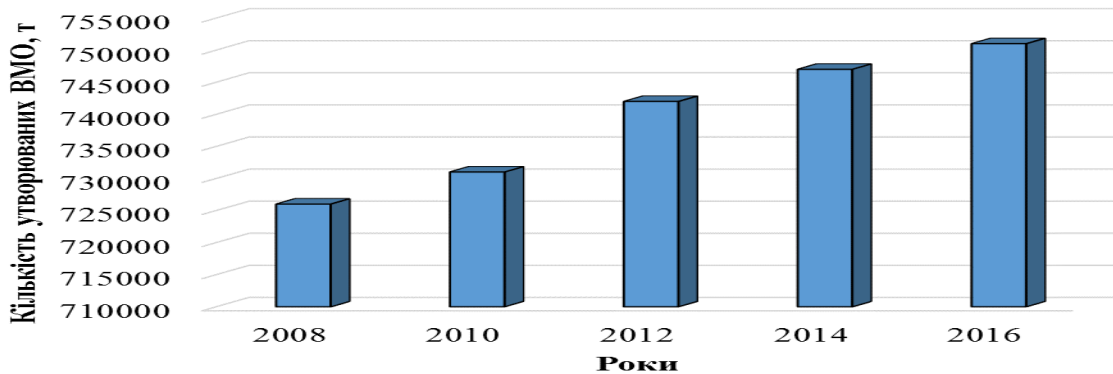


Рис. 1.3. Динаміка кількості утворених в Україні ВМО

В Україні ~75 % обсягу ВО використовується некваліфіковано або скидається у довкілля, що зумовлено відсутністю потужностей з використанням сучасних технологій регенерації ВО. Натомість, у розвинутих країнах світу регенерація ВО досягає 70 %, що дає змогу повертати їх у вторинний товарообіг [15].

В Україні було заплановано ввести в дію дві установки для регенерації ВО – на ПАТ «Укртатнафта» продуктивністю 220 тис. т/рік та на Дрогобицькому НПЗ – 10 тис. т/рік. Реалізована одна установка – на ПАТ «Укртатнафта», яка в 1992 році перестала працювати як регенераційна, а в 1993 році була модернізована під виробництво товарних олив [14].

У Європі в даний час найбільша потужність підприємств з регенерації ВО знаходиться в Німеччині. Наразі в Німеччині працює 6 установок регенерації ВО з загальною продуктивністю 280 тис. т/рік. Тільки 30 % зібраних олив використовується як паливо. Державна політика в галузі екології спрямована на фінансову підтримку підприємств, що займаються регенерацією ВО з метою одержання базових олив [14].

В Італії розташовано 6 установок регенерації ВО загальною продуктивністю 239 тис. т/рік, 18% зібраних олив підлягає спалюванню як паливо [14].

Якщо в Бельгії в 1997 році кількість регенерованих олив становила лише 1 % від збору ВО, то у 2000 році ця кількість сягнула 75 % (за цей час були

введені в експлуатацію 2 установки регенерації з загальною продуктивністю 45 тис. т/рік) [16].

У Франції є одна установка продуктивністю 110 тис. т/рік, 28 % від збору ВО надходить на регенерацію і приблизно 54 % йде на спалювання як паливо [16].

В Іспанії працює 8 установок регенерації загальною продуктивністю 190 тис. т/рік, 46 % від збору ВО надходить на регенерацію [18].

В інших країнах Європейського союзу ВО переважно застосовують як паливо, при цьому не завжди з використанням способів попереднього очищення [18].

На регенерацію ВО впливає характер їх забруднень та вміст продуктів старіння, так, для регенерації одних ВО достатньо тільки очищення від механічних домішок, натомість для інших потрібна глибока переробка із застосуванням певних реагентів.

В Україні якість ВО визначається за ГОСТ 21046-89 [18], Класифікатором відходів України ДК 005-96, «Жовтим списком» Базельської конвенції. ГОСТ 21046-89 поширюється на відпрацьовані нафтопродукти: оливи, рідини спеціального призначення та інші нафтопродукти, які призначені для регенерації та утилізації з урахуванням умов, що забезпечують зберігання навколишнього середовища. Відповідно до даного стандарту відпрацьовані оливи поділяють на три групи.

Перша група – «Відпрацьовані моторні оливи (ВМО)». До неї входять глибоко окиснені високолеговані моторні оливи, зокрема оливи, що застосовуються в трансмісіях і їхні суміші з індустріальними оливами, що підлягають регенерації. За своїм компонентним складом містять присадки і продукти їх розкладу (4-8 %), смоли та інші продукти окиснення (до 3 %), органічні сполуки цинку, барію кальцію, сірки, фосфору (до 2 %), а також канцерогенні продукти неповного згоряння палива та продукти зносу деталей двигуна [18].

Друга група – «Відпрацьовані індустріальні оливи (ВІО)». До цієї групи входять нелеговані оливи, які застосовуються в «м'якому» температурному режимі, в тому числі вилучені з відпрацьованих емульсій, суміші індустріальних олив, турбінні, компресорні, гідравлічні, вакуумні, приладові, трансформаторні, конденсаторні, кабельні та суміші їх з індустріальними, що підлягають регенерації [18].

Третя група – «Суміші нафтопродуктів відпрацьованих (СНВ)». До неї входять продукти, непридатні для переробки з метою одержання базових олив. До них відносять суміші нафтопродуктів відпрацьованих, що застосовувалися як промивні рідини: бензин, зокрема уайт-спірит, гас, дизельне паливо, нафтові оливи, що не відповідають вимогам груп ВМО і ВІО, трансмісійні оливи, суміші нафти і нафтопродуктів, зібрані під час зачистки резервуарів, трубопроводів, залізничних цистерн, нафтоналивних суден та іншого обладнання, що підлягають переробці в суміші з нафтою. Наявність у складі цієї групи верхнього шару з очисних споруд фактично зумовлює присутність у них органічних і неорганічних речовин не передбачуваних як за складом, так і за кількістю [18].

Зазначимо, що на сьогоднішній день досить жорсткі вимоги ГОСТ 21046-86 не виконуються через цілу низку причин. В першу чергу вони не відображають низький рівень технології збору та переробки ВО. Особливо важко виконати вимоги до вмісту у ВО води, так як збирачі не мають змоги збирати окремо обводнені відходи (шлам з дна резервуарів, відокремлений з оливних емульсій верхній шар, стоки після промивання ємностей), а також вилучати з них воду.

Авторами [19] запропоновано класифікацію відпрацьованих нафтопродуктів, згідно якої сировина, яка надходить на повторну переробку поділяється на такі групи: 1) сировина, що дозволяє одержувати основу мастильної оливи без застосування процесу вакуумної дистиляції; 2) сировина, що дозволяє одержувати основу технологічних рідин без застосування процесу вакуумної дистиляції; 3) сировина, яка придатна для процесу із застосуванням

вакуумної дистиляції; 4) сировина, яка придатна для процесу із застосуванням вакуумної дистиляції, але викликає труднощі через низьку температуру спалаху; 5) сировина, яка призначена для утилізації, якщо з неї може бути вилучена значна кількість нафтопродукту.

## 1.2. Основні закономірності процесів старіння відпрацьованих мінеральних моторних олив

Під час експлуатації автотранспортного засобу мінеральна моторна олива у ДВЗ піддається безперервному впливу високої температури, окиснення, термічного розкладу, зовнішніх забрудників, каталізаторів (продуктів зношення металевих поверхонь) тощо [20]. В результаті цього в ній накопичуються продукти зношення деталей ДВЗ та розкладу присадок, продукти окиснення вуглеводневої частини, асфальто-смолисті речовини, залишки неповноти згорання палива, що спричиняє незворотні зміни її якісного хімічного складу.

Повністю вивчити та описати всі етапи перетворень компонентів оливи неможливо, тому всі процеси, що призводять до «старіння» оливи, можна умовно розділити на декілька основних:

- окиснення вуглеводнів різних груп [21, 22];
- термічний розклад і ущільнення вуглеводнів [23];
- спрацьованість присадок та втрата їхньої активності [24, 25, 26,];
- забруднення продуктами згорання палива та олив, пилом, продуктами зношування деталей двигуна [26].

Сучасні мінеральні моторні оливи, одержані з глибокоочищених базових компонентів, містять у своєму складі вискоєфективні антиокиснювальні присадки [25] і характеризуються високою стійкістю до окиснення, проте повністю запобігти окисненню оливних компонентів неможливо.

Мінеральні оливи за своєю хімічною природою є сумішшю найрізноманітніших сполук, головним чином вуглеводнів (парафіно-нафтоєвих, ароматичних) і деякої кількості кисне-, сірко- та азотовмісних

речовин. Усі ці сполуки входять в мінеральні оливи з усіма притаманними їм властивостями, впливаючи і на її експлуатаційні властивості. Спрацювання моторних олив у ДВЗ супроводжується окисненням вуглеводнів у мінеральній моторній оливі [22].

Вуглеводні в оливі по різному окиснюються з утворенням різноманітних продуктів, що визначається їхньою будовою. Ароматичні вуглеводні, у яких відсутні бокові ланцюги, вельми стабільні проти окиснення киснем повітря, на відміну від ароматичних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами, під час окиснення яких утворюються феноли, смоли та продукти ущільнення. Ароматичні вуглеводні з бічними парафіновими та ізопарафіновими ланцюгами або нафтовими циклами окиснюються набагато легше з утворенням різноманітних продуктів «старіння» оливи.

Парафіно-нафтові вуглеводні окиснюються набагато легше від ароматичних, при цьому зі зростанням молекулярної маси кількості бічних ланцюгів їхня стабільність знижується. Основними продуктами окиснення парафіно-нафтових вуглеводнів є кислоти та оксикислоти. Продуктів ущільнення утворюється дуже мало [22].

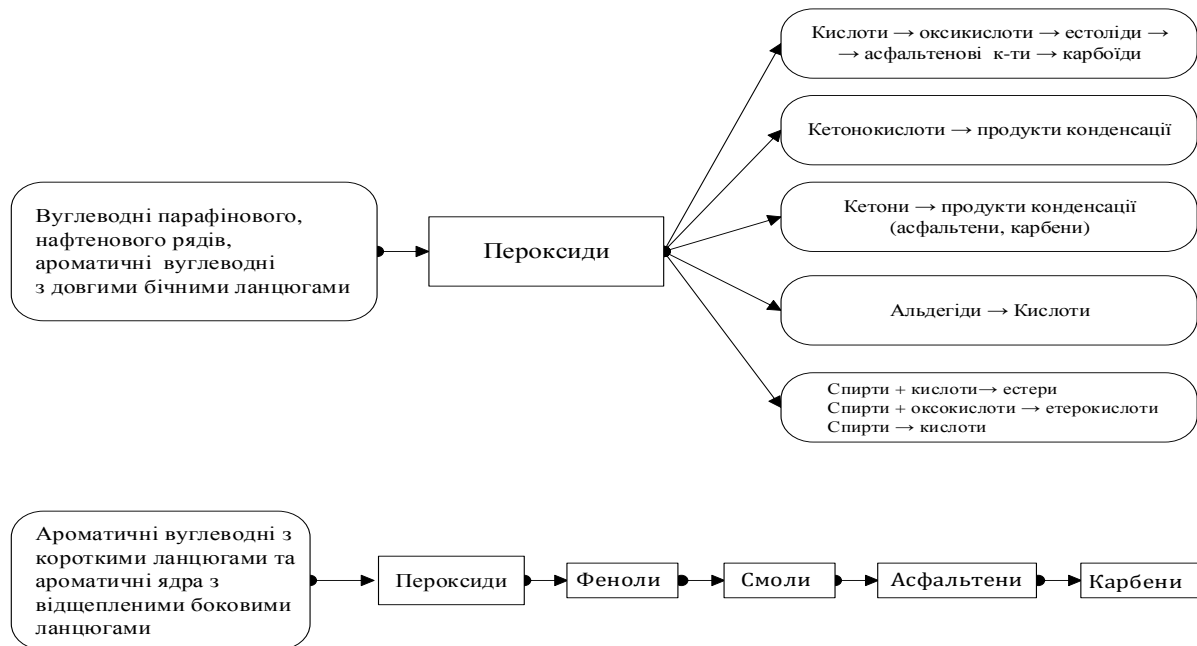


Рис. 1.4. Схема основних перетворень вуглеводнів оливи під час окиснення їх киснем повітря

Окиснення суміші вуглеводнів являє собою спряжену автоініційовану реакцію окиснення декількох вуглеводнів, при цьому стабільність суміші насичених та ароматичних вуглеводнів не адитивна стабільності компонентів, які входять до її складу. Стійкість олив до окиснення визначається кількістю та будовою ароматичних вуглеводнів, які в ній знаходяться [22].

Відомо, що швидкість процесу окиснення вуглеводнів оливи зростає через наявність в ній окремих металів та їхніх органічних солей [22]. Метали у вихідній товарній оливі присутні як компоненти присадок, а у відпрацьованій оливі вони з'являються внаслідок потрапляння продуктів зношування металевих деталей двигуна, механічних домішок, пилу тощо.

Процеси окиснення мінеральних олив вивчались раніше у роботах Черножукова Н.І. та Крейна С.Е. [22], одержані ними закономірності показують загальну схему перетворень оливних компонентів внаслідок окисних процесів у ДВЗ наведені на рис. 1.4.

Як бачимо з рис. 1.4, кінцевими продуктами в схемі є нерозчинні в оливі високомолекулярні сполуки, що утворюються внаслідок процесів полімеризації та поліконденсації проміжних продуктів окиснення або внаслідок зміни структурного складу вуглеводнів оливи.

Отже, в результаті експлуатації олив у ДВЗ в них накопичуються продукти окиснення, термодеструкції, ущільнення, розкладу присадок, механічні домішки тощо. Саме тому, для відновлення експлуатаційних властивостей ВМО технологія їхньої регенерації повинна забезпечити максимально можливе вилучення з них продуктів старіння. У світі існують різноманітні методи регенерації ВО, які дають змогу відновити певні експлуатаційні властивості ВО, їхня класифікація наведена нижче.

### 1.3. Класифікація відомих методів регенерації відпрацьованих олив

Експлуатація моторних олив завжди пов'язана з різноманітними змінами фізико-хімічних властивостей, що ведуть до втрати їхніх первинних



експлуатаційних властивостей та подальшої її заміни. Проте встановлено, що хімічний склад олив змінюється незначно, продукти фізико-хімічних перетворень компонентів олив, а також домішки, що потрапляють ззовні та роблять оливи непридатними для подальшої експлуатації, становлять незначну частину від їх загальної маси ~20-25 %, водночас до 75-80 % компонентів оливи залишаються незмінними. Завдяки вилученню продуктів старіння з ВО можна одержати оливу, яка за своїми експлуатаційними властивостями буде відповідати свіжій оліві, одержаній з нафтової сировини. Для цього створені різноманітні методи утилізації, класифікація яких детальніше розглянута нижче.

Утилізація ВО є однією з найважливіших науково-технічних проблем, оскільки вони є техногенними відходами, що негативно впливають на довкілля. Утилізація ВО на сьогодні проводиться за наступними напрямками [4, 27]:

- вторинна переробка сумішей відпрацьованих мінеральних олив з одержанням базових компонентів;
- роздільна регенерація за марками з одержанням олив відповідного призначення. В цьому випадку здійснюють вилучення продуктів старіння та інших забруднень з ВО, надалі на заключній стадії готування товарних олив до них додають присадки;
- переробка сумішей ВО або очищення окремих відпрацьованих продуктів з метою одержання котельного палива;
- використання як низькоякісного палива або компонентів інших нафтових палив.

У працях [28, 29] розглянуті варіанти методів переробки ВО з одержанням компонентів дизельного палива. Одним з варіантів утилізації ВО може бути переробка з метою одержання високоефективних консерваційних матеріалів [30] або інгібіторів корозії [31]. Також ВО можна використовувати як модифікатор бітумів [32] або як реагент для флотації вугільних шламів [33].

Попри різноманіття методів утилізації ВО, найкращим вважається метод їхньої регенерації, який дозволяє зменшити кількість шкідливих викидів у

навколишнє середовище та повторне використання оливи, що за правильної організації процесу принесе додатковий прибуток. Узагальнена класифікація методів регенерації ВО зображена на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Класифікація методів регенерації відпрацьованих олив

Як видно з рис. 1.5, для відновлення експлуатаційних властивостей ВО використовують різноманітні методи регенерації, що базуються на фізичних, хімічних та фізико-хімічних процесах. Але вони здебільшого відновлюють тільки деякі експлуатаційні властивості оливи. Відомі також гідро-процеси, що дають змогу одержати базову оливу, однак вони характеризуються високими капіталовкладеннями та енерговитратами. Саме тому створення нових технологій регенерації ВО, які б характеризувались відносно низькими капіталовкладеннями, енергозатратами та високою екологічністю є актуальним питанням сьогодення.

#### 1.4. Характеристика фізичних методів регенерації відпрацьованих олив

Фізичні методи застосовують для вилучення з ВО твердих частинок забруднень (пил, механічні домішки, продукти розкладу присадок та зношення

деталей ДВЗ), а також води, деякої кількості асфальто-смолистих речовин та продуктів неповноти згорання палива, не змінюючи при цьому їхній якісний хімічний склад. До традиційних фізичних методів регенерації ВО належать процеси відстоювання, фільтрації, сепарації, центрифугування, відгону палива, вакуумної перегонки, а також дія електричного або магнітного поля.

В основі процесу відстоювання є принцип осадження механічних домішок та води під дією сили тяжіння [34]. Процес довготривалий і залежить від температури нагрівання, висоти стовпа рідини та швидкості осадження частинок. Остання, згідно рівняння Стокса, зростає із збільшенням розміру та питомої ваги частинок та зменшенням в'язкості оливи. На тривалість відстоювання впливає походження оливи, ступінь її забрудненості, швидкість нагрівання та може коливатись від кількох діб до кількох тижнів. Для прискорення процесу дно відстійників рекомендується робити конічним, а оливу підігрівати до 80-90°C.

Відстоювання – найдешевший та найпростіший метод регенерації, також він слугує обов'язковою стадією будь-якого процесу регенерації. Однак, процес відстоювання ВО від механічних домішок та води не завжди дає позитивний результат, інколи навіть під час тривалого відстоювання вагома кількість домішок не осідає, а залишається у зваженому стані [34].

Фільтрація є одним з найпродуктивніших фізичних методів очищення олив [34], що ґрунтується на розділенні неоднорідних систем за допомогою пористих перегородок, що затримують одні фази цих систем та пропускають інші. Цей метод можна використовувати безпосередньо в процесі експлуатації оливи, якщо в оливні системи двигунів та приладів входять фільтри спеціальних конструкцій. Тип таких конструкцій залежить від умов експлуатації оливи та характеру забруднень.

Фільтрувальні матеріали, які використовують для очищення мінеральних олив, є різноманітні та розрізняються за фільтрувальною здатністю, фізико-хімічними властивостями, хімічним складом, способом виготовлення тощо [35].

Авторами [35] розроблено спосіб регенерації ВО, який полягає у відстоюванні, фільтрації з використанням сітчастих фільтрів для очищення, і попередньому нагріванні ВО, яку завантажують у ємкість для відстоювання, далі її подають у камеру, де відбувається нагрів, надалі крізь фільтри очищення зливають у бак. В результаті відбувається очищення оливи від механічних домішок. Процес характеризується низькою енерговитратністю, однак цей спосіб не дозволяє вилучати кисневмісні та інші продукти старіння.

У праці [36] запропоновано модульну установку з новою конструкцією фільтра для багатоступінчастої фільтрації і часткового відновлення експлуатаційних властивостей ВММО.

Відома установка фірми Purifiner, до складу якої входить бавовняний фільтр з підігрівачем для зниження в'язкості оливи, в результаті чого видаляються забруднення дисперсністю до 1 мкм, та випарник, який дозволяє видалити воду [37]. Недоліком технології є жорсткі вимоги до сировини та неможливість регенерації різних типів оливо.

В останні роки в процесах фільтрації використовуються фільтри мембранного типу. Відомі процеси ультра- та мікрофільтрації ВО з використанням як полімерних [38, 39], керамічних [40] так і наномембран [41]. Встановлено, що полімерні мембрани хімічно не стабільні і можуть використовуватись за температури 70°C та тиску 1 МПа [42]. Найефективнішими вважаються наномембрани, оскільки вони дають змогу вловлювати дрібнодисперсні домішки [41].

Сепарацією проводять глибше очищення ВО. В основі процесу лежить центрифугування, внаслідок якого під дією відцентрових сил відбувається розділення продуктів в залежності від густини. В даному процесі утворюється три шари: перший шар – забруднюючі домішки, що відтісняються до стінок центрифуги, другий шар складається з вилученої води, а третій шар, який розташований біля осі обертання, – очищена олива. Одержану очищену оливу за необхідності можна подавати на повторну сепарацію або використовувати інші методи доочищення [34].

Конструкції сучасних центрифуг дають змогу проводити безперервний процес очищення ВО. Залежно від забруднень, очищення олив в центрифугах може проводитися методом освітлення (кларифікація) або методом сепарації (пурифікації) [43].

Ефективність роботи сепаратора залежить від вмісту води у ВО. Із зменшенням вмісту води в оливі ефективність відокремлення її знижується, для повного вилучення з оливи залишків води необхідна багатократна сепарація. З огляду на це, в системах очищення після центрифуг використовують фільтр-прес, що доочищує сепаровану оливу від слідів води та механічних домішок [44] або спеціальні фільтрувальні центрифуги [45].

Авторами [46] вдосконалено процес сепарації ВО на відцентрових реосепараторах, що дає змогу видалити з ВО дрібнодисперсні частинки домішок. Розроблена реоцентрифуга рекомендується до використання в системах змащення двигунів автомобілів.

Відомий метод сепарації [47], де основним апаратом установки є кожухотрубний плівковий випарник, у якому утворюється оливна паро-рідинна суміш, яка надходить на фільтрацію для відокремлення механічних домішок, та подальше розділення в сепараторі. Одержана олива характеризується відсутністю продуктів розкладу присадок, механічних домішок та води, однак даний метод не дозволяє видалити кисневмісні продукти старіння.

Очищення ВО можна проводити також магнітною сепарацією [48], центрифугуванням та фільтрацією, в цих процесах, як реагент використовують водний розчин з ортофосфатною кислотою, ізопропіловим спиртом та метилетилкетонем. Перемішування проводять упродовж 40 хв, після чого відбувається відстоювання суміші до повної прозорості [49]. В результаті процесу відбувається зменшення значення кислотного числа.

Промивання водою дає змогу видалити з ВО водорозчинні кислоти, луки та солі органічних кислот. Суть методу полягає в обробці підігрітої до 60-80°C ВО гарячою водою (15-20 % мас.) та подальшим перемішуванням упродовж 25 хв, після чого відбувається відстоювання оливи протягом 2 год [50].

Температура оливи має великий вплив на ефективність регенерації, так за температури нижче від 60°C процес відокремлення оливи від води ускладнюється, а за температури понад 80°C в оливі розчиняються шлами [51]. Технологію промивання ВО водою застосовують переважно як один з етапів регенерації, оскільки самостійно вона не забезпечує повного відновлення експлуатаційних властивостей олив.

Останнім часом розвиваються нові методи очищення ВО, а саме очищення в силових полях. Основною перевагою силових очищувачів ВО є відсутність змінних фільтрувальних елементів та малий гідравлічний опір. В залежності від природи силового поля існує декілька типів очищувачів, в основі яких використання різних полів: магнітного, електричного, гравітаційного, відцентрового та комбінованого. Основним недоліком використання силових полів є вага та габарити пристроїв, а також необхідність спеціального джерела енергії [52, 53].

Авторами [52] запропоновано регенерацію ВО в неоднорідному електромагнітному полі. Розроблена ними малогабаритна установка УМС-4 призначена для очищення ВМО від механічних домішок та забруднень в умовах сервісів технічного обслуговування автотранспорту. Головними елементами установки є магнітний блок, де відбувається відокремлення механічних домішок, та магнітний фільтр, призначений для подальшого доочищення.

У праці [53] наводяться параметри концентратора магнітного поля електромагнітної установки для регенерації ВМО, який являє собою стержень у формі спіралі. В результаті процесу відбувається видалення механічних домішок, однак у ВО залишаються кисневмісні продукти старіння.

Внаслідок експлуатації моторних олив у ДВЗ, в них можуть потрапляти продукти неповноти згорання палива, в результаті чого відбувається розрідження оливи та зменшується її в'язкість [34]. Тому необхідною стадією процесу відновлення експлуатаційних властивостей ВО є відгін палива. Відгін палива (легких фракцій) від ВО ґрунтується на різниці температур кипіння

палива та оливи. Температура кипіння паливних фракцій значно нижча від температури кипіння оливи, тому при нагріванні ВО насамперед википають паливні фракції [50].

Існують два методи процесу відгону паливних фракцій з ВО [50]:

- одноразове випаровування, при якому утворена пара нагрівається разом з рідкою фазою до кінцевої температури;
- поступовим випаровуванням, при якому утворена пара безперервно виводиться з системи, а в системі залишається тільки рідка фаза, що знаходиться в рівновазі з утвореною парою.

Додавання у ВО води (~5 % мас.) створює водо-оливну емульсію і сприяє зниженню температури кипіння на 50-70°C, зростанню швидкості руху оливи та скороченню тривалості процесу її регенерації [50].

Додатковому зниженню температури відгону з ВО паливних фракцій сприяє застосування вакууму в комбінації з перегрітою водяною парою.

Вакуумну перегонку використовують з метою глибшого вилучення присадок та покращення кольору регенованих оливи. Процес вакуумної перегонки проводять у плівкових, роторно-плівкових, циклонних випарниках [54] або в ректифікаційній колоні за температур 300-350°C та залишковому тиску 1-10 мм рт. ст. Натомість, наявні у ВО продукти розкладу мийно-диспергуючих присадок спричиняють спінення оливи, що негативно впливає на чіткість розділення ВО у вакуумній колоні.

У США очищення ВМО здійснюють за допомогою системи Aguanetics Inc., де використовується тонке фільтрування в поєднанні з низькотемпературним вакуумом. Фірма «Booth Oil Co» реалізує регенерацію ВМО в тонкоплівковому випарнику за схемою: відокремлення твердих частинок на сітчастому фільтрі, випаровування води, вакуумне розділення низькокиплячих компонентів, високовакуумне плівкове випаровування оливних фракцій, адсорбційне очищення, контактне очищення оливи і фільтрація. Установа регенерації Esoil поєднує в собі систему очищення VPH Top, що включає вакуумну установку, теплообмінник, дегазатор, кілька

фільтрів, сепараторів/коагуляторів вилучення макрочастинок і води. У технологічному процесі Mohawk Lubricants, розробленому в Канаді, передбачені одноразове випаровування сировини, вакуумне розділення, двоступенева перегонка в тонкоплівкових випарниках і гідроочищення з подальшою обробкою оливи гідроксидом натрію [55-58].

На підставі вище проведеного огляду фізичних методів регенерації ВО їх можна віднести до методів попереднього очищення. Очищена олива, одержана фізичними методами регенерації, потребує проведення додаткових процесів для відновлення своїх фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей, адже загальним недоліком фізичних методів є невисокий ступінь очищення. Також зазначимо, що серед фізичних методів регенерації найкращим є метод вакуумної перегонки.

#### 1.5. Характеристика хімічних методів регенерації відпрацьованих олив

Хімічні методи регенерації ВО засновані на хімічній взаємодії забруднюючих речовин та спеціально введених реагентів, внаслідок перебігу хімічних реакцій між ними утворюються нові сполуки, які легко видаляються з оливи. Застосуванням хімічних методів регенерації з ВО видаляють асфальтосмолисті речовини, кислоти, деякі гетероорганічні сполуки та воду. На відміну від фізичних методів, у хімічних змінюється як кількісний так і якісний хімічний склад регенованої оливи [34, 50].

В промисловості широке застосування, знайшли такі хімічні методи регенерації як: кислотне і лужне очищення, окиснення, гідроочищення, осушення й очищення за допомогою оксидів, карбідів і гідридів металів (натрію, кальцію, алюмінію, літію тощо).

Важливе місце серед хімічних методів регенерації посідають процеси з використанням сірчаної кислоти. Сірчана кислота, як хімічний реагент, насамперед взаємодіє з найбільш реакційноздатними речовинами ВО, а саме: асфальто-смолистими речовинами, карбоновими та оксикислотами, фенолами



та іншими продуктами окиснення. В результаті впливу сірчаної кислоти частина нейтральних смол здатна полімеризуватись з утворенням сульфокислот та асфальтенів, частина з яких здатна розчинятись у сірчаній кислоті. Водночас та частина асфальтенів, що не розчинилась, разом з карбенами та карбоїдами ущільнюються з утворенням кислих гудронів – важкоутилізовуваних токсичних залишків процесу [34].

Процес сірчаноокислотного очищення ВО у XX ст. був найпоширенішим у світі методом регенерації, на який припадало близько 80 % світового обсягу вторинної переробки ВО. Відомі процеси кислотно-контактного очищення, процеси Французького університету нафти (IFP), фірм Matthys/Garap (Франція), Meinken та ENTRA (Німеччина) [27, 50, 59, 60].

Є спосіб очищення ВМО шляхом послідовної обробки водооливорозчинними алкілбензолсульфокислотами і аміноспиртами з наступним вилученням очищеної оливи. Вилучення очищеної оливи відбувається внаслідок оброблення її концентрованою сірчаною кислотою в кількості від 2 до 5 % мас. та подальшим відокремленням кислого гудрону термовідстоюванням із триетаноламіном, який необхідний для нейтралізації кислої оливи [61].

Авторами [62, 63] вивчено вплив різноманітних кислот (сірчаної, оцтової, мурашиної, фосфорної, нітратної) з подальшим доочищенням відбілюючими глинами або бентонітами на експлуатаційні властивості очищених ВМО. Встановлено, що в результаті очищення ВМО сірчаною, оцтовою та мурашиною кислотами з відбілюючою глиною збільшуються температура спалаху та кінематична в'язкість очищених олив, водночас встановлено, що очищення ВМО фосфорною кислотою з глиною не має істотного впливу на зміну кінематичної в'язкості та температури спалаху.

Головним недоліком процесів сірчаноокислотного очищення є утворення важкоутилізовуваних токсичних кислих гудронів, окрім цього вони не забезпечують вилучення з ВО поліциклічної ароматики та високотоксичних сполук хлору.

Лужне очищення можна використовувати, як самостійний процес регенерації відпрацьованих олив або як завершальну стадію процесу сірчаноокислотного очищення, яка дозволяє нейтралізувати сульфонафтонові кислоти. У процесах лужного очищення реагентами, переважно слугують тринатрійфосфат, каустична та кальцинована сода [34], розчини аміноспиртів з алкілбензосульфо кислотою [64] або водний розчин поліетиленоксиду [65].

Якщо лужне очищення використовують як основний процес регенерації ВО, то розчин лугу здатен взаємодіяти з нафтовими кислотами, фенолами, дикарбоновими кислотами з утворенням натрієвих солей, які легко переходять у водний лужний розчин. Надалі розчин відстоюють та промивають гарячою водою з метою вилучення лужних відходів та залишків натрієвих солей відповідно. В процесі лужного очищення ВО можуть відбуватись реакції гідролізу та утворення емульсій, що ускладнює процес її очищення [34, 50].

Реагенти, що використовуються у процесах лужного очищення, також можуть слугувати ефективними коагулянтами в процесах регенерації ВО [34].

На сьогоднішній день у світі з метою регенерації ВО все частіше використовують гідрогенізаційні процеси (гідрокрекінг, гідроочищення). Це пов'язано з широкими можливостями гідрогенізаційних процесів в одержанні високоякісних олив та водночас з їхньою високою екологічністю в порівнянні з кислотним та адсорбційним очищенням [59, 66]. В результаті процесу відбувається вилучення з ВО асфальто-смолистих речовин, гетероатомних сполук, металовмісних радикалів, що дозволяє одержати базову оливу, яка за якістю відповідає базовій оливі, одержаній з нафтової сировини [59].

Установки гідроочищення олив, як правило, поєднують з відповідним нафтопереробним виробництвом, що має надлишок водню і можливість його рециркуляції [67]. Гідрогенізаційні процеси можна комбінувати з вакуумною перегонкою [27, 60, 67], з екстракцією селективними розчинниками або використовувати для доочищення регенованих олив з інших процесів регенерації [27].

Відомі промислові процеси регенерації ВО Французького інституту нафти (IFP) та фірм UOP, Snamprogetti, Mainken, KTI, Mohawk Lubricants, що дозволяють збільшити вихід високоякісних базових олив і застосовувати їх у виробництві товарних олив [27, 60, 67].

Проте, за своїми техніко-економічними показниками гідрогенізаційні процеси потребують великих капіталовкладень, а також виникають проблеми з виробництвом і використанням водню. Він є економічно вигідним за умови переробки великих обсягів ВО (не менше 50-60 тис. т/рік) [27].

Для очищення ВО від поліциклічних речовин, високотоксичних сполук хлору, продуктів окиснення та присадок застосовують процеси з використанням металевого натрію [68]. Утворені при цьому полімери і солі натрію легко вилучаються в процесі перегонки. Вихід очищеної оливи перевищує 80 %. Процес не потребує застосування високих тисків і каталізаторів [66]. Кілька таких установок працюють у Франції та Німеччині.

Серед промислових технологій з використанням суспензії металевого натрію, в процесах регенерації ВО найвідомішим є процес Recyclon (Швейцарія) та процес Lubrex з використанням гідроксиду і бікарбонату натрію. Ці процеси дають змогу переробляти будь-які ВО з виходом регенованої оливи до 95 % [60, 66].

Однак, недоліком цього процесу є його висока вартість та складне технологічне обладнання. Використання металевого натрію вимагає дуже ретельного поводження та експлуатації, оскільки він є небезпечним під час зберігання та використання [60].

Для регенерації ВО використовують технології із застосуванням процесу термічного крекінгу, який є гнучкішим відносно переробки різноманітної вуглеводневої сировини [27]. В Іспанії та Бельгії працюють дві установки термічного крекінгу ВО, однак цей процес є економічно ефективним за продуктивності регенерації ВО ~ 30 тис. т/рік [27, 69].

Отже, з проведеного вище огляду хімічних методів регенерації ВО напрацьовується висновок, що їх можна віднести до методів, які дають змогу

одержати базову оливу для виробництва товарних олив. Однак, дані методи характеризуються значними капіталовкладеннями та низьким ступенем екологічності. Серед хімічних методів регенерації ВО найперспективнішими вважаються гідрогенізаційні процеси, які характеризуються високою екологічністю та дають змогу одержати високоякісну регеновану оливу.

#### 1.6. Характеристика фізико-хімічних методів регенерації відпрацьованих олив

У процесах регенерації ВО широкого застосування набули фізико-хімічні методи. В результаті використання фізико-хімічних методів компоненти олив можуть зазнавати деяких хімічних змін. Цей клас методів є складнішим в реалізації і більш витратним порівняно з фізичним і хімічним, але забезпечує глибше очищення ВО [70]. До фізико-хімічних методів регенерації ВО відносять процес адсорбційного очищення, коагуляції та селективного розчинення забруднень ВО [66, 68, 71, 72].

Адсорбційне очищення ВО полягає в здатності речовин (адсорбентів) утримувати на зовнішній поверхні гранул і на внутрішній поверхні капілярів, які пронизують гранули, продукти забруднення ВО [34]. Характер і розмір поверхні пор адсорбенту є вирішальними чинниками, які впливають на ефективність адсорбції [72]. Важливе значення має також розмір адсорбованих молекул. Великопористі і дрібнопористі адсорбенти за однакових умов порізному адсорбують поверхнево-активні речовини як малих, так і великих розмірів. Як адсорбенти використовують речовини зазвичай природного (відбілюючі глини, бентоніти, боксити, природні цеоліти, базальт тощо) або штучного (силікагель, оксид алюмінію, алюмосилікатні сполуки, синтетичні цеоліти тощо) походження [72-75].

Адсорбційне очищення можна здійснювати контактним методом — перемішуванням ВО з подрібненим адсорбентом [76, 77], перколяційним методом — пропусканням ВО крізь адсорбент [78, 79] і методом протитоку —

організацією руху ВО й адсорбенту назустріч один одному [66]. В результаті відбувається вилучення з ВО асфальто-смолистих речовин, кислотних сполук, етерів та інших продуктів, що спричиняють старіння [34].

До недоліків контактного очищення відносять необхідність утилізації великої кількості адсорбенту, що забруднює довкілля. При перколяційному очищенні як адсорбент найчастіше використовують силікагель, що здорожчує цей метод. Найперспективнішим є метод очищення ВО в рухомому шарі адсорбенту, в результаті процес відбувається безперервно, без зупинки для періодичної заміни, регенерації або фільтрації адсорбенту. Однак, застосування цього методу пов'язане з використанням досить складного технологічного обладнання, що стримує його широке впровадження [50, 66, 71, 79].

Коагуляція – процес укрупнення колоїдних або дрібнодисперсних частинок забруднень, що знаходяться у ВО. Цей процес використовується для відновлення якості ВО, що містять дрібнодисперсні механічні домішки, а також багатофункціональні присадки [34, 50].

Коагуляція може відбуватися в результаті механічного впливу (перемішування або струшування), термічного (нагрівання або охолодження), пропускання електричного струму, введення коагулянтів [51].

Широке використання для регенерації ВО отримали процеси коагуляції з використанням коагулянтів. На ефективність процесу коагуляції впливає кількість введеного коагулянту, тривалість його контакту з ВО, температура та інтенсивність перемішування [80].

Речовини, які використовують у процесах коагуляції, поділяють на 4 типи [34, 50, 72]: а) неорганічні електроліти (кальцинована сода, тринатрій фосфат, сірчана кислота та ін.); б) органічні електроліти (аніоногенні ПАР, алкілсульфонати, алкіларилсульфонати); в) неелектроліти (неіоногенні ПАР, диефір диетиленгліколю); г) поверхнево-активні колоїди (крохмаль, лужні витяжки торфу, карбоксиметилцелюлоза) та гідрофільні високомолекулярні речовини.

Процес коагуляції може використовуватись як самостійний процес очищення ВО або слугувати однією зі стадій комбінованого процесу регенерації ВО. Зокрема, авторами [81] запропоновано використовувати коагуляцію ВО карбонатом натрію з метою підготовки сировини для процесу вакуумної перегонки.

Відомий спосіб коагуляції ВО в результаті їх обробки етоксильованим лаурилсульфатом натрію у кількості 2 % мас. на сировину з подальшим перемішуванням та центрифугуванням. В результаті маємо зменшення забрудненості оливи та збільшення виходу очищеного продукту [82].

Існують способи коагуляції ВО, де як коагулянт використовується водний розчин ПАР на основі алкілбензосульфону в кількості 0,5-2,0 % мас. та аміноспирту 0,5-5,0 % мас. [83] та спосіб з використанням водорозчинних алкілбензолсульфокислотами 0,5-1,0 % мас. з аміноспиртом у кількості 0,5-1,0 % мас., з наступним відокремленням очищеної оливи та введенням у ВО оливовмісних відходів даної очищеної оливи в кількості 3-6 % мас. [84].

Серед процесів коагуляції з використання неіоногенних ПАР, відомий спосіб очищення ВО кислотним реагентом у кількості 0,7-1,0 % мас. з оксіетильованим моноалкілфенолом у кількості 2,7-2,8 % мас. [85] та спосіб з використанням водного розчину луку, в який додатково вводять розчин неіоногенних ПАР з концентрацією 7,5-15 % мас. у кількості 1,0-2,0 % мас. на сировину, з подальшою нейтралізацією залишків реагенту 20 %-ним розчином сірчаної кислоти [86].

Сьогодні нарівні з відомими процесами коагуляції ВМО варті уваги методи з використанням розчинів карбаміду. Процес коагуляції ВМО передбачає змішування нагрітої до робочої температури ВМО з певною кількістю водного розчину карбаміду [87] або водного розчину карбаміду, моноетиламіну та хлориду алюмінію [88] упродовж певного проміжку часу. За таких умов активно починаються процеси коагуляції і седиментації частинок дисперсної фази. Нижче розглянемо їх детальніше.

Відомий спосіб очищення ВММО змішуванням попередньо нагрітої до 80-100°C ВММО з 30-50%-ним водним розчином карбаміду, взятого в кількості 1,0 % мас. від маси ВММО, з наступним центрифугуванням очищеної оливи й вилученням забруднень [89].

Авторами [90] запропоновано спосіб очищення ВМО внаслідок попереднього нагрівання оливи й змішування з 30-50%-ним водним розчином карбаміду, взятого в кількості 0,5-1,0 % у розрахунку на сухий карбамід від маси ВМО. Відпрацьовану оливу нагрівають до 70-75°C та після додавання розчину карбаміду в оливу додають 2-2,5% етилового спирту. За встановленої температури оливу витримують упродовж 1 год. постійно перемішуючи, після чого вилучають забруднення центрифугуванням.

На відміну від [89, 90], авторами [91] запропоновано спосіб очищення ВМО від продуктів старіння і забруднень внаслідок змішування попередньо нагрітої оливи та 0,05-0,1% 40%-го аміачного розчину карбаміду в розрахунку на об'єм ВМО й наступним розділенням оливи від забруднень у центрифугуванні двигуна внутрішнього згорання.

Однак, недоліком цих способів є використання водних або спиртових розчинів карбаміду, які при змішуванні з нафтовою оливою здатні утворювати стійку водо-оливну емульсію, сприяють піноутворенню, що негативно впливає на експлуатаційні властивості очищеної оливи.

Селективне розчинення забруднень ВО ґрунтується на вибіркового розчиненні окремих сполук, що забруднюють оливу: кисне-, сірко- і азотовмісних сполук, а за необхідності – поліциклічних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами, що погіршують в'язкісно-температурні властивості оливо [68, 72].

Як селективні розчинники застосовують фурфурол, фенол, його суміш з крезолом, нітробензол, різні спирти, ацетон, метилетиловий кетон та ін [66]. Селективне очищення можна проводити в апаратах типу змішувач-відстійник в поєднанні з випарниками для відгону розчинника (ступінчаста екстракція) або в двох колонах – екстракційній для вилучення з оливо забруднень і

ректифікаційній – для відгону розчинника (безперервна екстракція). Другий спосіб економічніший і отримав ширше застосування у промисловості [66, 80].

Різновидом селективного очищення є обробка ВО пропаном, в результаті якої вуглеводні розчиняються в пропані, а асфальто-смолисті речовини, що знаходяться у ВО в колоїдному стані, випадають в осад [66].

Отже, з вище проведеного огляду фізико-хімічних методів регенерації ВО випливає, що дані методи досить ефективно очищають оливи від домішок і "шкідливих" компонентів, але головний їхній недолік – це досить висока вартість сорбентів або високі економічні витрати на одиницю регенованої оливи. Також наявні складнощі з підбором коагулянтів та оптимальних умов (кількість введеного коагулянту, тривалість його контакту з ВО, температура та інтенсивність перемішування) для ефективного проведення процесу коагуляції.

#### 1.7. Характеристика комбінованих методів регенерації відпрацьованих олив

На підставі проведеного вище аналізу фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів регенерації ВО можна констатувати, що більшість з них не можуть використовуватись як самостійні процеси регенерації ВО. Під час регенерації ВО найчастіше потрібно використовувати комбінацію процесів, що дозволять одержати високий вихід та якість регенованих олив. Для підбору оптимальної комбінації різноманітних методів регенерації варто враховувати кількість зібраних ВО, проводити аналіз продуктів їхнього старіння та зміни експлуатаційних властивостей, а також враховувати вимоги до регенованих олив з метою забезпечення економічної доцільності проведеної регенерації та виходу високоякісної регенованої оливи. Варто зазначити, що обрані комбінації методів регенерації ВО повинні характеризуватись високою екологічністю процесу та утворенням невеликої кількості побічних продуктів процесу або можливістю їхньої подальшої утилізації.



Широке практичне застосування в промисловості отримали наступні комбіновані способи регенерації ВО: відстоювання і фільтрація; відгін палива; адсорбційне очищення і фільтрація; обробка кислотою, адсорбентом та фільтрація; обробка ультразвуком та адсорбційне очищення, екстракція та адсорбційне очищення; деасфальтизація та коагуляція тощо [34, 50, 92-94].

Авторами [95] запропоновано комплексну блок-схему регенерації ВО, яка включає такі стадії: коагуляцію, адсорбційне очищення, відстоювання, центрифугування та відгін палива. В результаті проведених стадій одержали компонент базової оливи.

У роботі [96] розроблено метод комплексної переробки ВМО, згідно якого ВО спершу відстоюється або центрифугується з метою вилучення механічних домішок та води. Очищена олива на наступній стадії процесу подається на вакуумну перегонку, де розділяється на два потоки. Потік I – фракції, що википають за температури до 400 °С, містять у своєму складі паливо, яке потрапило в оливу під час експлуатації та легкі фракції, що утворились внаслідок вакуумної перегонки. Потік II – фракція, що википає за температури понад 400°С, яка в своєму складі містить асфальто-смолисті речовини, що утворились під час окиснення вуглеводнів олив внаслідок її експлуатації. Одержаний потік II слугує сировиною для одержання нафтового коксу, окиснення нафтових залишків з одержанням бітуму, а також для коксування вугільної шихти.

Потік I спрямовується на атмосферну перегонку, де розділяється на два потоки: потік III – фракція, що википає до 360 °С, слугує сировиною для виробництва палива; потік IV – фракція, що википає за температур 360-400 °С, слугує базовим компонентом для виробництва моторних і трансмісійних олив за умови введення різноманітних пакетів присадок [96].

Розроблена установка для регенерації ВО [97], до якої входять наступні блоки: відстоювання, центрифугування, вилучення легкокиплячих фракцій та води, ультразвукової обробки, мікрофільтрації та компаундування. В результаті

проведеної регенерації одержують високоочищений компонент базової оливи, який можна подавати на компаундування для виробництва товарних олив.

Авторами [98] розроблено спосіб регенерації ВО коагуляцією та мікрофільтрацією за допомогою полімерних, металокерамічних та вуглеводневих мембран розміром 0,03-0,10 мкм. Очищена олива, одержана в цьому процесі, характеризується відсутністю механічних домішок та може слугувати базовим компонентом при виробництві товарних олив.

На основі огляду літературних джерел по комбінованих методах регенерації ВО можна стверджувати, що використання даних методів дозволяє одержувати високоякісні оливи, що можуть слугувати сировиною для виробництва товарних олив. Проте, варто зазначити що дані методи економічно вигідні за умови регенерації значних обсягів ВО.

#### 1.8. Постановка задачі досліджень

На підставі проведеного аналізу наявних джерел літератури встановлено, що є велика кількість інформації щодо проблеми регенерації відпрацьованих олив. У цих джерелах описані особливості різноманітних процесів, за допомогою яких можна покращувати окремі характеристики відпрацьованих олив або навіть повністю відновлювати їхні експлуатаційні властивості. Однак в літературі немає однозначної відповіді, що потрібно зробити, аби відрегенерувати відпрацьовану оливу певної групи – переважна більшість інформації стосується сумішей відпрацьованих олив. Оскільки моторні оливи – це найбільша група олив з огляду на річну кількість їх використання, тому вивчення процесів регенерації варто розпочинати саме з цієї групи. Розуміння усіх процесів і явищ, які відбуваються внаслідок експлуатації моторних олив у двигунах внутрішнього згорання, дасть змогу науково обґрунтовано підійти до проблеми регенерації цих олив.

Для вибору методу регенерації варто враховувати наявний вітчизняний та світовий досвід, відображений в огляді літератури. Крім цього важливим

аспектом роботи є пошук нових високоефективних методів регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олів. Остаточним результатом роботи повинні стати технологічні рекомендації щодо одержання з відпрацьованих мінеральних моторних олів високоякісних базових олів або, принаймні, компонентів базових олів даної групи.

Для вирішення проблеми регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олів необхідно вирішити такі наукові завдання:

- провести обґрунтований вибір об'єктів досліджень – відпрацьованих мінеральних моторних олів різних марок; здійснити відбір проб свіжих та ВММО до та після експлуатації в двигунах внутрішнього згорання;
- вивчити зміну складу і властивостей досліджуваних мінеральних моторних олів до та після експлуатації з метою вибору оптимального методу регенерації відпрацьованих олів;
- провести функціонально-вартісний аналіз та визначити, який з відомих методів є оптимальним для регенерації саме відпрацьованих мінеральних моторних олів;
- вивчити основні закономірності обраного в результаті ФВА методу регенерації ВММО;
- встановити можливість удосконалення наявного методу регенерації ВО в присутності карбаміду та використати його для регенерації саме ВММО;
- вивчити основні закономірності процесу термоокиснення ВО та встановити можливість використання цього нового методу для регенерації саме ВММО;
- розробити основи технології процесу регенерації ВММО.

## РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИКОРИСТОВУВАНИХ РЕЧОВИН. МЕТОДИКИ  
ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

## 2.1. Характеристика вихідних речовин

Для регенерації мінеральних моторних оливо використовували відпрацьовані оливи марок М-10ДМ та NORMAL 15W40, які використовувались у дизельних та бензинових двигунах відповідно. З метою встановлення зміни експлуатаційних властивостей оливо у процесі їхнього використання, визначали експлуатаційні властивості відповідних товарних (свіжих) марок оливо:

- відпрацьована мінеральна моторна олива М-10ДМ – злита з картера двигуна трактора Т-150 після весняно-осіннього сезону польових робіт;
- товарна мінеральна моторна олива М-10ДМ складається з суміші дистилятного і залишкового компонентів, одержаних з сірчистих нафт та пакету присадок, який покращує антикорозійні та антизношувальні властивості оливо марки ДМ. Вона призначена для експлуатації в зимовий та літній періоди для високофорсованих дизельних двигунів з турбонаддувом, які працюють у важких умовах. Найбільш широко вона застосовується у сільсько-господарській техніці, зокрема у двигунах колісно-гусеничних тракторів (ЮМЗ, МТЗ-80, Т-150, К-700 тощо). В процесі її експлуатації у дизельному ДВЗ вона перебуває у різних температурних зонах: стінки циліндра камери згорання й поршневі кільця (2500-3000°C), днище поршня (250-300°C), кривошипно-шатунний механізм (~100-120°C) й картері ДВЗ (80-90°C) [99];
- відпрацьована мінеральна моторна олива NORMAL 15W40 – злита з картера двигуна автомобіля ВАЗ 21099 після пробігу авто 10000 км;
- товарна мінеральна всесезонна моторна олива NORMAL 15W40 призначена для використання у високофорсованих бензинових двигунів.

Завдяки великому вмісту диспергуючих, мийних і антиокиснювальних присадок забезпечує надійну роботу двигуна в важких умовах експлуатації. Запобігає утворенню лакових відкладень і шламів на деталях двигуна, відмінно захищає від зношення [100].

- Суміш мінеральних ВМО (зразок 1) – відібрана з СТО в жовтні 2014 р., являє собою суміш ВММО злитих з бензинових та дизельних двигунів, експлуатаційні властивості якої подані у табл. 2.1.
- Суміш мінеральних ВМО (зразок 2) – відібрана з СТО у вересні 2015р., являє собою суміш ВММО злитих з бензинових двигунів, експлуатаційні властивості якої подані у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

## Експлуатаційні властивості зразків ВО відібраних з СТО

Зразки ВО	Кислотне число, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		Індекс в'язкості
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>	
Суміш мінеральних ВМО (зразок 1)	2,27	62,54	12,05	109
Суміш мінеральних ВМО (зразок 2)	6,98	21,38	5,38	122

Для проведення аналізів та експериментів використовували такі реактиви:

- петролейний ефір – фр. 40-65°C, марки «чда»;
- бензол – марки «чда»;
- ізопропіловий спирт (ізопропанол) – марки «хч»;
- калій гідроксид – марки «хч»;
- хлоридна кислота – водний розчин хлоридної кислоти, непрекурсорний, марки «хч»;
- бензин «Галоша» – марки «хч»;
- карбамід – марки «хч».

## 2.2. Методики проведення аналізів

2.2.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей. Аналіз фізико-хімічних властивостей об'єктів досліджень здійснювали за стандартизованими методиками:

- визначення в'язкості згідно [101];
- визначення вмісту води згідно [102] ;
- визначення коксивності згідно [103] ;
- визначення зольності згідно [104] ;
- визначення густини згідно [105] ;
- визначення кислотного та лужного числа згідно [106, 107] ;
- визначення температури спалаху згідно [108] ;
- визначення температури застигання згідно [109] ;
- визначення механічних домішок згідно [110].

2.2.2. Визначення групового вуглеводневого складу олив. Груповий вуглеводневий склад олив вивчали методом рідинно-адсорбційною хроматографією. Це вид хроматографії, у якій рухомою фазою (елюентом) є рідина – органічні розчинники, вода, водні та сольові розчини. Нерухомою фазою може бути твердий сорбент, твердий носій з нанесеною на його поверхню рідиною або гелем.

Як адсорбент використовували силікагель марки АСК. Силікагель  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  має аморфну структуру, його внутрішня поверхня енергетично неоднорідна через наявність кількох типів безладно розподілених силанольних ОН-груп. Окрім ОН-груп в адсорбційних процесах беруть участь і поверхневі силосанові групи  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Присутня в силікагелі вода утримується у ньому завдяки взаємодії з поверхневими силанольними групами і за рахунок капілярної конденсації.

Фракції вуглеводнів вимивали петролейним ефіром та бензолом, а асфальто-смолисті речовини десорбували спирто-бензольною сумішшю за стандартною методикою [111].

2.2.3. Диференційно-термічний аналіз. Дослідження термічної стійкості зразків олив проводили на дериватографі Q-1500D системи «Паулік-Паулік-Ердей» з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера [112]. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 град./хв. в атмосфері повітря. Маса зразків становила 100 мг. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

2.2.4. Рентгенофлуоресцентний аналіз. Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз [113] для визначення елементного складу олив проводили на мобільному прецизійному аналізаторі EXPERT 3L, призначеного для визначення масової частки хімічних елементів в однорідних монолітних та порошкоподібних об'єктах. Для проведення аналізу підготували зразки оливи, які висушували за температури 450°C упродовж 4-ох годин, охолодили в ексикаторі та перетерли в порошок.

2.2.5. ІЧ-спектральний аналіз. ІЧ-спектральний аналіз вихідної й відпрацьованої оливи здійснювали на приладі Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми PerkinElmer в кюветі з селеніду цинку товщиною 0,1036 мм. Використовували програму Spectrum v.10.03.06.

2.2.6. Функціонально-вартісний аналіз. З метою вибору оптимальної технології регенерації ВО доцільно використати функціонально-вартісний аналіз (ФВА) відомих технологій регенерації, який дає змогу одночасно сформулювати основу ранжирування і має достатньо простий математичний апарат обрахунків [114-116]. Метод парних порівнянь ФВА передбачає процес

ранжирування вибраних характеристик за ступенем важливості (вагомості). Для цього кожній характеристиці присвоюється певний індекс.

Виходячи з кількості характеристик  $n$ , за виразом 2.1 визначаємо необхідну кількість порівнянь.

$$p = \frac{n(n-1)}{2} \quad (2.1)$$

При парному порівнянні вибраних характеристик використано три ступені вагомості: більш значима – оцінка 1,5, менш значима – оцінка 0,5 і рівнозначні між собою – оцінка 1. Згідно методики ФВА опитано  $X$  незалежних експертів, кожному з яких запропоновано порівняти попарно характеристики  $X_1$ - $X_9$  та вибрати з кожної пари більш вагому характеристику технологій регенерації ВО.

Сумарну середню оцінку ступеня вагомості кожної з вибраних характеристик розраховували як результат оцінки всіх експертів за виразом:

$$k_1 = \frac{\sum_{i=1}^m B_1}{m} \quad (2.2)$$

де  $B_1$  – значення ступеня вагомості характеристики, визначені кожним експертом;

$m$  – кількість експертів.

Другу середню оцінку  $k_2$  другого з двох порівнюваних критеріїв визначали за виразом:

$$k_2 = 2 - k_1 \quad (2.3)$$

На основі даних експертного опитування заповнюється таблиця пріоритетів характеристик. Значення, розташовані вище головної діагоналі матриці, відповідають середнім оцінкам  $k_1$ , а значення, розташовані нижче головної діагоналі – оцінкам  $k_2$ . Коефіцієнт пріоритету розрахований для кожної стрічки таблиці за формулою:

$$k_{\text{приор.}} = \frac{\sum_{i=1}^{m-1} k_i}{n(n-1)} \quad (2.4)$$



де значення  $\sum_{i=1}^{m-1} k_i$  беруться з таблиці;  $n$  – кількість порівнюваних характеристик.

### 2.3. Методики проведення експериментів

2.3.1. Вакуумна перегонка відпрацьованих олив. Перегонку у вакуумі застосовують для розділення сумішей або очищення висококиплячих речовин, які за температури кипіння при нормальному тиску розкладаються, полімеризуються або піддаються іншому хімічному перетворенню. Вакуумну перегонку ВО на фракції здійснювали на лабораторній установці, яка зображена на рис. 2.1. Вакуумну перегонку проводили до температури 350°C та залишкового тиску 1,07-1,20 кПа згідно методики [111].

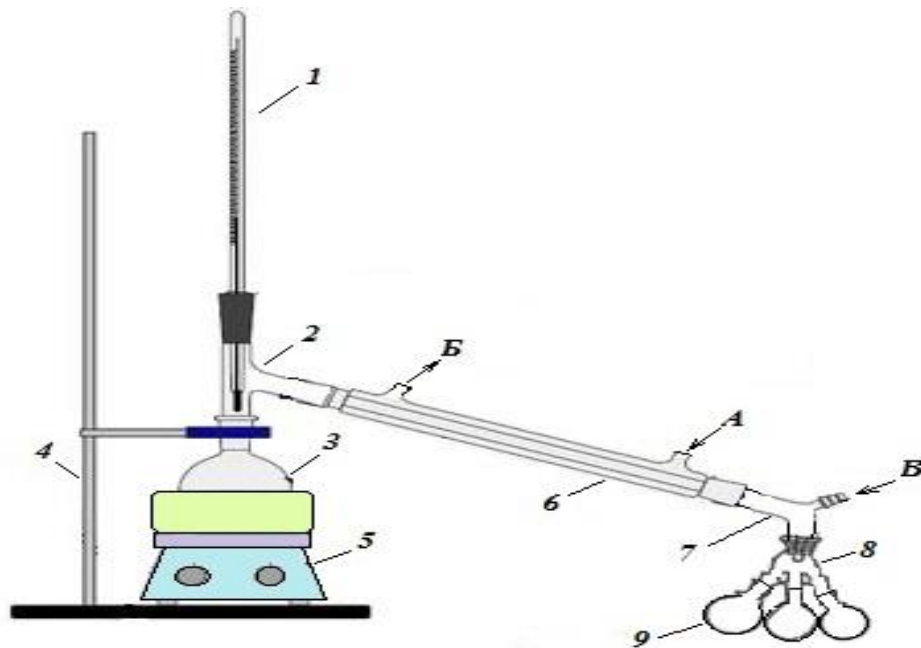


Рис. 2.1. Лабораторна установка вакуумної перегонки ВО:

1 – термометр, 2 – алонж, 3 – круглодонна колба для дистиляції, 4 – штатив,  
5 – колбонагрівач, 6 – холодильник, 7 – алонж для вакууму,  
8 – «павук» для розділення; 9 – круглодонна колба-приймач. А – вхід  
гарячої води, Б – вихід гарячої води, В – до вакуумного насосу.

2.3.2. Очищення відпрацьованих мінеральних моторних олив карбамідом. Очищення ВММО карбамідом проводили на лабораторній установці, яка

наведена на рис 2.2. У ємність, обладнану механічним перемішуванням, термометром та дозатором для подачі реагенту, завантажують ВММО, після чого її нагрівають до температури процесу та після її досягнення через дозатор при безперервному перемішуванні додають кристалічний карбамід через певні однакові проміжки часу рівними порціями.

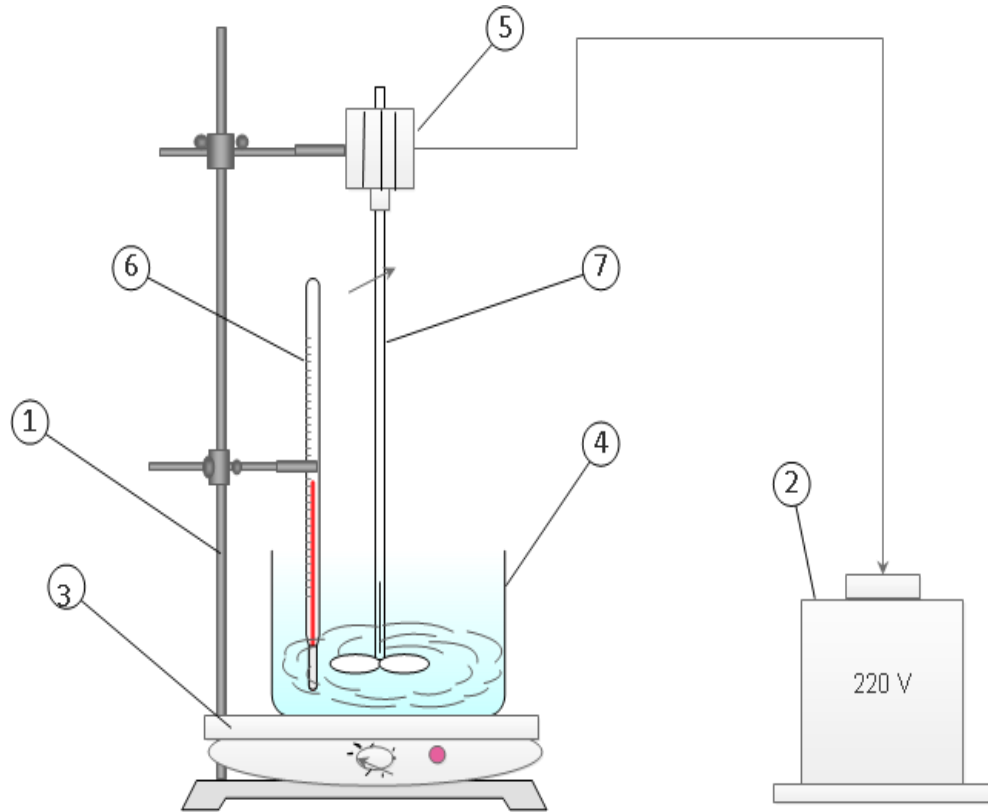


Рис. 2.2. Лабораторна установка для очищення ВММО карбамідом  
 1 – штатив; 2 – блок живлення; 3 – електронагрівач; 4 – ємність;  
 5 – електродвигун; 6 – термометр; 7 – перемішувальний пристрій

Після додавання останньої порції карбаміду процес здійснюють за раніше встановленої температури до закінчення виділення газу з реакційної суміші. Після закінчення процесу реакційну суміш охолоджують й переносять у ділительну воронку для відстоювання, після чого нижній шар осаду вилучають, а верхній шар очищеної оливи подають на фільтрування.

2.3.3. Термоокиснювальна регенерація відпрацьованих мінеральних моторних олив. Термоокиснювальну регенерацію ВММО проводили на



допомогою пропелерної мішалки. Електродвигун (3) приводу мішалки розташований в герметичному сталевому корпусі, який кріпиться до верхньої частини холодильника (2). В корпусі є прохідний ізолятор (4), через який підводиться електричний струм до двигуна. Електродвигун працює в умовах підвищеного тиску повітря, що виключає сальниковий пристрій в реакторі.

Вертикальне переміщення реакційної суміші в реакторі досягається за рахунок встановленої в корпусі реактора циліндричної труби (6). При роботі мішалки здійснюється циркуляція реакційної суміші в напрямку: догори – по внутрішньому простору труби – донизу у простір між корпусом реактора і труби.

Перед початком досліду у реактор (1) з балону (15) подається азот для видалення з реактора повітря та запобігання передчасного окиснення реакційної суміші. Подача азоту регулюється вентилем. Одночасно відбувається нагрівання реакційної суміші в реакторі за допомогою електронагрівача (14).

Повітря, яке подається на окиснення в реактор (1), нагнітається компресором (10), накопичується у ресивер (9), де очищується від води та оливи. Доосушується повітря у адсорбері (8), проходячи через шар силікагелю. Тиск у ресивері (9) контролюється манометром. Витрата повітря вимірюється ротаметром та регулюється вентилем. Тиск повітря контролюється манометром. Для запобігання попадання продуктів реакції і парів води в корпус електродвигуна (3) можна створювати зворотній тиск шляхом подачі туди стиснутого повітря або азоту. У цьому випадку витрата повітря вимірюється ротаметром і регулюється вентилем.

Після досягнення у реакторі (1) заданої температури через вентиль у реактор подається повітря. Тиск у реакторі (1) підтримується на заданому рівні за рахунок відбору частини газів окиснення через вентиль у балон (16), тиск в якому контролюється за допомогою манометра. Якщо гази не відбиралися, то через вентиль вони викидалися в атмосферу.

Температура реакційної суміші вимірюється термопарою (5) та регулюється ЛАТРом (13).

Після завершення досліду подача повітря в реактор (1) припиняється, вимикається нагрівання та перекривається відбір газу у балон (16). Після цього в реактор з балону (15) знову подається азот для видалення із системи непрореагованого кисню і припинення реакцій окиснення. Від штуцера знизу реактора (1) від'єднують трубку, по якій подається азот та повітря, і реактор занурюють у ємність з холодною водою для швидкого охолодження реакційної суміші. При досягненні реакційною сумішшю температури 30-40°C охолодження припиняється, надлишковий тиск стравлюється через вентилі, реактор (1) від'єднують від фланця з холодильником (2), і реакційна суміш вивантажується з реактора. Після термоокиснення одержана олива подається на вакуумну перегонку з метою відокремлення бажаного оливного компоненту.

## РОЗДІЛ 3

## ЗМІНИ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ДВИГУНАХ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРАННЯ

Мінеральні моторні оливи в результаті експлуатації двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) змінюють свої склад та властивості. Саме тому після певного пробігу транспортних засобів здійснюють заміну моторної оливи. Тривалість ефективної роботи моторної оливи залежить від її характеристик, а також від характеристики двигуна та умов його експлуатації.

З метою вибору методу регенерації ВММО необхідно дослідити, як саме змінюються властивості та склад різних типів олив після змащування ДВЗ впродовж регламентованого пробігу. Для цього обрано два типи найпоширеніших мінеральних моторних олив, а саме:

- М-10ДМ – олива, призначена для змащування дизельних двигунів;
- NORMAL 15W40 – олива, призначена для змащування бензинових двигунів.

В окремих літературних джерелах [21-26] описані основні закономірності процесів старіння відпрацьованих олив. Однак наявна інформація стосується переважно суміші ВО. Тому з метою вибору оптимальної технології процесу регенерації ВММО необхідно детально вивчити зміну властивостей та складу саме моторних олив внаслідок їхнього тривалого використання в двигунах внутрішнього згорання. З цією метою використовували стандартизовані методики, описані в розділі 2.2. Також на основі результатів досліджень і даних літератури необхідно встановити імовірний механізм перетворень окремих компонентів мінеральних моторних олив в процесі експлуатації в ДВЗ.

### 3.1. Вивчення зміни складу і властивостей мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання в дизельному двигуні

Для досліджень використовували вихідну та відпрацьовану мінеральну моторну оливу М-10ДМ. Загальна характеристика цієї оливи наведена в підрозділі 2.1. Для встановлення механізму перетворень компонентів цієї оливи внаслідок експлуатації в ДВЗ вивчали зміну фізико-хімічних показників та групового вуглеводневого складу, а також здійснювали диференційно-термічний та ІЧ-спектральний аналізи. Також вивчали, як змінюється вміст неорганічних речовин в оливі.

#### 3.1.1. Вивчення зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання в ДВЗ.

Для вивчення зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи М-10ДМ внаслідок її експлуатації в дизельному двигуні використовували стандартизовані методики, описані в підрозділі 2.2. Характеристика вихідної та відпрацьованої оливи М-10ДМ, а також вимоги до цієї оливи згідно нормативної документації [99] подані в табл. 3.1.

Встановлено, що внаслідок експлуатації погіршуються в'язкісні характеристики оливи, зокрема зменшується кінематичні в'язкість при 50°C та 100°C, а також індекс в'язкості (ІВ). Ці показники погіршуються настільки, що не задовольняють вимогам (табл. 3.1). Зменшується також густина оливи. Все це, очевидно, є наслідком як зміни групового вуглеводневого складу оливи, так і потрапляння в оливу незначної кількості дизельного палива, що в свою чергу підтверджується зменшенням температури спалаху у ВО.

Збільшення коксивності і зольності у ВО очевидно є результатом підвищення вмісту асфальто-смолистих речовин в оливі, а також потрапляння в оливу мікрочастинок, утворених при терті металевих деталей двигуна внутрішнього згоряння.

Дуже важливою є зміна функційних чисел (кислотного і лужного). Як бачимо з отриманих результатів (табл. 3.1), кислотне число у відпрацьованій оливі значно вище, ніж у свіжій оливі. Це, очевидно, є результатом утворення окремих сполук кислого характеру під дією високих температур у ДВЗ і може спричиняти прискорення корозійних процесів. Зменшення лужного числа свідчить про спрацювання мийно-диспергуючих присадок і може бути причиною утворення відкладів у двигуні.

Таблиця 3.1

Зміна фізико-хімічних характеристик вихідної та відпрацьованої оливи  
М-10ДМ

Показник	М-10ДМ		
	Вихідна олива	Відпрацьована олива	Вимоги до оливи [99]
В'язкість:			
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	60,13	51,65	–
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	11,40	10,22	≥ 11,4
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,27	5,05	–
Індекс в'язкості	95	88	≥ 90
Температурний коефіцієнт в'язкості:			
ТКВ <sub>0-100</sub>	23,25	17,87	–
ТКВ <sub>20-100</sub>	6,27	8,71	–
Густина, кг/м <sup>3</sup>	889	884	≤ 905
Кислотне число, мг КОН/г	1,30	2,71	–
Лужне число, мг КОН/г	8,83	0,35	≥ 8,2
Вміст води, %	сліди	0,14	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,023	0,062	≤ 0,025
Коксивність, %	1,44	2,30	–
Зольність, %	0,713	0,940	≤ 1,5
Температура застигання, °С	–20	–19	≤ –18
Температура спалаху (у відкритому тиглі), °С	230	215	≥ 220

Аналізуючи отримані результати бачимо, що переважна більшість показників погіршується настільки, що вже не задовольняє вимогам до оливи М-10ДМ, а значить не виконує своїх функцій і не може далі використовуватися у ДВЗ.



Оскільки зміна групового складу оливи є однією з основних причин зміни її експлуатаційних властивостей, тому необхідно було встановити груповий склад вихідної та відпрацьованої оливи М-10ДМ.

3.1.2. Вивчення зміни групового вуглеводневого складу мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання у ДВЗ.

Відомо, що до складу оливи входять парафінові вуглеводні (н- та ізобудови), нафтеніві вуглеводні з парафіновими ланцюгами різної довжини, ароматичні вуглеводні (моно-, бі- та поліциклічні), а також нафтенно-ароматичні з парафіновими ланцюгами; асфальто-смолисті речовини, сірко-, кисне- та азотовмісні органічні речовини [117].

Груповий вуглеводневий склад свіжої та відпрацьованої оливи М-10ДМ визначали хроматографічним методом за методикою, описаною в пункті 2.2.2. Результати вивчення групового складу оливи М-10ДМ подані в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Груповий вуглеводневий склад вихідної та відпрацьованої оливи М-10ДМ

Група вуглеводнів	Вміст, % мас. в оливі	
	вихідній	відпрацьованій
Парафіно-нафтеніві, $n_D^{20}$ до 1,49	75,24	70,98
Ароматичні моноциклічні, $n_D^{20} = 1,49-1,510$	5,63	10,71
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} = 1,511-1,530$	15,74	14,15
Ароматичні поліциклічні, $n_D^{20} = 1,531-1,560$	1,76	1,21
Асфальто-смолисті речовини, $n_D^{20} > 1,560$	1,63	2,95

Встановлено, що в процесі експлуатації оливи М-10ДМ відбулися такі зміни групового вуглеводневого складу:

- зменшення вмісту парафіно-нафтенівіх вуглеводнів;
- збільшення сумарного вмісту ароматичних вуглеводнів;
- збільшення вмісту асфальто-смолистих речовин.

Такі зміни, ймовірно, пов'язані з перебігом процесів деструкції та циклізації аліфатичних вуглеводнів, ущільнення ароматичних вуглеводнів, а також окиснення усіх груп вуглеводнів з утворенням кисневмісних продуктів.

Зміна групового вуглеводневого складу оливи М-10ДМ повністю узгоджується з змінами її експлуатаційних характеристик (табл. 3.1), зокрема з зміною індексу в'язкості. Авторами [118] встановлено, що з переходом від парафіно-нафтової частини оливного компонента до моноциклічної і в подальшому біциклічної ароматики ІВ плавно знижується.

3.1.3. Вивчення зміни термічної стійкості мінеральної моторної оливи М-10ДМ після використання у ДВЗ.

Моторні оливи суттєво впливають на надійність роботи ДВЗ. Здатність оливи протидіяти термічному, механічному та хімічному впливу є запорукою максимальної тривалості роботи двигуна. Основним фактором, що впливає на ресурс моторної оливи, є температура на поверхнях тертя та нагрітих деталей. У зв'язку з цим термічна стійкість оливи є одним з основних показників при її виборі для двигунів різного ступеня навантаження. Водночас температура впливає як на процеси окиснення, так і на процеси деструкції присадок та вуглеводневої основи оливи [119, 120]. Температурний метод випробування мастильних шарів дає змогу одержати дані щодо термічної стійкості при терті практично будь-яких мастильних матеріалів.

Термічну стійкість оливи М-10ДМ визначали за допомогою диференційно-термічного аналізу за методикою описаною в пункті 2.2.3.

За результатами термогравіметричних (TG), диференційних термогравіметричних (DTG) досліджень та за даними диференційного термічного аналізу (DTA) термоліз зразків вихідної та відпрацьованої мінеральної моторної оливи М-10ДМ відбувається впродовж трьох і двох стадій відповідно (табл. 3.3; рис. 3.1, 3.2).

Термоліз зразка вихідної моторної оливи М-10ДМ (рис. 3.1) відбувається впродовж трьох стадій. Перша стадія, на якій зразок втрачає основну частину маси ( $\Delta m = 87,20\%$ ), протікає в температурному інтервалі 20-390°C. Вона супроводжується появою яскравого екзотермічного ефекту на кривій DTA з максимумом за температури 347°C і відповідає термоокисній деструкції

вуглеводнів, що входять до складу зразка вихідної оливи, та частковому їхньому згоранню.

Таблиця 3.1

Результати диференційно-термічного аналізу зразків моторної оливи М-10ДМ

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрати маси, %	Максимум екзотермічного ефекту, °С
Вихідна М-10ДМ (1)	I	20-390	87,20	347
	II	390-577	11,45	494
	III	577-725	1,35	640
Відпрацьована М-10ДМ (2)	I	20-387	89,47	331
	II	387-650	10,53	479

Друга стадія протікає в області температур 390-577°С. Вона супроводжується появою наступного екзоефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 494°С та відповідає згоранню піролітичних залишків зразка ( $\Delta m = 11,45\%$ ).

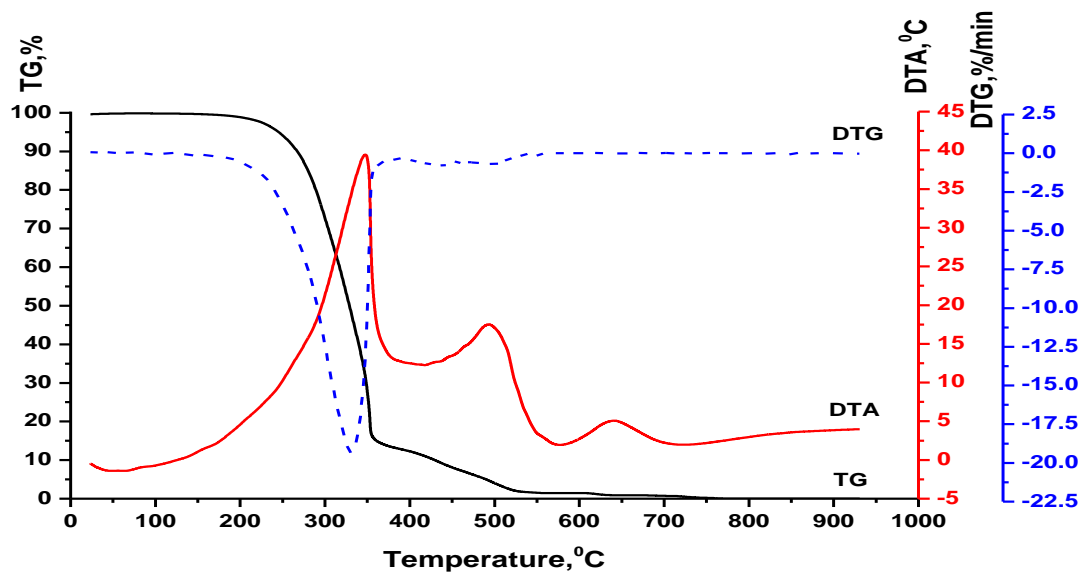


Рис. 3.1. Термограма зразка вихідної моторної оливи М-10ДМ

На третій стадії термолізу в температурному інтервалі 577-725°С відбувається згорання карбонізованого залишку зразка вихідної оливи. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразка ( $\Delta m = 1,35\%$ ) та появою третього екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 640°С.

На відмінну від зразка вихідної мінеральної моторної оливи М-10ДМ, термоліз зразка відпрацьованої оливи (рис. 3.2) відбувається впродовж 2-ох стадій.

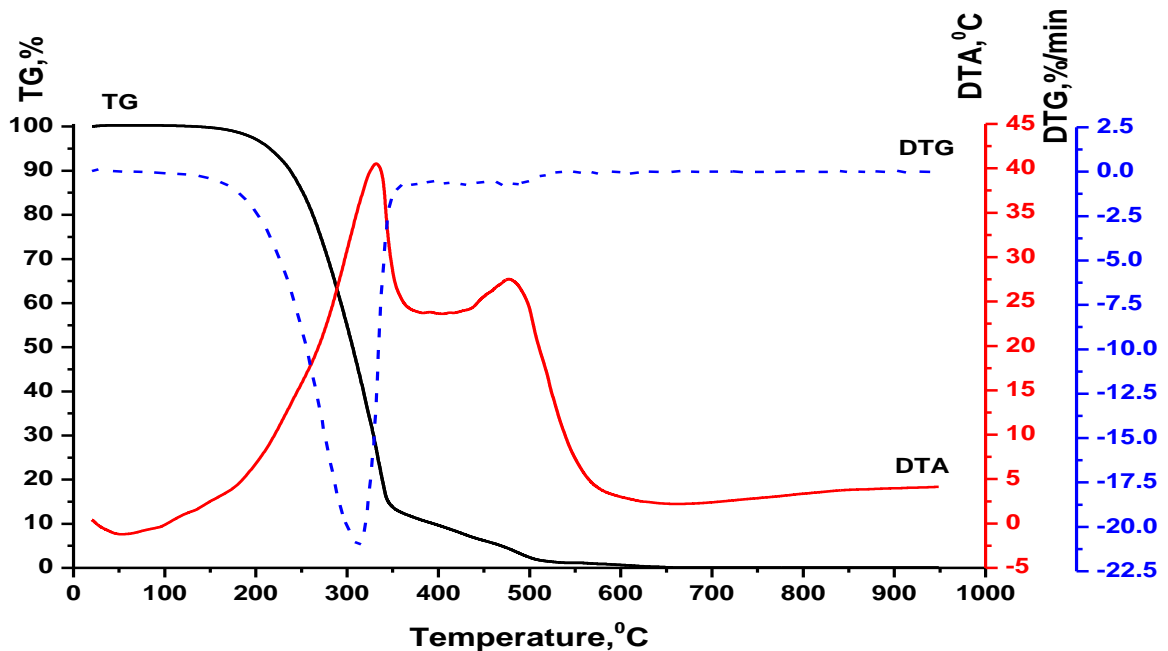


Рис. 3.2. Термограма зразка відпрацьованої моторної оливи М-10ДМ

Перша стадія, яка відповідає термоокисній деструкції зразка ВО та частковому згоранню продуктів деструкції ( $\Delta m = 89,47\%$ ), протікає в температурному інтервалі 20-387°C. На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється перший екзотермічний ефект з максимумом за температури 331°C.

На другій стадії в температурному інтервалі 387-650°C відбувається повне згорання піролітичних залишків зразка ВО ( $\Delta m = 10,53\%$ ) і на кривій DTA з'являється другий екзоефект з максимумом за 479°C.

Варто зазначити, що зразок відпрацьованої оливи відзначається нижчою термостійкістю порівняно зі зразком вихідної оливи. Такий факт можна пояснити спрацьованістю пакету присадок, які містяться в зразку. В процесі нагрівання зразок 2 інтенсивніше втрачає масу (рис. 3.3), а максимумами екзотермічних ефектів цього зразка, у порівнянні із зразком вихідної оливи, зміщені в область нижчих температур (рис. 3.4).

Згорання піролітичних залишків зразка ВО у порівнянні із зразком вихідної оливи протікає в одну стадію і супроводжується появою лише одного, більш яскравого порівняно із зразком вихідної оливи, екзотермічного ефекту на кривій ДТА.

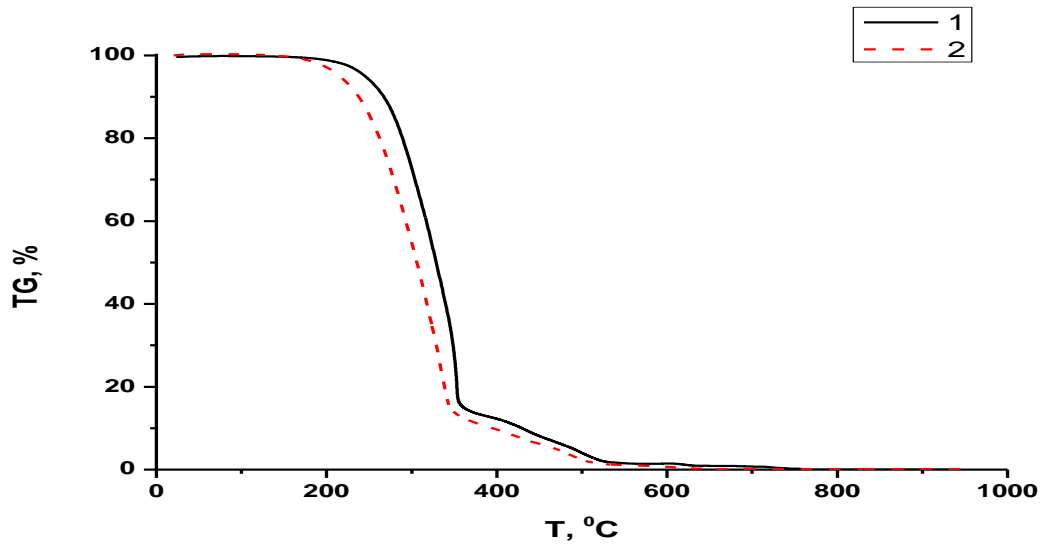


Рис. 3.3. Порівняння кривих TG зразків оливи:

1 – вихідна олива М-10ДМ; 2 – відпрацьована олива М-10ДМ

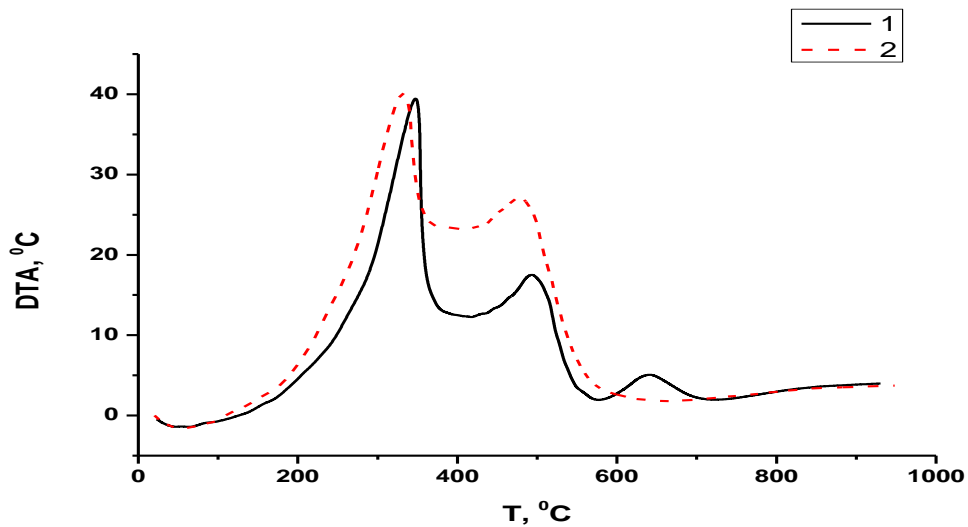


Рис. 3.4. Порівняння кривих ДТА зразків оливи:

1 – вихідна олива М-10ДМ; 2 – відпрацьована олива М-10ДМ

Згорання залишків зразка 1 протікає у більш широкому інтервалі температур, в дві стадії. Цьому процесу відповідає поява двох екзотермічних ефектів, які з'являються на кривій ДТА в температурному інтервалі 390-725°C.

Отже, дериватографічними дослідженнями встановлено, що термічна стійкість відпрацьованої оливи є значно нижчою від термічної стійкості вихідної оливи. Це, очевидно, є результатом зміни групового та хімічного складу моторних олив внаслідок їхньої тривалої експлуатації у ДВЗ

3.1.4. Вивчення зміни вмісту неорганічних компонентів в мінеральній моторній оливі М-10ДМ після використання у ДВЗ.

Товарні моторні оливи містять неорганічні компоненти, які входять до складу присадок, що вводяться в оливу для покращення її експлуатаційних властивостей. Під час експлуатації оливи в ДВЗ присадки спрацьовуються. Відомо, що за спрацьованістю присадок можна робити висновок щодо довговічності роботи двигуна та тривалості дії мастильних матеріалів [24]. Аналіз вмісту металів – індикаторів зношення деталей двигуна – та аналіз закономірності зміни елементного складу оливи, є ефективним інструментом контролю властивостей моторних олив і діагностики несправних вузлів двигунів. Фірми, виробники автомобілів, такі як Detroit Diesel, Caterpillar, Cummins, нормують вміст металів у моторних оливах. Так, при перевищенні концентрації від 15 до 150 ppm таких елементів, як Fe, Сt, Pb, Cu, Sn, Al, Si, В, Na, К рекомендується заміна моторної оливи [121]. Надмірне підвищення вмісту металів у моторних оливах є однією з причин їхньої періодичної заміни у двигунах внутрішнього згоряння [122].

Більшість промислових присадок та їхніх композицій містять у своєму складі кисень, сірку, фосфор, азот, хлор, кальцій, барій, цинк, магній, стронцій і такі функціональні групи, як карбоксильна, гідроксильна, сульфогрупа, дитіофосфатна, аміногрупа, трихлорметильна тощо [25].

Авторами [122] встановлено, що практично всі завдання з визначення елементного складу різних нафтопродуктів можна ефективно вирішити за допомогою фізичних методів аналізу: атомно-емісійних, атомно-адсорбційних та рентгеноспектральних. В плані селективності, швидкості, автоматизації, метрологічних характеристик, економічності та продуктивності

рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) є одним з провідних методів для визначення елементного складу нафтопродуктів. Тому саме цей метод було обрано для дослідження складу вихідної та відпрацьованої оливи М-10ДМ.

Рентгенофлуоресцентний аналіз, проведено за методикою, описаною в пункті 2.2.4. Результати аналізу подані у табл. 3.4 показали, що у вихідній та відпрацьованій оливі М-10ДМ присутні хімічні елементи, які входять як до складу присадок, так і до складу деталей ДВЗ.

Таблиця 3.4

## Рентгенофлуоресцентний аналіз складу моторної оливи М-10ДМ

Елемент	Вміст в оливі М-10ДМ, ppm	
	Вихідна	Відпрацьована
P	1024,34	2950,99
S	2383,09	6166,21
Ca	7561,90	16006,38
Ti	13,82	53,79
Mn	1,92	7,09
Fe	10,34	307,10
Zn	1021,58	4033,07
Sr	1,32	4,14
Zr	0,12	0,17
Mo	0,36	1,48
Pb	1,20	26,90

На підставі виявлених елементів, можна зробити висновок щодо наявності присадок у вихідній мінеральній моторній оливі М-10ДМ [25]:

- P, S, Zn – свідчить про наявність в оливі антиокиснювальних та протизношувальних присадок (наприклад: ДФ-11, ЛАНІ-317, AntiWear, ZDDP тощо);
- Ca, Mn, Fe, Sr, Zr – входить до складу мийно-диспергуючих присадок (наприклад: СК-3);
- Ti, Mo, Pb – входять до складу модифікаторів тертя (наприклад: MoS<sub>2</sub>, нафтенат свинцю);

– Мо, Рb – входить до складу інгібіторів корозії, реметалізаторів та антифрикційних додатків;

Зміна вмісту цих елементів у відпрацьованій оливі свідчить про наявність в товщі оливи елементів зношування деталей ДВЗ, а також про потрапляння в оливу сторонніх забруднюючих речовин. Дані про наявність металів в оливі дозволяють оцінити технічний стан двигуна [7, 123].

Метали Fe, Ti, Mn, Mo, Pb – обов'язкові складові елементи будь-якого двигуна. Під час його експлуатації мікроскопічні частинки металу стираються з робочих поверхонь і потрапляють в моторну оливу. Так, залізо (Fe) є основним конструкційним матеріалом і входить до складу найважливіших деталей: блока циліндрів, головки блоку циліндрів, клапанів, колінчастого і розподільного валів, поршневих пальців, оливного насоса. Підвищений вміст заліза в відпрацьованій оливі зазвичай свідчить про зношування одного або декількох вузлів двигуна.

Титан (Ti) – основний елемент у складі турбін, пружин і клапанів. Молібден (Mo) як зносостійкий метал найчастіше зустрічається в поршневих кільцях та підшипниках. Марганець (Mn) та стронцій (Sr) зустрічаються як легуючий додаток з залізом в деяких сталях і може входити до складу валів, клапанів, зубчастих коліс і підшипників кочення. Свинець (Pb) часто застосовується в покриттях на основі бабіту і для легування сплавів, що використовуються в шатунах і вкладишах корінних підшипників колінчастого валу. Його високий вміст у ВО свідчить про зношування підшипників.

Зміна вмісту кальцію (Ca) у ВО свідчить про зношування мийно-диспергуючих присадок або інгібіторів корозії.

Фосфор (P) та сірка (S) містяться в складі металевих деталей в незначній кількості, вони роблять поверхні хімічно інертними. Підвищення їхнього вмісту у ВО свідчить про зношення металевих поверхонь тертя.

Ще однією з причин збільшення кількості неорганічних компонентів в оливі є доливання оливи в двигун між її замінами. Цю операцію періодично здійснюють на двигунах з значним пробігом для компенсації втрат оливи від



вигорання та витікання через нещільності. При цьому вигоряє тільки органічна частина оливи, а неорганічні компоненти накопичуються в оливі, яка циркулює в системі змащування ДВЗ.

3.1.5. ІЧ-спектральний аналіз мінеральної моторної оливи М-10ДМ до та після використання у ДВЗ.

На фізико-хімічні та технологічні характеристики нафтопродуктів, в тому числі і олив, значно впливають процеси окиснення вуглеводневих компонентів. Через низьку концентрацію та різноманіття типів структур та ізомерів, склад кисневмісних сполук, утворених у різних технологічних процесах, вивчений недостатньо [124]. Одним з найбільш інформативних та чутливих методів визначення складу вуглеводневих та неуглеводневих сумішей є метод інфрачервоної спектроскопії, що характеризується високою чутливістю та відсутністю потреби у хімічних реагентах для аналізу [125]. Дослідження нафти та нафтопродуктів проводиться в ближній, середній та дальній областях ІЧ-спектра [126].

Застосуванням ІЧ-спектроскопії для аналізу мінеральних моторних олив здійснюють контроль якості оливи, визначають ступінь її окиснення, вміст присадок тощо. ІЧ-спектроскопія в поєднанні з структурно-груповим аналізом вуглеводневої частини оливи дає змогу охарактеризувати склад мінеральних олив. Цей метод рекомендований для моніторингу стану робочої моторної оливи, шляхом порівняння ІЧ-спектрів відпрацьованої оливи, взятої з картера двигуна та товарної оливи, однієї і тієї ж марки [127].

Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваних олив, що проводився за методикою, описаною в пункті 2.2.5, підтвердив результати вище визначеного групового вуглеводневого складу, а також дав змогу ідентифікувати продукти «старіння» оливи. Встановлено (рис. 3.5), що ІЧ-спектри вихідної та відпрацьованої оливи М-10ДМ не є ідентичними, що свідчить про наявність змін хімічного складу оливи в процесі її використання (Додаток А).

Парафіно-нафтеніві вуглеводні (ПН) у вихідній оливі були ідентифіковані валентними коливаннями при 2935-2915  $\text{cm}^{-1}$ , а також деформаційними коливаннями СН групи при 1470-1445  $\text{cm}^{-1}$  та валентними коливаннями С-С групи в області 1740-1720  $\text{cm}^{-1}$  [128, 129].

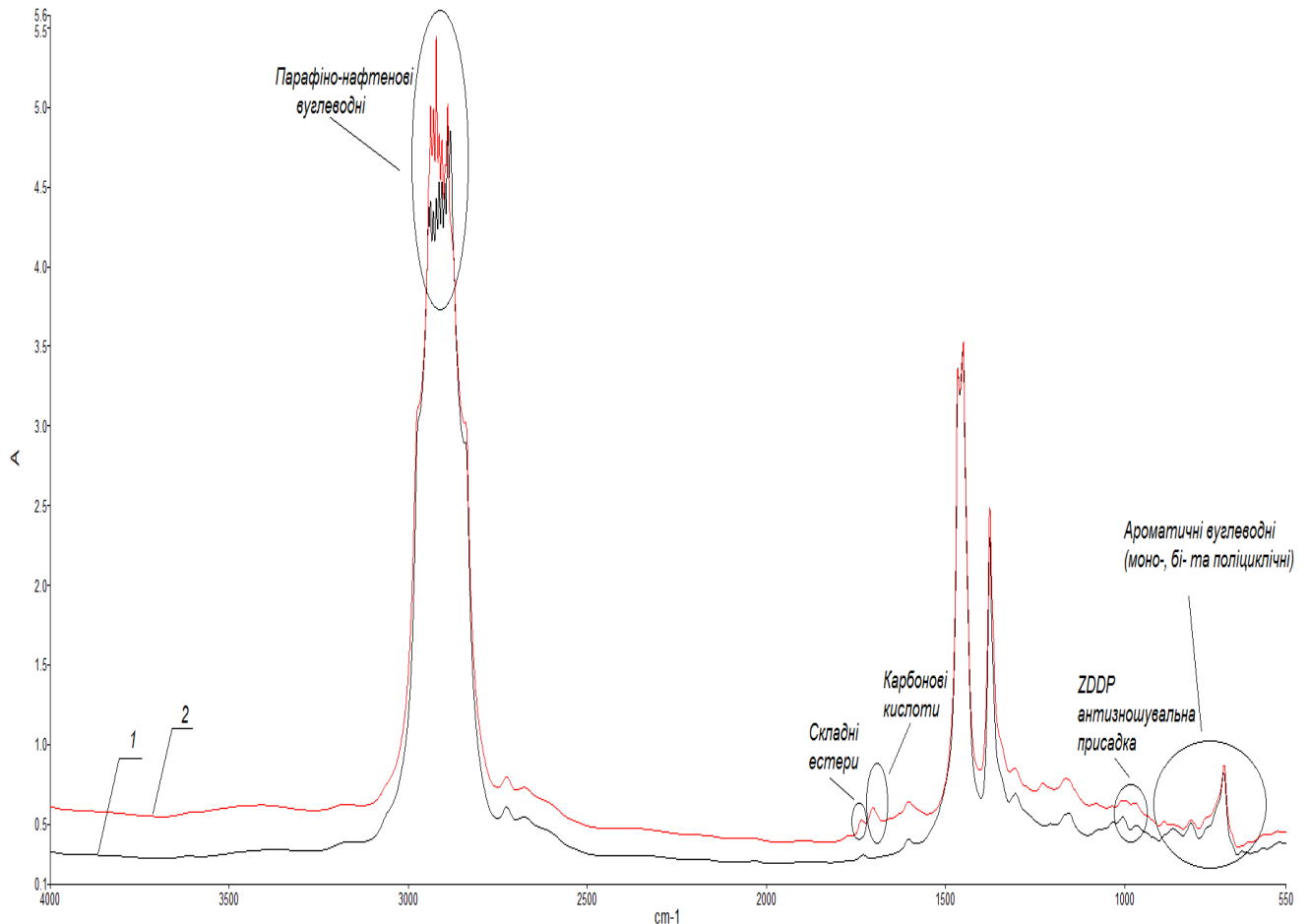


Рис. 3.5. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) оливи М-10ДМ

Моноциклічні ароматичні вуглеводні у вихідній оливі були підтверджені інтенсивною смугою поглинання деформаційних коливань СН- групи при 860  $\text{cm}^{-1}$ . Крім цього скелетні коливання С-С зв'язку ароматичного ядра були виявлені смугами поглинання в області 1610-1600  $\text{cm}^{-1}$ . В ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи в області 860  $\text{cm}^{-1}$  відсутня інтенсивна смуга поглинання, характерна для ароматичного кільця [128, 129]. Це підтверджує результати групового вуглеводневого складу, за якими моноциклічні ароматичні вуглеводні перетворюються в інші групи вуглеводнів.

Як було доведено вище, в процесі використання оливи відбувається часткове перетворення бі- та поліциклічних ароматичних вуглеводнів в

асфальто-смолисті речовини. Одержані результати досліджень можемо підтвердити зменшенням смуг поглинання бі- та поліциклічних ароматичних вуглеводнів при  $840\text{-}790\text{ см}^{-1}$  в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи порівняно з ІЧ-спектром вихідної.

В процесі використання оливи відбувається утворення і накопичення продуктів старіння, до яких належать: спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо. Тому присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, які містять  $\text{C}=\text{O}$  групу, підтвержені смугами поглинання при  $1740\text{-}1690\text{ см}^{-1}$ . Водночас у спектрі вихідної оливи відсутні смуги поглинання, характерні для альдегідів, кетонів тощо. Карбонові кислоти у відпрацьованій оливі були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області  $1720\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ , чого не спостерігається в ІЧ-спектрі вихідної оливи. Це підтверджує високе значення кислотного числа ВО.

Присутність естерів, як продуктів спрацювання оливи, була виявлена у відпрацьованій оливі в області  $1740\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ , що відповідає смузі поглинання  $\text{C}=\text{O}$  групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання в області при  $1235\text{-}1225\text{ см}^{-1}$ , що характерно для валентних коливань  $\text{C}-\text{O}$  групи. Порівнюючи ІЧ-спектр відпрацьованої та вихідної оливи можемо констатувати відсутність естерів у вихідній оливі.

Як відомо, якість моторних олив залежить від хімічного складу сировини, процесів виробництва олив та додавання різноманітних присадок. Присадки, які додаються до олив, здатні покращувати в'язкісно-температурні, мийно-диспергуючі, протизношувальні, антиокислювальні властивості тощо. В процесі експлуатації оливи присадки частково зношуються. Так, в ІЧ-спектрі вихідної оливи в області  $1020\text{-}960\text{ см}^{-1}$  виявлено смугу поглинання, характерну для протизношувальних присадок (наприклад ZDDP) [25]. Інтенсивність смуги поглинання для цієї присадки в ІЧ-спектрі ВО є дещо меншою, що вказує на спрацювання присадки.

3.2. Вивчення зміни складу і властивостей мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання у бензиновому двигуні.

Для досліджень використовували вихідну та відпрацьовану мінеральну моторну оливу NORMAL 15W40. Загальна характеристика цієї оливи наведена в підрозділі 2.1. Для встановлення механізму перетворень компонентів цієї оливи внаслідок використання в ДВЗ вивчали зміну фізико-хімічних показників та групового вуглеводневого складу, а також здійснювали диференційно-термічний та ІЧ-спектральний аналізи. Також вивчали зміну вмісту неорганічних речовин в оліві за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу.

3.2.1. Вивчення зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.

Для вивчення зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 внаслідок використання в бензиновому двигуні використовували стандартизовані методики, описані в підрозділі 2.2. Характеристика вихідної та відпрацьованої оливи NORMAL 15W40, а також вимоги до цієї оливи згідно стандарту [100] наведені в табл. 3.5.

Результати досліджень показали, що в'язкість при 50°C ВО є вищою, а в'язкість при 100°C є нижчою, ніж для вихідної оливи. Як наслідок знижується індекс в'язкості, причому для ВО він є нижчим від допустимого. Підвищення густини ВО відносно вихідної та погіршення в'язкісних характеристик свідчить про зміни групового складу оливи внаслідок тривалого використання в ДВЗ.

Зміни в'язкісних характеристик олив NORMAL 15W40 та М-10ДМ після використання в ДВЗ відрізняються між собою. Це пояснюється специфікою роботи бензинового і дизельного двигунів. Важливу роль відіграє різниця у фракційному складі бензину і дизельного палива, що зумовлює різну випаровуваність цих палив. Саме можливість потрапляння в моторну оливу

незначної кількості найважчих компонентів дизельного палива спричиняє зниження його в'язкості.

Підвищення кислотного числа у ВО свідчить про утворення кислотних компонентів через окиснення вуглеводневої частини оливи, а зниження лужного числа – про спрацьовування мийно-диспергуючих присадок та погіршення експлуатаційних властивостей моторної оливи.

Також має місце незначне збільшення вмісту в оливі води і механічних домішок, що є результатом особливостей експлуатації оливи в ДВЗ.

Збільшення коксівності і зольності у ВО є результатом підвищення вмісту асфальто-смолистих речовин в оливі, а також потрапляння в оливу мікрочастинок, утворених під час тертя металевих деталей двигуна внутрішнього згоряння.

Таблиця 3.5

Зміна фізико-хімічних характеристик вихідної та відпрацьованої оливи  
NORMAL 15W40

Показник	NORMAL 15W40		
	Вихідна олива	Відпрацьована олива	Вимоги до оливи [100]
В'язкість, мм <sup>2</sup> /с:			
ν <sub>50</sub>	68,44	69,81	–
ν <sub>100</sub>	14,38	13,96	12,5-16,3
ν <sub>50</sub> /ν <sub>100</sub>	4,8	5,0	–
Індекс в'язкості	130	110	≥ 120
Густина, кг/м <sup>3</sup>	882	896	≤ 905
Кислотне число, мг КОН/г	1,2	1,96	–
Лужне число, мг КОН/г	8,67	3,46	≥ 8,5
Вміст води, %	сліди	0,15	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,012	0,039	≤ 0,015
Коксівність, %	1,06	1,71	–
Зольність, %	0,395	0,534	≤ 1,5
Температура застигання, °С	–32	–18	≤ –30
Температура спалаху, °С	255	238	≥ 205

Як і у випадку використання моторної оливи М-10ДМ, основна частина показників якості погіршується та не задовольняє наявним вимогам до оливи марки NORMAL 15W40, що унеможлиблює її подальше використання в ДВЗ.

3.2.2. Вивчення зміни групового вуглеводневого складу мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.

Груповий вуглеводневий склад свіжої та відпрацьованої оливи NORMAL 15W40 визначали за стандартизованою методикою, описаною в пункті 2.2.2.

Встановлено, що вихідна олива складається переважно з парафіно-нафтових та моноциклічних ароматичних вуглеводнів. Вміст біциклічних і поліциклічних вуглеводнів є незначний (не перевищує 4 % мас.), а асфальто-смолисті компоненти взагалі відсутні, зміна групового вуглеводневого складу подана у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Груповий вуглеводневий склад вихідної та відпрацьованої оливи  
NORMAL 15W40

Група вуглеводнів	Вміст, % мас. в оливі	
	вихідна	відпрацьована
Парафіно-нафтові, $n_D^{20}$ до 1,49	80,87	69,73
Ароматичні моноциклічні, $n_D^{20} = 1,49-1,510$	15,30	12,02
Ароматичні біциклічні, $n_D^{20} = 1,511-1,530$	3,07	11,90
Ароматичні поліциклічні, $n_D^{20} = 1,531-1,560$	0,76	4,53
Асфальто-смолисті речовини, $n_D^{20} > 1,560$	–	1,82

У відпрацьованій оливі порівняно з вихідною знижується вміст парафіно-нафтових вуглеводнів та ароматичних вуглеводнів I групи. Натомість збільшується вміст бі- та поліциклічної ароматики, а також з'являються асфальто-смолисті компоненти. Такі зміни групового складу олив очевидно пов'язані з хімічними перетвореннями окремих компонентів олив, таких як деструкція, окиснення і циклізація парафінових вуглеводнів, а також конденсація ароматичних вуглеводнів.

3.2.3. Вивчення зміни термічної стійкості мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 після використання в ДВЗ.

Визначення зміни термічної стійкості вихідної та відпрацьованої оливи NORMAL 15W40 проводили згідно методики, описаної в пункті 2.2.3.

За результатами термогравіметричних (TG), диференційних термогравіметричних (DTG) досліджень та за даними диференційного термічного аналізу (DTA) термоліз зразків вихідної та відпрацьованої мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 відбувається впродовж двох стадій (табл. 3.7, рис. 3.6, 3.7).

На першій стадії в температурному інтервалі 20-380°C він втрачає основну масу ( $\Delta m = 89,90\%$ ) внаслідок термоокисної деструкції компонентів оливи та часткового їх згорання. На кривій DTA (рис.3.6), зразка вихідної мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40, в цьому температурному інтервалі з'являється яскравий екзотермічний ефект.

Таблиця 3.7

Результати диференційно-термічного аналізу зразків моторної  
NORMAL 15W40

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрати маси, %	Максимум екзотермічного ефекту, °C
Вихідна NORMAL 15W40 (1)	I	20-380	88,90	344
	II	380-565	11,10	505
Відпрацьована NORMAL 15W40 (2)	I	20-380	87,71	342
	II	380-565	12,29	495

На другій стадії термолізу зразка вихідної оливи в температурному інтервалі 380-565°C ( $\Delta m = 11,10\%$ ) відбувається згорання піролітичних залишків зразка, яке супроводжується появою чіткого екзотермічного ефекту на кривій DTA.

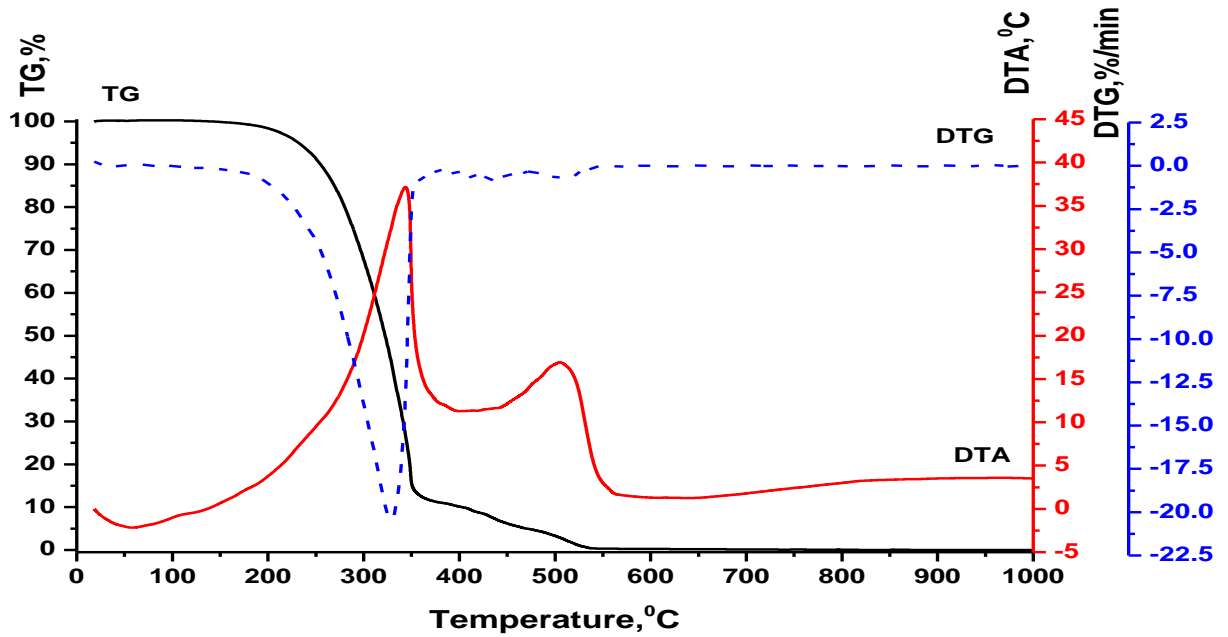


Рис. 3.6. Термограма зразка вихідної мінеральної моторної оливи  
NORMAL 15W40

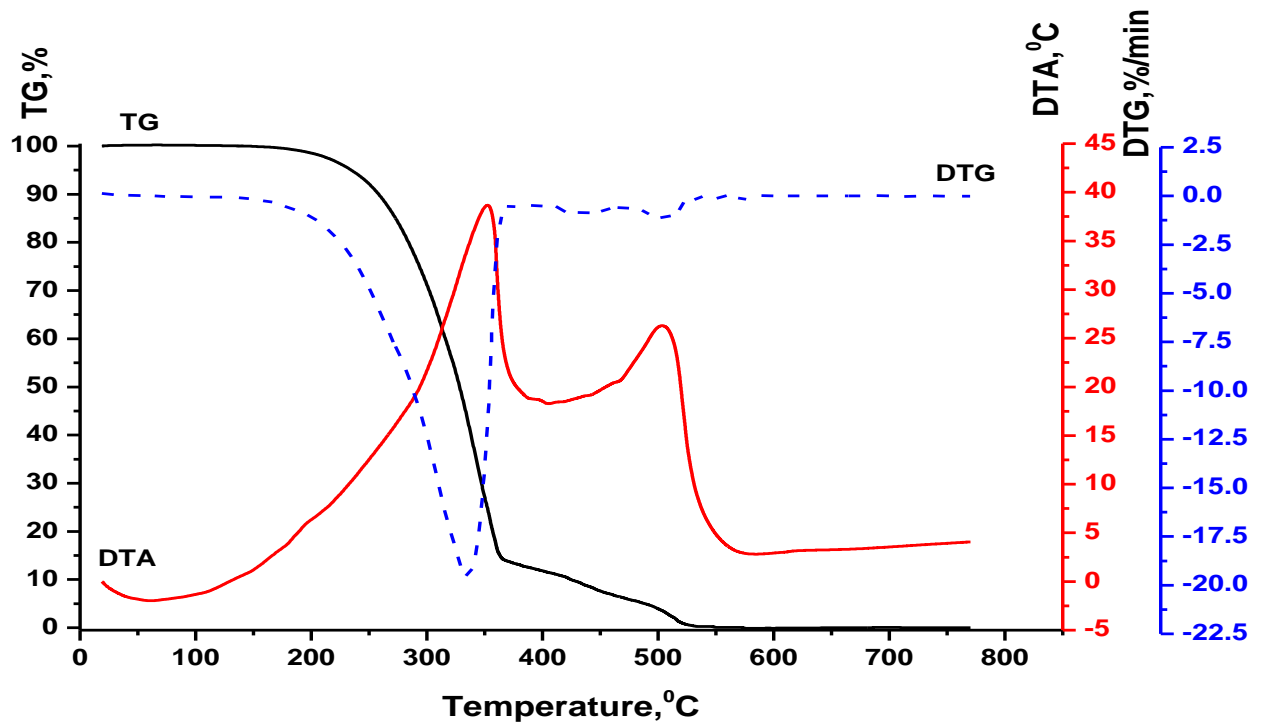


Рис. 3.7. Термограма зразка відпрацьованої мінеральної моторної оливи  
NORMAL 15W40

Термоліз зразка VO NORMAL 15W40, наведений на рис. 3.7, відбувається за подібним механізмом, що підтверджує схожий вигляд кривих TG і DTA цього зразка у порівняння із зразком вихідної оливи. Натомість зразок VO відзначається нижчою термостійкістю. В процесі термоокисної деструкції він



інтенсивніше втрачає масу порівняно зі зразком вихідної оливи (рис. 3.8). Екзотермічний ефект першої стадії термолізу цього зразка зміщений в область нижчих температур, наведено на рис. 3.9.

Згорання продуктів деструкції зразка ВО супроводжується формуванням більш значного піролітичного залишку порівняно із зразком вихідної оливи, що можна пояснити присутністю у зразку ВО більшої кількості ароматичних вуглеводнів і, особливо, асфальто-смолистих речовин, згідно даних поданих у табл. 3.6.

Згорання піролітичних залишків зразка ВО на другій стадії термолізу супроводжується появою більш яскравого порівняно із зразком вихідної оливи екзоефектом на кривій DTA (рис. 3.9).

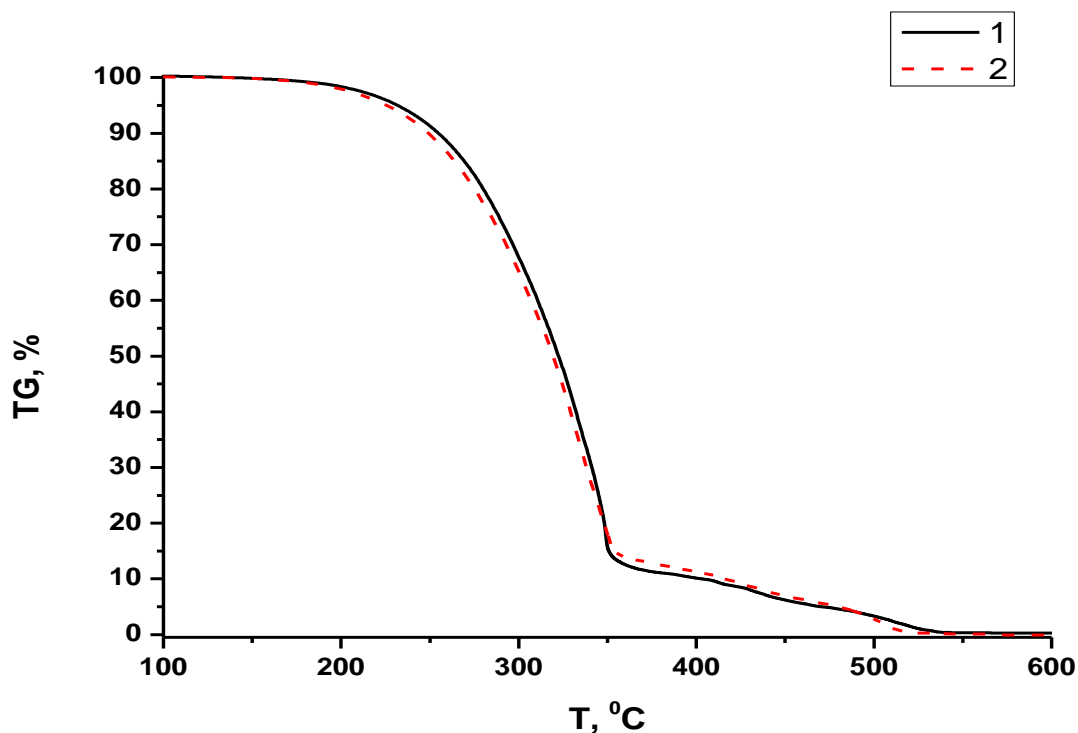


Рис. 3.8. Порівняння кривих TG зразків оливи:

1 – вихідна олива NORMAL 15W40; 2 – відпрацьована олива  
NORMAL 15W40

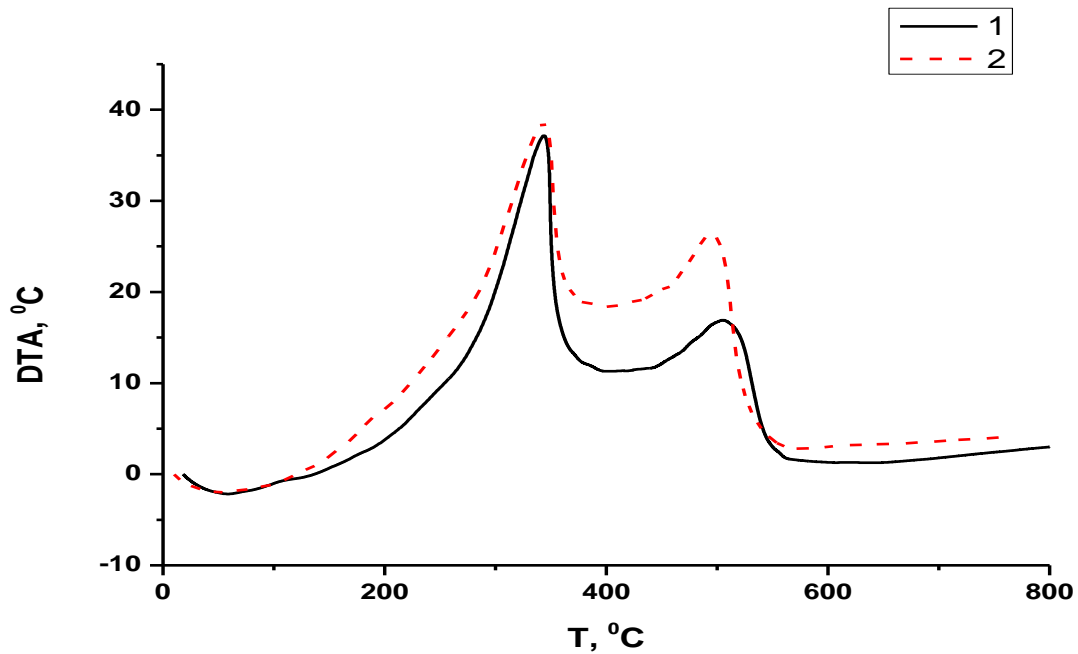


Рис. 3.9. Порівняння кривих DTA зразків оливи:

1 – вихідна олива NORMAL 15W40; 2 – відпрацьована олива  
NORMAL 15W40

Загалом термостабільність ВО є нижчою, ніж вихідної. Це результат зменшення концентрації антиокиснювальних присадок у ВО та зміни групового складу оливи внаслідок її тривалого використання у ДВЗ.

3.2.4. Вивчення зміни вмісту неорганічних компонентів в мінеральній моторній оливі NORMAL 15W40 після використання у ДВЗ.

За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу вихідної та відпрацьованої оливи NORMAL 15W40, поданих у табл. 3.8, в ній були виявлені хімічні елементи, які входять як до складу присадок, так і до складу елементів деталей ДВЗ. На підставі виявлених елементів можна зробити висновок про наявність присадок у вихідній мінеральній моторній оливі NORMAL 15W40:

- Ni – свідчить про наявність в оливі антиокиснювальних та протизношувальних присадок (наприклад: ДФ-11, ЛАНІ-317, AntiWear, ZDDP тощо);
- Si – входить до складу антипінних присадок;

- As – входить до складу протизадирних присадок;
- Mg – входить до складу антикорозійних, мийно-диспергуючих присадок та присадок, які підвищують термічну стабільність;
- Pb, Rb, – входять до складу модифікаторів тертя, інгібіторів корозії, реметалізаторів та антифрикційних додатків (наприклад: нафтенат свинцю);

Зміна елементного складу у відпрацьованій оливі свідчить як про спрацьовування присадок, так і про наявність в товщі оливи елементів зношення деталей ДВЗ. Дані про наявність металів в оливі дають змогу оцінити технічний стан двигуна.

Наявність елементів P, S, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Mo та Pb у зразках досліджуваних олив описана вище (див. п. 3.1.4).

Магній (Mg) входить до сплаву корпусу блоків двигуна, використовується в покриттях. Мідь (Cu) надходить з підшипників ковзання, втулок. Компоненти системи охолодження часто виготовляють з міді, і вона може з'являтися в оливі при потраплянні в неї охолоджуючої рідини.

Хром (Cr) входить до складу окремих деталей двигуна (кілець, втулок тощо). Вали, шестерні та підшипники кочення можуть містити сліди хрому, який додається як легуючий компонент.

Таблиця 3.8

## Рентгенофлуоресцентний аналіз складу моторної оливи NORMAL 15W40

Елемент	Вміст в оливі NORMAL 15W40, ppm	
	Вихідна	Відпрацьована
Mg	256,90	549,75
Si	19,44	139,97
P	2053,85	2797,05
S	2823,43	6401,21
Ca	1959,79	1445,68
Cr	–	52,63
Mn	–	8,80
Fe	49,11	696,36

Продовження табл. 3.8

Ni	0,90	5,81
Cu	–	74,05
Zn	4062,64	4360,95
As	4,27	2,99
Rb	1,46	1,99
Sr	–	2,16
Mo	–	48,15
Pb	6,18	16,11

Незважаючи на те, що силіцій (Si) розглядається насамперед як забруднювач, він може мати багато різних джерел походження. Силіцій входить до складу антипінних присадок, міститься в хімічних речовинах, які входять до складу кондиціонерів охолоджуючої рідини. Карбід кремнію використовується в конструкції поршнів, щоб зменшити їх коефіцієнт розширення.

Нікель (Ni) найчастіше розглядається як сплав із залізом, що входить до підшипників кочення (а іноді і шестерень). Клапани та напрямні втулки клапанів можуть містити нікель, також він входить до складу покриттів.

Цинк (Zn) разом з міддю (Cu) входить до складу латуні, з якої виготовляють кільця, клапани. Він розглядається, як елемент зношення деталей ДВЗ.

Зменшення кількості астату (As) та рубідію (Rb) у відпрацьованій оливі свідчить про зношення присадок, до складу яких вони входять.

Аналіз зміни елементного складу у вихідній та відпрацьованій оливі NORMAL 15W40 показав, що внаслідок тривалої роботи в ДВЗ моторна олива зазнає таких змін:

- зниження вмісту присадок, що спричиняє погіршення змащувальних, антиокиснювальних, мийних та інших властивостей оливи;
- забруднення оливи мікрочастинками, що потрапляють в неї під час зношування окремих деталей ДВЗ.

### 3.2.5. ІЧ-спектральний аналіз мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 до та після використання в ДВЗ.

Аналіз ІЧ-спектрів вихідної та відпрацьованої оливи NORMAL 15W40 дав змогу ідентифікувати такі кисневмісні продукти «старіння» як кислоти, спирти та етери, що утворюються внаслідок процесів окиснення та термодеструкції під час використання оливи в ДВЗ. З рис. 3.14 бачимо, що названі продукти відсутні в ІЧ-спектрах вихідної моторної оливи (Додаток А).

Наявність карбонільної групи  $C=O$ , яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах, виявлена в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи та підтверджена смугами поглинання при  $1725-1620\text{ см}^{-1}$ , чого не спостерігається в ІЧ-спектрі вихідної оливи [128, 129].

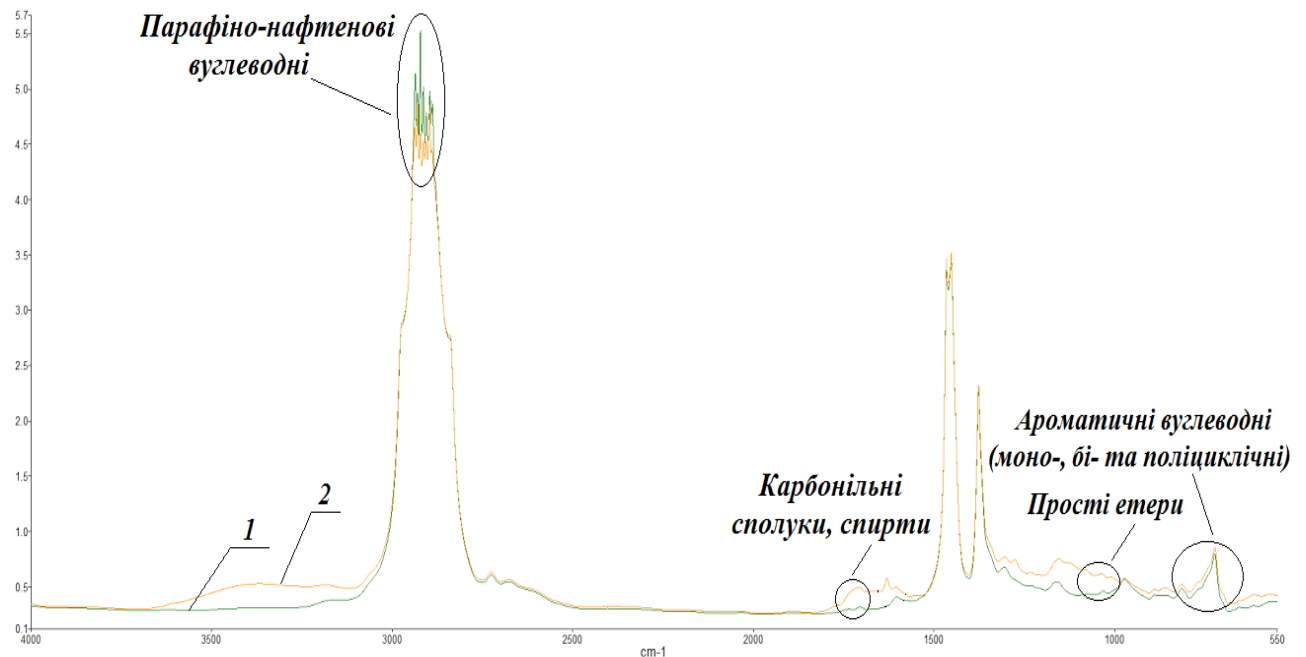


Рис. 3.10. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) оливи NORMAL 15W40

Присутність спиртів, як продуктів спрацювання оливи, була виявлена у ВО в області  $1725-1695\text{ см}^{-1}$ , що відповідає смузі поглинання  $C=O$  групи, а також підтверджується зміною інтенсивності смуги поглинання в області при  $1165-1125\text{ см}^{-1}$ , що характерно для деформаційних коливань  $C-O$  групи [128, 129]. Разом з тим можемо констатувати про відсутність спиртів у вихідній оливі.

Прості етери були ідентифіковані у ВО в області 1125-1025  $\text{cm}^{-1}$  асиметричними валентними коливаннями С-О-С зв'язку, однак у вихідній оливі ці коливання відсутні.

В ІЧ-спектрі вихідної оливи в області 1020-960  $\text{cm}^{-1}$  виявлено зміну інтенсивності смуги поглинання, характерної для протизношувальних присадок ZDDP. Інтенсивність смуги поглинання для цієї присадки в ІЧ-спектрі ВО є дещо меншою, що вказує на спрацювання присадки.

Загалом спостерігаються ті ж закономірності, що були виявлені для моторної оливи М-10ДМ (рис. 3.5).

Аналізуючи результати досліджень двох моторних олив (М-10ДМ і NORMAL 15W40) бачимо, що основні закономірності зміни складу і властивостей є ідентичними. Окремі відмінності пов'язані з різницею у принципі роботи бензинового та дизельного двигунів. Спільним для обох моторних олив є значне погіршення експлуатаційних характеристик у ВО, що спричиняє неможливість їхнього подальшого використання в двигунах внутрішнього згоряння.

### 3.3. Механізм перетворення компонентів мінеральних моторних олив внаслідок використання у ДВЗ

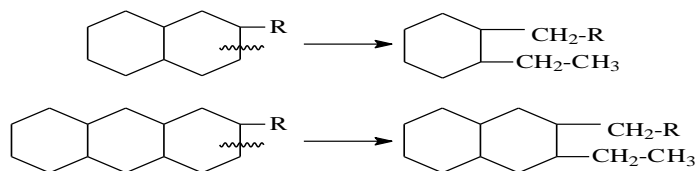
У підрозділі 1.2, було розглянуто основні закономірності процесів старіння ВМО. Встановлено, що в результаті експлуатації олив у ДВЗ в них накопичуються продукти окиснення, термодеструкції, ущільнення, розкладу присадок, механічні домішки тощо. З метою встановлення механізму перетворення компонентів ММО внаслідок їх експлуатації в ДВЗ, було проведено детальний аналіз досліджуваних ММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 (п.3.1, 3.2), згідно стандартизованих методик, поданих у розд. 2.

Перебіг процесів окиснення вуглеводневих компонентів олив підтверджується результатами досліджень, описаних вище у п.3.1, 3.2. Зокрема, у відпрацьованій оливі за допомогою ІЧ-спектрального аналізу виявлені

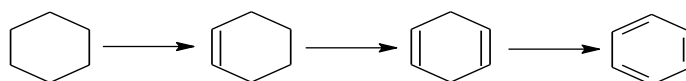
кисневмісні сполуки, яких не було у вихідній оливі, а також відбувається збільшення кислотного числа ВО. Крім цього має місце зміна групового складу олив.

Окрім впливу кисню повітря на оливу під час експлуатації впливає висока температура в ДВЗ, особливо в циліндрах двигуна. Авторами [130] було встановлено, що в процесі експлуатації олив мають місце процеси термодеструкції та ущільнення молекул її вуглеводнів. Відповідно до одержаних результатів було наведено схему перетворень оливних компонентів.

Так, у нафтових вуглеводнях розрив кільця відбувається за такими схемами з утворенням моно- та біциклічних нафтових вуглеводнів:



Надалі, одержані моно- та біциклічні нафтени внаслідок реакцій дегідрування утворюють моно- і біциклодіолефінові та ароматичні вуглеводні:



Утворені ненасичені моно-, бі- та поліциклічні нафтові структури мають низьку стабільність і здатні до реакцій ущільнення, що спричиняє зменшення вмісту всіх нафтових сполук у відпрацьованій оливі та зростання вмісту асфальто-смолистих речовин.

Вплив будови вуглеводнів мінеральних олив на їхню в'язкість можна описати так [21]:

- нафтові та ароматичні вуглеводні однієї будови мають різну в'язкість: найбільшою в'язкістю володіють гомологи циклогексану, найменшою – гомологи бензолу; гомологи циклопентану займають середнє положення. Відповідно вуглеводні нафто-ароматичного ряду, а також частково гідрогенізовані біциклічні ароматичні вуглеводні, мають вищу в'язкість, ніж відповідні ароматичні;

- збільшення кількості кілець у молекулі вуглеводню спричиняє зростання в'язкості;
- розташування кілець в циклічних похідних парафінових вуглеводнів впливає на величину в'язкості;
- введення бічних ланцюгів в молекулу циклічного вуглеводню підвищує його в'язкість.

Все це підтверджено проведеними дериватографічними дослідженнями, вивченням зміни групового складу олив, а також зміною основних експлуатаційних показників олив внаслідок використання у ДВЗ.

Наступний напрямок «старіння» моторних олив пов'язаний з присадками. Однією з причин є зміна складу і концентрації активних присадок внаслідок використання ними своїх функцій згідно призначення. Зокрема, мийно-диспергуючі присадки використовуються для вимивання утворених твердих продуктів, утворених в процесі роботи ДВЗ, та утримування їх в об'ємі оливи, змащувальні присадки використовуються на створення спеціальних сорбційних шарів на поверхні тертя тощо [131, 132]. Крім цього перебіг процесів термодеструкції та термічного окиснення веде до розкладу присадок та втрати їхньої активності. В результаті цього продукти розкладу присадок залишаються в товщі оливи і погіршують її властивості. Тобто, певна частина присадок стає неактивною і не виконує своїх функцій у ДВЗ.

Причинами зменшення ефективності присадок також є:

- адсорбція присадок на фільтрах;
- адсорбція присадок на механічних домішках та подальше їхнє видалення разом із домішками системою очищення в двигуні;
- адсорбція на поверхні деталей двигуна.

Крім хімічних перетворень вуглеводневої частини олив та зміни концентрації активної частини присадок під час використання оливи в ДВЗ має місце її забруднення побічними речовинами, а саме: легкими вуглеводнями, механічними домішками та водою.



Незначна частина палива може потрапляти в моторну оливу, що циркулює в системі змащування ДВЗ, через неповне випаровування палива та нещільності циліндро-поршневої групи двигуна. Це спричиняє зміну фракційного складу оливи, зменшення її температури спалаху та погіршення змащувальних властивостей. Вода в моторну оливу може потрапляти як крізь нещільності окремих вузлів ДВЗ з охолоджувальної рідини, так і в результаті конденсації вологи з повітря в картері двигуна.

Механічні домішки у ВО можуть мати різне походження, зокрема:

- тверді продукти неповного згоряння палива (наприклад, сажа);
- тверді продукти, утворені внаслідок термічних перетворень оливних вуглеводнів (наприклад, кокс);
- пил, що потрапляє в двигун разом з повітрям, яке використовується для утворення паливо-повітряної суміші;
- металеві частинки, утворені внаслідок тертя і зношування окремих деталей двигуна.

Наявність усіх типів забруднень у відпрацьованих оливах підтверджена результатами проведених раніше досліджень (табл. 3.1, 3.5).

Аналізуючи результати вивчення складу і властивостей мінеральних моторних олив до та після їхнього використання в ДВЗ розроблено блок-схему перетворень компонентів олив, яка наведена на рис. 3.11. Розроблена блок-схема повністю узгоджується з вище описаним механізмом перетворення компонентів мінеральних моторних олив внаслідок їх експлуатації в ДВЗ

В різних типах двигунів забруднення оливи відбувається по-різному. В дизельних ДВЗ забруднення оливи в основному відбувається через продукти неповного згоряння палива, тоді як у бензинових двигунах – внаслідок процесів окиснення, полімеризації, конденсації вуглеводнів та гетероатомних сполук [133]. Підтвердженням цього може слугувати різний колір відпрацьованих олив, так, відпрацьовані оливи для дизельних двигунів мають чорне забарвлення, а у бензинових – від світло- до темно-коричневого кольору.

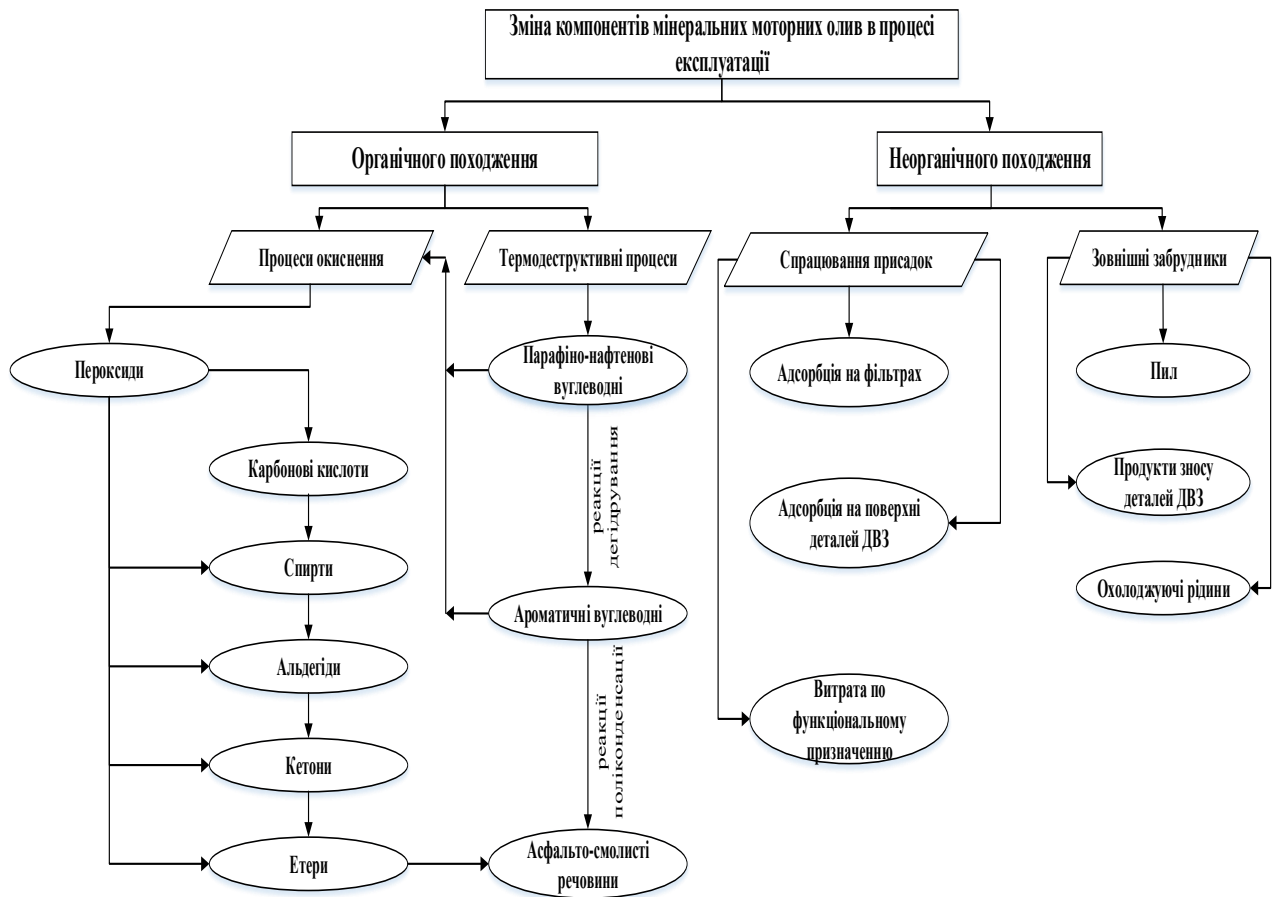


Рис. 3.11. Блок-схема перетворень компонентів моторних олів під час їхнього використання у ДВЗ

Запропонований механізм перетворення компонентів мінеральних моторних олів внаслідок тривалого використання в ДВЗ у подальшому може бути використаний як вихідні дані для вибору потенційного методу або декількох послідовних методів регенерації відпрацьованих олів.

### 3.4. Висновки до розділу

У результаті робіт описаних в даному розділі:

- вивчено зміну експлуатаційних властивостей та групового вуглеводневого складу вихідних та відпрацьованих мінеральних моторних олів для дизельних та бензинових двигунів марок M-10DM та NORMAL 15W40. Встановлено, що у ВО відбувається зменшення вмісту парафіно-нафтенових вуглеводнів та підвищення вмісту ароматичних

вуглеводнів і асфальто-смолистих речовин внаслідок перебігу процесів деструкції та циклізації аліфатичних вуглеводнів, ущільнення ароматичних вуглеводнів, а також окиснення усіх груп вуглеводнів з утворенням кисневмісних продуктів;

- встановлено дериватографічним аналізом температурну стабільність вихідних та відпрацьованих олив. Відпрацьовані мінеральні моторні оливи на відміну від вихідних характеризуються нижчою термічною стабільністю. Це пояснюється потраплянням у ВО продуктів неповноти згорання палива, зміною групового вуглеводневого складу, підвищенням середньої молекулярної маси та спрацюванням пакетів присадок внаслідок експлуатації олив у ДВЗ;
- вивчено зміну складу неорганічної частини мінеральних моторних олив. Встановлено наявність хімічних елементів у вихідних та відпрацьованих оливах, які входять як до складу присадок, так і до складу деталей ДВЗ. Їхній високий вміст у ВО пояснюється спрацюванням присадок, потраплянням в оливу продуктів зношування деталей двигуна, а також доливанням оливи в картер двигуна для підтримання необхідного робочого рівня;
- доведено ІЧ-спектроскопічним аналізом зміну групового вуглеводневого складу досліджуваних олив та ідентифіковано наявність продуктів їхнього «старіння» таких як: карбонові кислоти, спирти, альдегіди тощо. Також ІЧ-спектральним аналізом встановлено спрацювання пакету протизношувальних присадок;
- встановлено імовірні причини та механізм перетворення компонентів мінеральних моторних олив внаслідок використання в ДВЗ. Одержані результати досліджень можна використати при виборі оптимальної технології регенерації відпрацьованих олив.

Матеріали, що увійшли в цей розділ, опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях [134-136], апробовані на наукових конференціях різних рівнів [137-141].

## РОЗДІЛ 4

### ВИБІР МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

У попередньому розділі було вивчено зміни складу і властивостей мінеральних моторних олив внаслідок їхнього використання у двигуні внутрішнього згоряння. Для регенерації ВО вказаної групи необхідно змінити їхні фізико-хімічні властивості, максимально наблизивши їх до властивостей компонентів базових олив. Для досягнення мети необхідно:

- вилучити з відпрацьованої оливи механічні домішки – воду, пил, продукти розкладу присадок;
- відокремити від оливи легкі вуглеводні – залишки незгорівшого палива;
- змінити груповий вуглеводневий склад відпрацьованих олив, максимально наблизивши його до складу вихідної оливи відповідної марки;
- покращити в'язкісно-температурні властивості ВО;
- виправити низькотемпературні властивості ВО;
- зменшити кислотне число ВО.

У випадку виконання поставлених завдань буде одержано компонент базової оливи, який можна використовувати для виробництва товарних олив або в інших галузях промисловості.

Для виконання поставленого завдання спершу необхідно провести детальний аналіз загальновідомих методів регенерації олив, а також вивчити можливість використання нових методів.

#### 4.1. Аналіз методів та технологій регенерації відпрацьованих олив

На сьогодні всі відомі методи та технології регенерації відпрацьованих нафтових олив скеровані на одержання олив, які б за своїми експлуатаційними властивостями відповідали компонентам товарних олив. Відомо, що ці

технології вимагають значних капітальних та енергетичних витрат. Тому важливим завданням є визначення найбільш оптимальної технології регенерації олив, в результаті якої буде одержана олива, що за якістю відповідатиме основним експлуатаційним вимогам.

З метою вибору оптимальної технології регенерації ВО доцільно використати функціонально-вартісний аналіз (ФВА) відомих технологій регенерації ВО, який дає змогу одночасно сформулювати основу ранжирування і має достатньо простий математичний апарат обрахунків [114-116]. Функціонально-вартісний аналіз було проведено за допомогою експертів за методикою описаною в пункті 2.2.6.

У табл. 4.1 для експертної оцінки, наведено класифікацію методів та технологій, які використовуються для регенерації ВО, а також описано їхні переваги та недоліки на підставі огляду літературних джерел (розділ 1).

Таблиця 4.1

## Характеристика методів і технологій регенерації відпрацьованих олив

Метод	Технологія	Переваги	Недоліки
Фізичні	Відстоювання	- відсутність реагентів; - можливість залучення відпрацьованих олив різного походження; - невисока вартість обладнання.	- необхідність додаткових стадій регенерації; - не видаляє повністю продукти «старіння» (кисневімісні сполуки, асфальто-смолисті речовини), механічні домішки тощо; - довга тривалість процесу; - низька ефективність; - необхідність утилізації утворених шламів.
	Фільтрація	- відсутність реагентів; - низька енерговитратність; - можливість використання ВО різного походження; - використання	- низька ефективність; - невідновлення фільтрувального елементу; - необхідність додаткових стадій регенерації;

		безпосередньо під час експлуатації оливи.	- необхідність утилізації утворених шламів.
	Центрифугування	-відсутність реагентів; -одержання компонентів базової оливи; -вилучення механічних домішок, води; -висока швидкість та продуктивність процесу.	-необхідність доочистки оливи; -не видаляє кисневмісні продукти «старіння»; -складність конструкції та висока вартість обладнання; - висока енерговитратність; -необхідність утилізації шламів.
	Вакуумна перегонка	-відсутність реагентів -одержання компонента базової оливи; -висока продуктивність; -можливість використання поточного обладнання НПЗ.	-висока вартість обладнання; - енерговитратність; - необхідність утилізації утвореного кубового залишку.
Фізико-хімічні	Адсорбція	-висока ефективність очистки; -вилучення продуктів окиснення та асфальто-смолистих речовин; -можливість регенерації ВО різного складу та походження; -простота апаратного оформлення; -висока ефективність.	-необхідність стадії підготовки адсорбенту та його регенерації (утилізації); -тривалість процесу; -відсутність контролю в'язкості.
	Коагуляція	-видалення продуктів окиснення, асфальто-смолистих речовин та механічних домішок; -покращується фільтрованість оливо; -висока швидкість процесу.	- значна витрата реагентів; -необхідність додаткової доочистки оливи; -складність підбору коагулянту та оптимальних умов процесу; -відсутність універсального коагулянта;

			-висока вартість коагулянта; -енерговитрати.
Хімічні	Кислотно-лужне очищення	-можливість регенерації значних об'ємів ВО; -висока продуктивність; -одержання компонентів базової оливи.	-необхідність утилізації кислих залишків; -низька селективність процесу; -необхідність облаштування полігонів, для утилізації залишків процесу(кислих гудронів); -значна витрата реагентів; -необхідність додаткової стадії доочистки оливи; -висока вартість обладнання та енерговитрати; -не забезпечує вилучення з ВО поліциклічної ароматики і високотоксичних сполук хлору.
	Гідрокрекінг	-одержання високоякісних олив; -висока ефективність та екологічність процесу; -висока продуктивність.	-необхідна велика кількість водню; -висока вартість каталізатора; -необхідність регенерація каталізатора; -висока вартість обладнання; -енергозатратність.

Встановлено (табл. 4.1), що наявні технології регенерації ВО відрізняються не тільки технологією чи методом регенерації, але і ступенем ефективності та вартістю.

Вихідними даними для виконання ФВА технологій та методів регенерації ВО були вибрані перелічені нижче характеристики:

–  $X_1$  – якість регенерованої оливи;

- $X_2$  – вихід регенованої оливи;
- $X_3$  – кількість побічних продуктів регенерації ВО та можливість їх подальшого використання;
- $X_4$  – питома вартість регенерації ВО;
- $X_5$  – використання реагентів в технології регенерації ВО;
- $X_6$  – необхідність використання для регенерації ВО високих температур і тисків;
- $X_7$  – транспортне виконання установки регенерації ВО (стаціонарне чи мобільне);
- $X_8$  – клас небезпеки побічних продуктів регенерації, що визначається токсичністю продуктів, особливими умовами зберігання та впливом на довкілля;
- $X_9$  – клас небезпеки технологічного процесу.

Для проведення порівняльного аналізу вибрані наступні технології регенерації ВО:

- $Y_1$  – відстоювання;
- $Y_2$  – фільтрація;
- $Y_3$  – центрифугування;
- $Y_4$  – вакуумна перегонка;
- $Y_5$  – адсорбція;
- $Y_6$  – коагуляція;
- $Y_7$  – кислотно-лужне очищення;
- $Y_8$  – гідрокрекінг.

Для визначення за вказаними характеристиками оптимальної технології регенерації ВО здійснений функціонально-вартісний аналіз, на підставі якого встановлений ступінь важливості кожної характеристики, числові значення яких подано в табл. 4.2.

Виходячи з кількості характеристик  $n = 9$ , за виразом 2.1 визначаємо необхідну кількість порівнянь ( $p = 36$ ).



$$p = \frac{9(9-1)}{2} = 36$$

При парному порівнянні вибраних характеристик використано три ступені вагомості: більш значима – оцінка 1,5, менш значима – оцінка 0,5 і рівнозначні між собою – оцінка 1. Згідно з методикою ФВА опитано Х незалежних експертів, кожному з яких запропоновано порівняти попарно характеристики  $X_1$ - $X_9$  та вибрати з кожної пари більш вагому характеристику технологій регенерації ВО.

Остаточні середні оцінки ступеня вагомості кожної характеристики  $k_1, k_2$  обчислені за виразами 2.2, 2.3 та подані в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

## Експертна оцінка характеристик технологій та методів регенерації ВО

Порівнювані пари характеристик	Експертна оцінка							Середня оцінка	
	Експерт 1	Експерт 2	Експерт 3	Експерт 4	Експерт 5	Експерт 6	Експерт 7	$k_1$	$k_2$
$X_1 \& X_2$	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,00	1,36	0,64
$X_1 \& X_3$	1,50	1,50	1,00	1,50	1,00	1,50	1,00	1,29	0,71
$X_1 \& X_4$	1,50	1,00	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,36	0,64
$X_1 \& X_5$	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	1,50	1,00	1,21	0,79
$X_1 \& X_6$	1,50	1,00	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,36	0,64
$X_1 \& X_7$	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,00	1,43	0,57
$X_1 \& X_8$	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,00	1,36	0,64
$X_1 \& X_9$	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,00	1,36	0,64
$X_2 \& X_3$	1,00	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,00	1,29	0,71
$X_2 \& X_4$	1,50	1,00	1,00	1,50	1,50	1,00	1,50	1,29	0,71
$X_2 \& X_5$	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,43	0,57
$X_2 \& X_6$	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	1,50	0,50	1,14	0,86
$X_2 \& X_7$	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	0,50
$X_2 \& X_8$	1,50	1,50	1,00	1,50	1,00	1,50	1,50	1,36	0,64
$X_2 \& X_9$	1,50	1,50	1,50	1,00	1,50	1,00	1,00	1,29	0,71
$X_3 \& X_4$	1,00	1,00	1,50	1,00	1,50	1,00	1,00	1,14	0,86
$X_3 \& X_5$	1,00	1,50	1,00	1,00	1,50	1,00	1,00	1,14	0,86
$X_3 \& X_6$	1,50	1,50	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	1,00	1,00
$X_3 \& X_7$	1,50	0,50	1,00	1,50	1,50	1,00	0,50	1,07	0,93
$X_3 \& X_8$	1,00	1,00	0,50	0,50	1,00	0,50	1,00	0,79	1,21
$X_3 \& X_9$	0,50	1,00	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,57	1,43
$X_4 \& X_5$	1,00	1,00	1,00	1,50	1,00	1,50	1,00	1,14	0,86
$X_4 \& X_6$	1,00	1,50	1,00	1,50	0,50	1,00	1,00	1,07	0,93

Продовження табл. 4.2

X <sub>4</sub> &X <sub>7</sub>	1,50	1,50	1,00	1,50	1,50	0,50	1,00	1,21	0,79
X <sub>4</sub> &X <sub>8</sub>	1,50	0,50	1,00	1,50	0,50	1,00	1,00	1,00	1,00
X <sub>4</sub> &X <sub>9</sub>	1,50	0,50	1,00	1,00	1,50	1,00	1,00	1,07	0,93
X <sub>5</sub> &X <sub>6</sub>	1,00	1,50	1,00	1,00	1,50	1,00	1,00	1,14	0,86
X <sub>5</sub> &X <sub>7</sub>	1,00	0,50	1,00	1,50	0,50	0,50	1,00	0,86	1,14
X <sub>5</sub> &X <sub>8</sub>	0,50	0,50	1,00	0,50	0,50	0,50	1,00	0,64	1,36
X <sub>5</sub> &X <sub>9</sub>	1,00	0,50	1,00	0,50	1,00	1,50	0,50	0,86	1,14
X <sub>6</sub> &X <sub>7</sub>	1,00	0,50	1,00	1,00	1,00	0,50	0,50	0,79	1,21
X <sub>6</sub> &X <sub>8</sub>	0,50	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	1,50	0,79	1,21
X <sub>6</sub> &X <sub>9</sub>	1,00	1,50	1,00	1,00	1,00	1,50	1,00	1,14	0,86
X <sub>7</sub> &X <sub>8</sub>	1,50	1,50	1,00	0,50	1,00	1,50	1,00	1,14	0,86
X <sub>7</sub> &X <sub>9</sub>	1,00	1,50	1,00	0,50	1,00	1,50	1,50	1,14	0,86
X <sub>8</sub> &X <sub>9</sub>	0,50	0,50	0,50	1,00	0,50	1,00	0,50	0,64	1,36

На підставі даних експертного опитування заповнена таблиця пріоритетів характеристик (табл. 4.3). Значення, розташовані вище від головної діагоналі матриці в табл. 4.3, відповідають середнім оцінкам  $k_1$  в табл. 4.2, а значення, розташовані нижче від головної діагоналі – оцінкам  $k_2$ .

Таблиця 4.3

## Пріоритет характеристик технологій та методів регенерації ВО

Індекс	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	Визначення пріоритету		Пріоритет х-ки
										$\Sigma$	K <sub>пріор</sub>	
X <sub>1</sub>	0,00	1,36	1,29	1,36	1,21	1,36	1,43	1,36	1,36	10,71	0,149	1
X <sub>2</sub>	0,64	0,00	1,29	1,29	1,43	1,14	1,50	1,36	1,29	9,93	0,138	2
X <sub>3</sub>	0,71	0,71	0,00	1,14	1,14	1,00	1,07	0,79	0,57	7,14	0,099	7
X <sub>4</sub>	0,64	0,71	0,86	0,00	1,14	1,07	1,21	1,00	1,07	7,71	0,107	4
X <sub>5</sub>	0,79	0,57	0,86	0,86	0,00	1,14	0,86	0,64	0,86	6,57	0,091	9
X <sub>6</sub>	0,64	0,86	1,00	0,93	0,86	0,00	0,79	0,79	1,14	7,00	0,097	8
X <sub>7</sub>	0,57	0,50	0,93	0,79	1,14	1,21	0,00	1,14	1,14	7,43	0,103	6
X <sub>8</sub>	0,64	0,64	1,21	1,00	1,36	1,21	0,86	0,00	0,64	7,57	0,105	5
X <sub>9</sub>	0,64	0,71	1,43	0,93	1,14	0,86	0,86	1,36	0,00	7,93	0,110	3

На основі табл. 4.3, виконана бальна оцінка кожної характеристики, оцінюючи кожне значення за ступенем доцільності в технологічному процесі. Найкращим значенням присвоєно 10 балів, близьким до найкращих – 8-9 балів, прийнятним значенням – 4-7 балів, близьким до прийнятних – 2-3 бали,

незадовільним – 0-1 бал. Результати бальної оцінки характеристик подано в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

## Бальна оцінка характеристик технологій регенерації ВО

Назва технології		Бальна оцінка характеристик								
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>
Відстоювання	Y <sub>1</sub>	1,29	3,71	1,71	7,29	7,14	7,71	5,29	4,71	6,57
Фільтрація	Y <sub>2</sub>	3,14	6,00	2,00	6,00	8,00	7,00	7,00	3,29	6,86
Центрифугування	Y <sub>3</sub>	4,71	7,43	3,86	6,00	8,43	7,29	7,71	4,71	7,29
Вакуумна перегонка	Y <sub>4</sub>	8,00	8,00	6,71	6,29	10,00	6,00	6,29	6,71	6,71
Адсорбція	Y <sub>5</sub>	6,57	6,71	3,29	4,86	4,57	6,14	5,57	4,86	6,43
Коагуляція	Y <sub>6</sub>	5,71	6,71	3,29	5,14	4,86	6,57	4,29	3,86	5,29
Кислотно-лужне очищення	Y <sub>7</sub>	7,29	7,14	3,29	5,14	3,14	6,57	3,71	1,29	2,43
Гідрокрекінг	Y <sub>8</sub>	9,86	9,57	8,71	5,00	8,14	5,00	6,00	7,71	4,86

Виконавши бальне оцінювання та знаючи пріоритет кожної характеристики, визначали їхні інтегральні оцінки, які подано в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

## Інтегральна оцінка технологій регенерації ВО

Назва технології	Інтегральна оцінка									Сума оцінок	Пріоритет технології
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>		
Відстоювання	0,19	0,55	0,26	1,08	1,06	1,15	0,79	0,70	0,98	6,76	4
Фільтрація	0,43	0,83	0,28	0,83	1,10	0,97	0,97	0,45	0,95	6,80	3
Центрифугування	0,47	0,74	0,38	0,60	0,84	0,72	0,77	0,47	0,72	5,70	5
Вакуумна перегонка	0,86	0,86	0,72	0,67	1,07	0,64	0,67	0,72	0,72	6,93	1
Адсорбція	0,60	0,61	0,30	0,44	0,42	0,56	0,51	0,44	0,59	4,47	6
Коагуляція	0,56	0,65	0,32	0,50	0,47	0,64	0,42	0,38	0,51	4,44	7
Кислотно-лужне очищення	0,75	0,74	0,34	0,53	0,32	0,68	0,38	0,13	0,25	4,13	8
Гідрокрекінг	1,04	1,01	0,92	0,53	0,86	0,53	0,63	0,81	0,51	6,82	2

Проведений аналіз методів регенерації відпрацьованих олив за допомогою методу ФВА показав, що найвищу інтегральну оцінку отримала технологія вакуумної перегонки, дещо нижчу оцінку – технологія гідрокрекінгу.

Процес гідрокрекінгу ВММО добре вивчений і використовується у світовій практиці. Відомі промислові процеси регенерації відпрацьованих олив

IFP та фірм UOP, Snamprogetti, Mainken дозволяють одержувати високоякісні базові оливи і застосовувати їх у виробництві товарних олив [27, 60, 67]. Проте, за своїми техніко-економічними показниками, даний процес потребує високих капіталовкладень, а також виникають проблеми з виробництвом і використанням водню. Він є економічно вигідним за умови переробки великих обсягів відпрацьованих олив (не менше 50-60 тис. т/рік).

З огляду на вищесказане, метод вакуумної перегонки було обрано, як базовий метод регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив. Результати вивчення цього процесу розглянуто у підрозділі 4.2.

#### 4.2. Регенерація ВММО методом вакуумної перегонки

На основі проведеного огляду літературних джерел та функціонально-вартісного аналізу, можна стверджувати, що у процесах регенерації ВМО вакуумна перегонка є невід'ємним етапом переважної більшості установок регенерації ВО. За кордоном як основний апарат найчастіше використовують роторно-плівкові вакуумні апарати, а у вітчизняних процесах – вакуумні колони.

Автором роботи [142] досліджено процес регенерації ВО вакуумною перегонкою. Встановлено, що внаслідок вакуумного розділення змінюється в'язкість, густина та клас чистоти регенерованої оливи.

Однак, на нашу думку, одержаних результатів недостатньо для ствердження, що одержаний оливний дистилат може слугувати базовим компонентом олив або використовуватись самостійно як мастильний матеріал.

Саме тому необхідно було вивчити властивості фракцій, одержаних з ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 внаслідок їхньої вакуумної перегонки для встановлення шляхів їх подальшого використання.

4.2.1. Вивчення фізико-хімічних властивостей фракцій, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40

Вакуумну перегонку ВММО проводили на лабораторній установці за методикою, описаною в пункті 2.3.1., згідно якої відпрацьовану оливу розділяли на три фракції: відгін (легка фракція ~10 % від ВО), оливну фракцію (~70 % від ВО) та залишок (~ 20 % від ВО.). Важливо було проаналізувати, що переходить у відгін, чим характеризується оливна фракція, а також що залишається у залишку вакуумної перегонки, з метою подальшого використання одержаних продуктів. Одержані результати проведених досліджень подано в табл. 4.7 та 4.8.

Таблиця 4.7

Експлуатаційні властивості фракцій ВММО М-10ДМ, одержаних в результаті її вакуумної перегонки

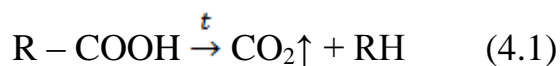
Показник	ВММО М-10ДМ	Фракції відпрацьованої оливи		
		Відгін	Оливна фракція	Залишок
В'язкість:				
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	51,65	17,90	61,27	118,54
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	10,22	4,61	10,88	16,42
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,05	3,88	5,63	7,22
Індекс в'язкості	88	100	90	76
Густина, кг/м <sup>3</sup>	884	855	864	914
Кислотне число, мг КОН/г	2,71	2,63	1,54	2,30
Лужне число, мг КОН/г	0,35	0,34	0,29	0,25
Вміст води, %	0,14	1,02	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,062	–	0,019	0,231
Коксивність, %	2,30	0,19	1,55	7,04
Зольність, %	0,940	0,001	0,015	4,620
Температура застигання, °С	-19	-23	-18	-14
Температура спалаху (у відкритому тиглі), °С	215	194	238	274
Вихід фракції, % мас.	–	10,05	67,92	22,03

Експлуатаційні властивості фракцій ВММО NORMAL 15W40, одержані в результаті її вакуумної перегонки

Показник	ВММО NORMAL 15W40	Фракції відпрацьованої оливи		
		Відгін	Оливна фракція	Залишок
В'язкість:				
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	69,81	36,42	68,19	76,30
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	13,96	8,17	14,13	16,29
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,0	4,46	4,82	6,21
Індекс в'язкості	110	114	112	82
Густина, кг/м <sup>3</sup>	896	864	889	923
Кислотне число, мг КОН/г	1,96	1,87	1,05	1,35
Лужне число, мг КОН/г	3,46	3,06	2,85	2,09
Вміст води, %	0,15	1,21	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,039	сліди	0,007	0,173
Коксивність, %	1,71	0,08	1,16	6,94
Зольність, %	0,534	0,002	0,023	1,64
Температура застигання, °С	-18	-25	-23	-16
Температура спалаху (у відкритому тиглі), °С	238	187	242	267
Вихід фракції, % мас.	–	10,52	67,09	22,39

Як бачимо з табл. 4.7 та 4.8, оливна фракція характеризується низькими значеннями КЧ та ЛЧ, низькою зольністю та мінімальним вмістом механічних домішок. Відгін має дещо вищий вміст води, водночас як в оливній фракції є тільки її сліди. Оливна фракція має дещо вище значення індексу в'язкості порівняно з ВММО. Водночас, залишок після вакуумної перегонки, характеризується високим значенням зольності, коксивності, механічних домішок та значно вищим кислотним числом.

На нашу думку, в процесі вакуумної перегонки ВО зміну КЧ одержаних фракцій можна пояснити перебігом реакцій декарбоксилювання з відщепленням CO<sub>2</sub> від карбоксильної групи нафтонових кислот або їхніх похідних при нагріванні та присутності частинок металів [143], що є результатом зношення деталей двигуна, які проявляють каталітичну дію, за рівнянням реакції 4.1:



В результаті вакуумної перегонки під впливом температури та залишкового тиску відбувається відгін летких карбонових кислот, що википають в межах 250-290°C та декарбоксілювання нафтових кислот, що має місце за 300-360°C. Як наслідок, отриманий відгін характеризується наявністю кислотного числа, що за значенням вище кислотного числа оливної фракції.

На основі результатів проведених досліджень можемо стверджувати, що в одержаних фракціях в процесі вакуумної перегонки відбувається зміна їх якісного хімічного складу ВО, що обумовлене зміною їх експлуатаційних властивостей. Тому для встановлення зміни якісного хімічного складу було проведено вивчення групового вуглеводневого складу одержаних фракцій.

4.2.2. Вивчення групового вуглеводневого складу фракцій, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40.

Вивчення зміни групового вуглеводневого складу ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 та отриманих внаслідок вакуумної перегонки їх фракцій здійснювали за методикою, описаною в пункті 2.2.2, а одержані результати наведено на рис. 4.1.

Результати з вивчення групового вуглеводневого складу вихідних ВММО та фракцій, одержаних при їх вакуумній перегонці показали (рис. 4.1), що внаслідок вакуумної перегонки в одержаних фракціях відбувається наступний розподіл вуглеводневої частини ВО:

- одержані відгони ВММО вищезазначених марок олив характеризувались вищим значенням вмісту парафіно-нафтових вуглеводнів, наявністю незначної кількості моно- та біциклічних ароматичних вуглеводнів й відсутністю поліциклічних ароматичних вуглеводнів, а також асфальто-смолистих речовин, присутніх у відпрацьованих оливах;

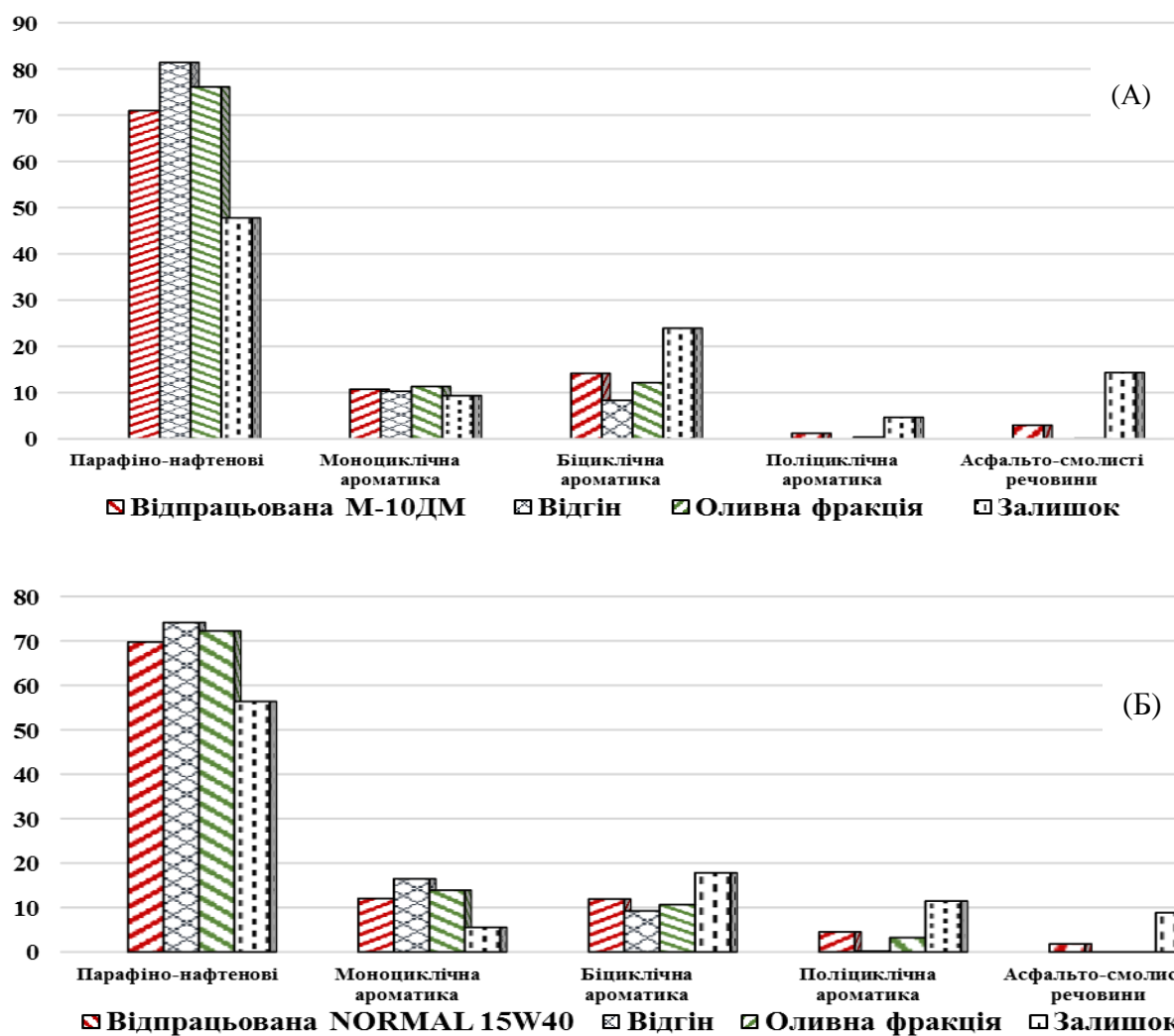


Рис. 4.1. Груповий вуглеводневий склад фракцій одержаних після вакуумної перегонки ВММО марок М 10ДМ (А) та NORMAL 15W40 (Б)

- оливні фракції ВММО марок М 10ДМ та NORMAL 15W40 є парафіно-нафтенової основи з незначним вмістом моно- та біциклічних ароматичних вуглеводнів;
- залишки вакуумної перегонки ВММО марок М 10ДМ та NORMAL 15W40 після вилучення відгону та оливної фракції характеризується присутністю значної кількості моно-, бі- та поліциклічних ароматичних вуглеводнів та асфальто-смолистих речовин.

На основі даних [21] відомо, що найкращі властивості мають базові оливи, які містять 65-75% парафіно-нафтенівих вуглеводнів та 35-25% ароматичних, з них приблизно 15% поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Збільшення або зменшення кількості парафіно-нафтенівих вуглеводнів в



оливах та відповідно менший, або більший вміст ароматичних вуглеводнів погіршують їх експлуатаційні властивості.

Тому можемо стверджувати, що одержані оливні фракції ВММО марок М 10ДМ та NORMAL 15W40, за своїм вуглеводневим складом може слугувати компонентом базової оливи та використовуватись при виробництві товарних олив.

4.2.3. Вивчення вмісту неорганічних компонентів в залишках, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40

Відгін та оливна фракція, одержані в результаті вакуумної дистиляції, характеризувались низькими зольністю та коксівністю (табл. 4.7, 4.8). Водночас, залишки вакуумної перегонки мали набагато більші значеннями цих показників. Тому, важливо було встановити елементний склад залишків, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40, методом рентгенофлуоресцентного аналізу, за методикою описано в пункті 2.2.4. Результати аналізу подані в табл. 4.9, 4.10.

Таблиця 4.9

Рентгенофлуоресцентний аналіз залишку вакуумної перегонки ВММО  
марки М-10ДМ

Елемент	Вміст, ppm	
	у ВММО	у залишку після вакуумної перегонки
P	2950,99	13279,46
S	6166,21	27747,95
Ca	16006,38	72028,71
Ti	53,79	242,06
Mn	7,09	31,91
Fe	307,10	1381,95
Zn	4033,07	18148,82
Sr	4,14	18,63
Zr	0,17	0,77
Mo	1,48	6,66
Pb	26,90	121,05

Рентгенофлуоресцентний аналіз залишку вакуумної перегонки ВММО  
марки NORMAL 15W40

Елемент	Вміст, ppm	
	у ВММО	у залишку після вакуумної перегонки
Mg	549,75	2473,88
Si	139,97	629,87
P	2797,05	12586,73
S	6401,21	28805,45
Ca	1445,68	6505,56
Cr	52,63	236,84
Mn	8,8	39,60
Fe	696,36	3133,62
Ni	5,81	26,15
Cu	74,05	333,23
Zn	4360,95	19624,28
As	2,99	13,46
Rb	1,99	8,96
Sr	2,16	9,72
Mo	48,15	216,68
Pb	16,11	72,50

Як бачимо з результатів, наведених в табл. 4.9, 4.10, в одержаних залишках після вакуумної перегонки досліджуваних ВММО сконцентрувалися хімічні елементи, які входили як до складу присадок, так і до складу деталей двигуна. Їх походження у ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 було встановлено раніше в пунктах 3.1.4 та 3.2.4. Високий вміст цих елементів свідчить про те, що в результаті вакуумного розділення оливо, вони концентруються саме в залишках. Це дає змогу їх вилучати, що є беззаперечною перевагою методу вакуумної перегонки.

4.2.4. ІЧ-спектральний аналіз фракцій, одержаних вакуумною перегонкою ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40.

Для підтвердження структурно-групового складу ВММО та фракцій, одержаних після вакуумної перегонки, було проведено їх ІЧ-спектральний

аналіз, за методикою, описаною у розділі 2, а отримані результати наведено на рис. 4.2- 4.4.

Як видно з рис. 4.2, ІЧ-спектри ВММО М-10ДМ, відгону та оливної фракції відрізняються між собою. Парафіно-нафтеніві вуглеводні в ІЧ-спектрах одержаних фракцій були ідентифіковані валентними коливаннями при  $2935\text{-}2915\text{ см}^{-1}$ , а також деформаційними коливаннями СН групи при  $1470\text{-}1445\text{ см}^{-1}$  та валентними коливаннями С-С групи в області  $1740\text{-}1720\text{ см}^{-1}$ . Присутність ароматичних вуглеводнів в одержаних фракціях була підтверджена інтенсивною смугою поглинання деформаційних коливань СН групи при  $860\text{ см}^{-1}$ . Крім цього, скелетні коливання С-С зв'язку ароматичного ядра були виявлені смугами поглинання в області  $1610\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  (Додаток А).

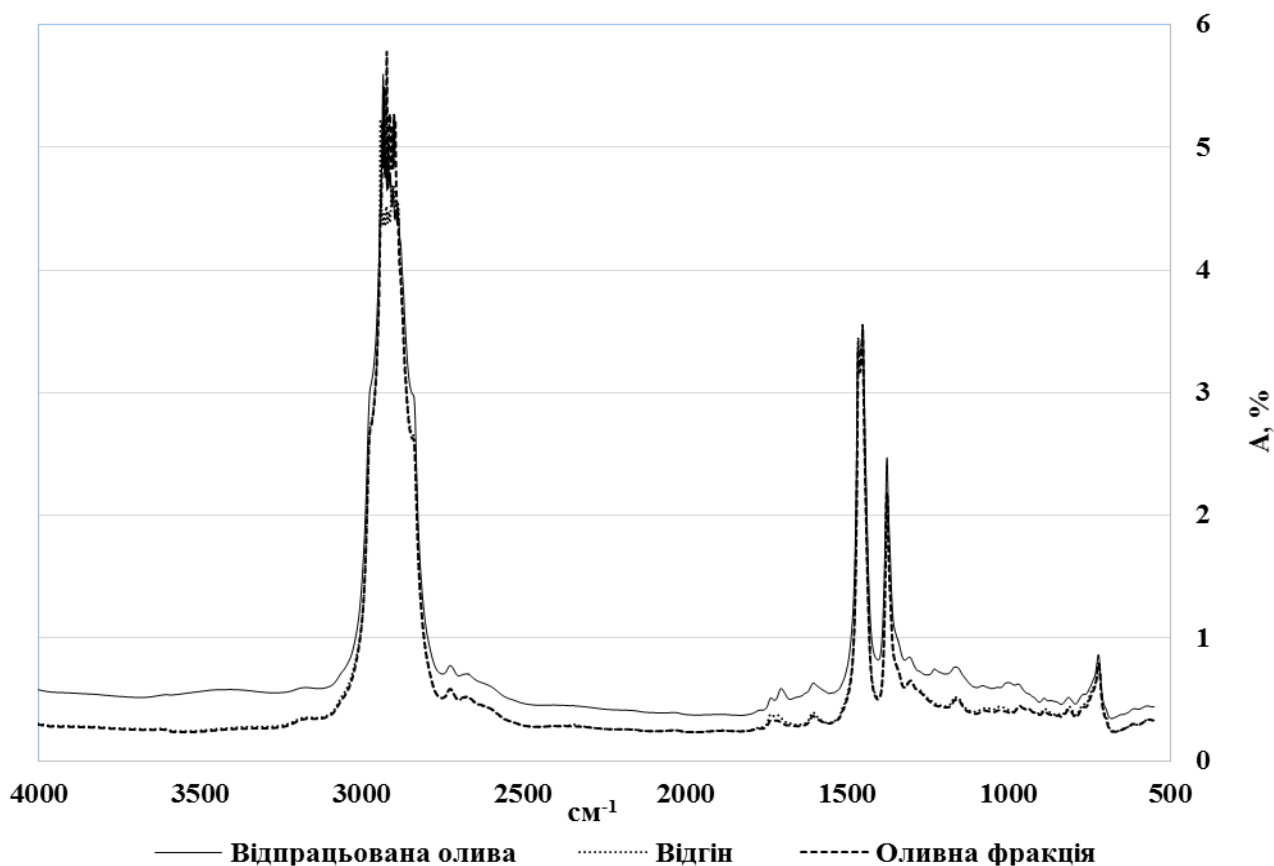


Рис. 4.2. ІЧ-спектри ВММО марки М-10ДМ та одержаних фракцій, після вакуумної перегонки

ІЧ-спектральним аналізом було ідентифіковано у ВММО М-10ДМ спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо, що є продуктами «старіння» оливи. Їхня присутність в ІЧ-спектрах підтверджена зміною інтенсивності смуг

поглинання валентних коливань  $C=O$  в області  $1740-1690\text{ см}^{-1}$ , а також валентними коливаннями при  $1820-1740\text{ см}^{-1}$  та асиметричними валентними коливаннями  $C-O$  зв'язку в області  $1260-1150\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.3), що підтверджено зміною інтенсивності смуг поглинання похідних карбонових кислот.

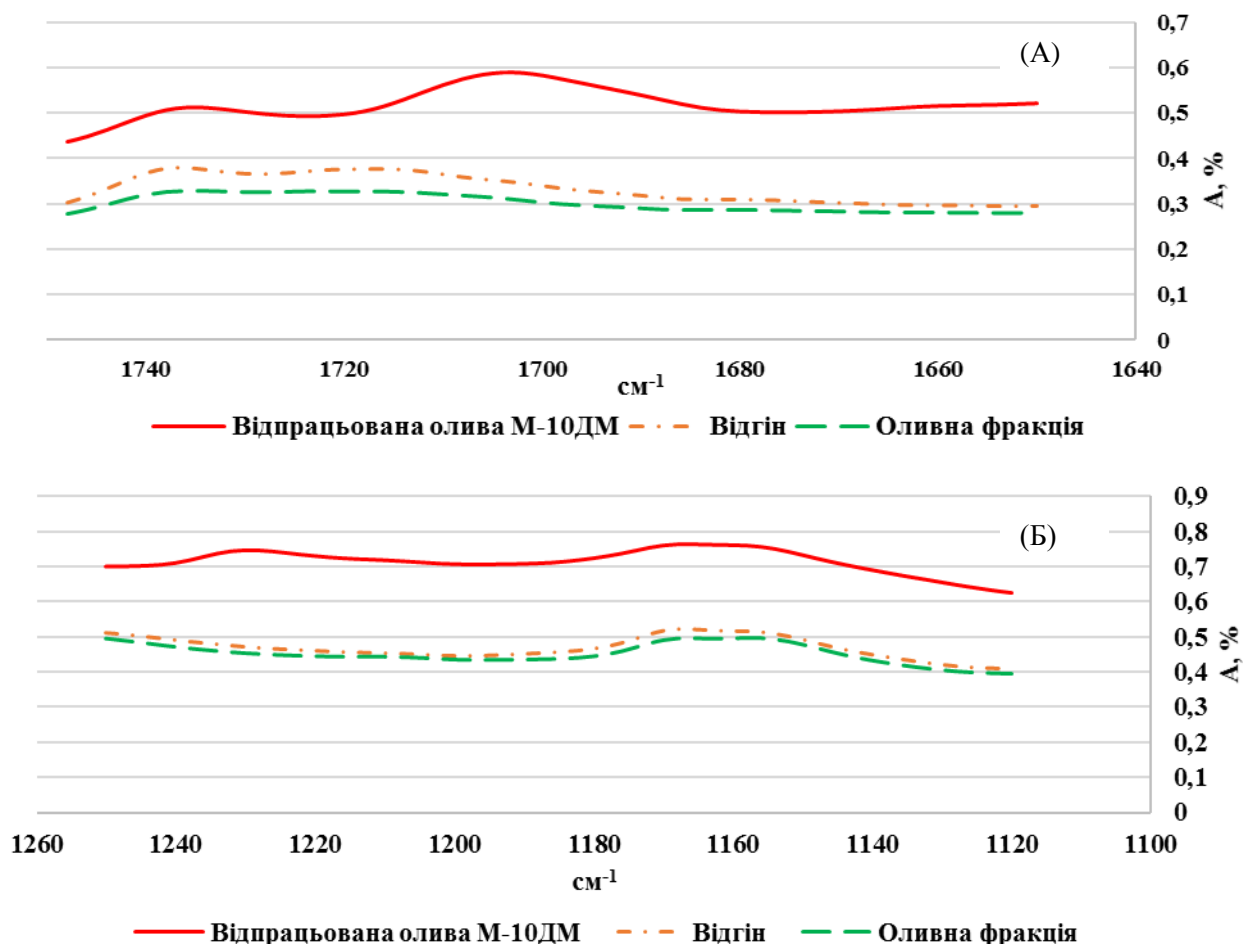


Рис. 4.3. Зміни інтенсивності смуг поглинання карбонових кислот (А) та їх похідних (Б) у ВММО М-10ДМ та у фракціях, одержаних вакуумною перегонкою

Раніше, в пунктах 3.1.5 та 3.2.5, ІЧ-спектральним аналізом виявлено в області смуг поглинання  $1020-960\text{ см}^{-1}$  ВММО М-10ДМ присутність протизношувальної присадки марки ZDDP. Як бачимо, в результаті вакуумної перегонки ВММО М-10ДМ в одержаних фракціях зменшується інтенсивність смуг поглинання даної присадки, що свідчить про зменшення її кількості у фракціях відгону та в основній оливній фракції. Зміна інтенсивності смуг поглинання присадки представлена на рис. 4.4.

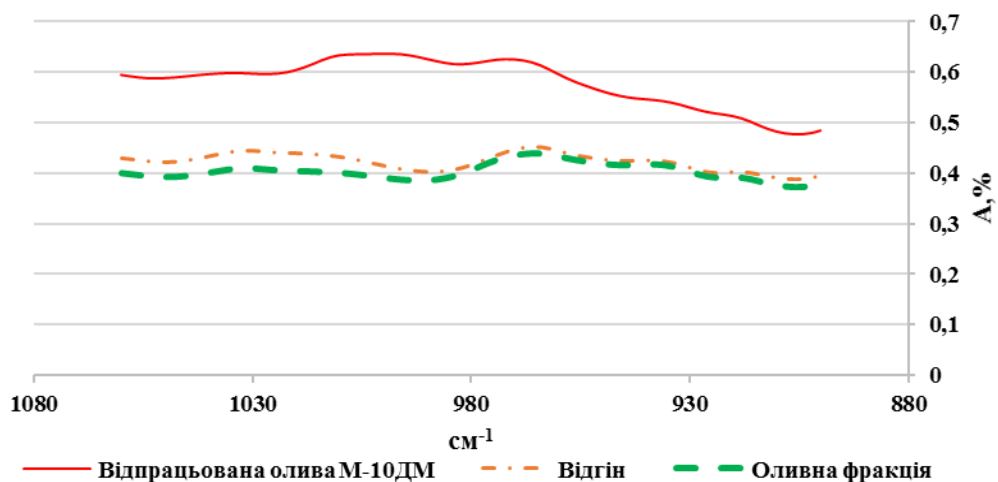


Рис. 4.4. Зміни інтенсивності смуг поглинання протизношувальної присадки марки ZDDP в результаті вакуумної перегонки ВММО М-10ДМ

ІЧ-спектри ВММО NORMAL 15W40 та її фракцій, виділених в результаті вакуумної перегонки, мають схожу залежність, а їх спектри наведено на рис. 4.5 (Додаток А).

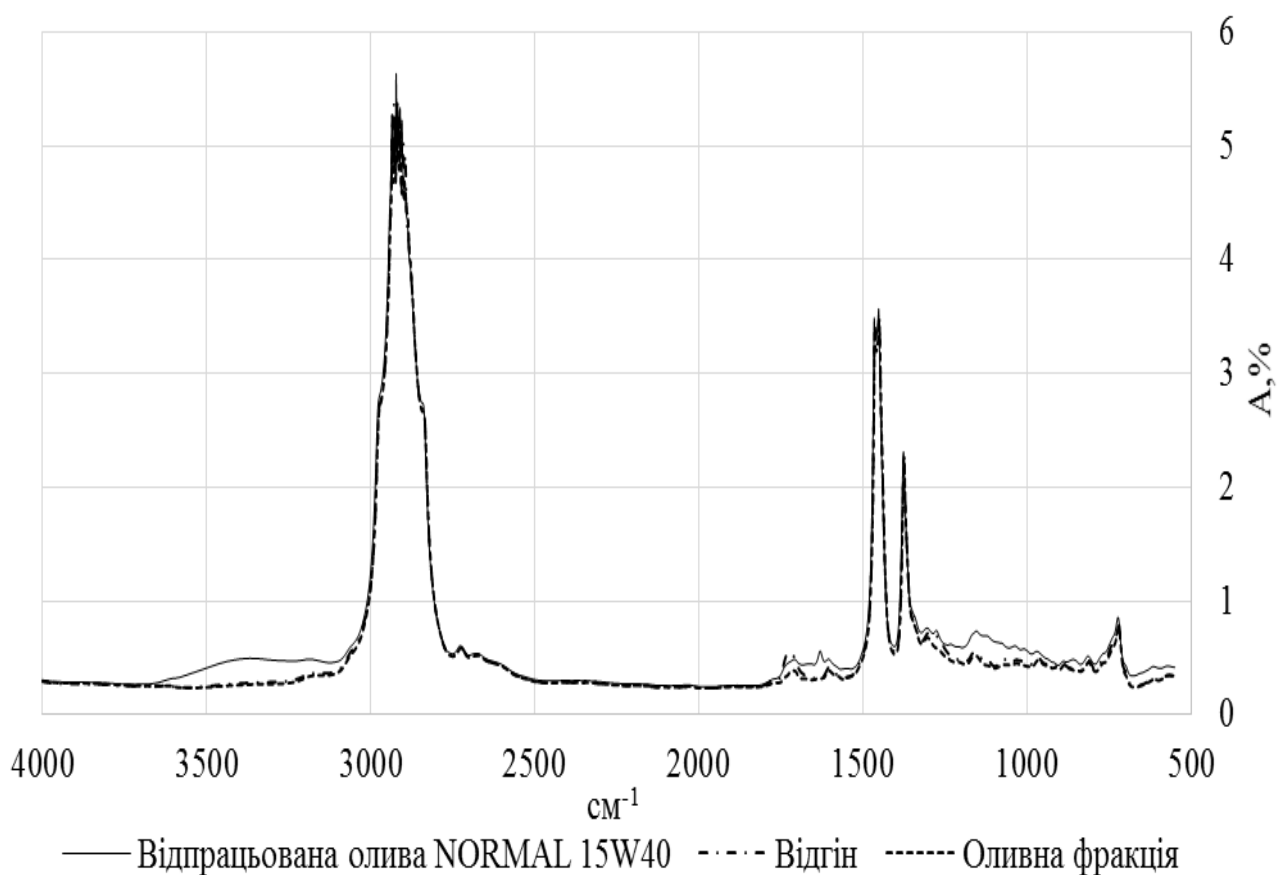


Рис. 4.5. ІЧ-спектри ВММО марки NORMAL 15W40 та одержаних фракцій, після вакуумної перегонки

Валентними коливаннями  $C=O$  зв'язку ідентифіковано наявність карбонових кислот, що підтверджено смугами поглинання в області 1740-1690  $cm^{-1}$ , а також валентними коливаннями при 1820-1740  $cm^{-1}$  та асиметричними валентними коливаннями  $C-O$  зв'язку в області 1260-1150  $cm^{-1}$ , що свідчить про зміну смуг поглинання похідних карбонових кислот.

Отже, за отриманими результатами вивчення процесу вакуумної перегонки ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 можна стверджувати, що нам вдалося отримати оливну фракцію, яка за основними показниками наближається до вихідних (свіжих) олив відповідних марок. Однак, повної відповідності експлуатаційних показників, на жаль, досягнути не вдалося. Отримані оливні фракції характеризуються недостатньо високим індексом в'язкості, а також мають ще досить високі кислотні числа. Вакуумна перегонка не дозволяє в повній мірі відокремити конденсовані ароматичні вуглеводні, а також крім цього у цільову фракцію переходить частина неорганічних компонентів, що містяться у відпрацьованих оливах. Однак, покращити в'язкісно-температурні властивості та вилучити неорганічну частину можна за допомогою фізико-хімічних процесів регенерації ВО, зокрема коагуляцією.

На підставі отриманих результатів проведених досліджень можемо констатувати, що вакуумна перегонка ВММО не забезпечує достатньої якості регенованих олив, що спонукає до залучення додаткових методів очищення отриманих оливних фракцій.

#### 4.3. Використання карбаміду для регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив

Згідно з результатами, одержаними в підрозділі 3.3., в процесі експлуатації мінеральна моторна олива у ДВЗ піддається впливу процесів окиснення, полімеризації та термодеструкції, внаслідок яких відбувається спрацювання пакетів присадок і потрапляння в оливу зовнішніх забрудників. В результаті впливу цих чинників на оливу відбувається зміна таких її

властивостей як: в'язкість, зольність, температура застигання, вміст води, кислотне та лужне число. Два останні показники є важливими бракувальними показниками ВО [18].

Лужне число - непрямий показник наявності та працездатності присадок, залежно від тривалості роботи оливи в мото-годинах та пробігу у кілометрах пройденого шляху, як відомо, знижується. Лужне число зменшується при зниженні концентрації мийних присадок, в результаті чого в оливі накопичуються продукти окиснення, що підвищують знос деталей ДВЗ. Головною функцією лужних присадок є нейтралізація кислот та захист від корозії. Кислотне число підвищується через зростання ступення окиснення оливи та розкладу пакету мийно-диспергуючих присадок [144].

Як зазначалось раніше у підрозділі 1.4., з метою видалення з ВО кисневмісних продуктів старіння (кислот, спиртів, альдегідів тощо) доцільно використовувати методи коагуляції. Одним з легкодоступних та перспективних коагулянтів для регенерації ВММО може слугувати карбамід, який добре коагулює забруднення ВО. Авторами робіт [87-91] для регенерації ВО запропоновано використовувати різноманітні (спиртові, водні, аміачні) розчини карбаміду, однак це призводить до введення до ВО додаткової кількості води, утворення оливної емульсії та сприяє піноутворенню.

У нафтопереробній промисловості карбамід переважно використовується в процесах депарафінізації дизельних фракцій з метою видалення з них парафінових вуглеводнів. Варто зазначити, що даний процес характеризується використанням значних кількостей карбаміду ~ 100 % мас. на сировину, розчинника 50-100 % мас. на сировину, тривалістю процесу – 30 хв та температурою процесу 30-50°C. В результаті процесу утворюються комплекси карбаміду з парафіновими вуглеводнями, видалення яких відбувається за допомогою фільтрації, а одержаний депарафінізат характеризується вагомим зниженням значень температури застигання та незначним зменшення значень кислотного числа [145, 146].

Отже, важливо створити новий спосіб очищення ВММО, який би характеризувався відсутністю використання розчинів (спиртових, водних, аміачних) карбаміду та забезпечив очищувані оливи нижчим значенням кислотного числа, відсутністю води та кращим значенням в'язкісно-температурних властивостей.

Тому для розроблення методу очищення ВММО у присутності карбаміду необхідно було вивчити вплив чинників керування процесом: оптимальну кількість реагенту, встановити вплив температури та тривалості очищення ВО у присутності карбаміду.

Унікальною особливістю карбаміду є його здатність утворювати карбамідні комплекси гексагональної структури. Саме це обумовлює його здатність утворювати комплекси з н-алканами, органічними кислотами, кетонами, альдегідами, естерами за рахунок їх проникнення у порожнисті канали карбамідного комплексу. Одержані комплекси, так звані клатрати, утворення яких обумовлене тим, що нормальні алкани і їх похідні проникають в найтонші порожнисті канали, наявні в кристалічній решітці карбаміду, водночас сполуки з розгалуженим вуглеводневим ланцюгом не утворюють комплексів з карбамідом, оскільки їхні молекули не можуть поміститися в каналах кристалічної решітки карбаміду [147].

Водночас відомо [147, 148], що карбамід здатен адсорбувати на своїй поверхні високомолекулярні забруднення та осаджувати їх, в результаті чого можливе їхнє вилучення з ВО за допомогою стадії фільтрації. Осад, що залишився на фільтрі, є сумішшю карбаміду з компонентами оливи, подається на розділення фізичними методами. Після чого відокремлений карбамід осушується і повторно використовується в процесі очищення, а відділені компоненти можуть слугувати компонентом сировини для виробництва бітумів.



Дослідження здійснювали за методикою, описаною у пункті 2.3.2, а отримані результати подано у табл. 4.11-4.13.

Таблиця 4.11

Вплив кількості карбаміду на експлуатаційні показники очищеної мінеральної моторної оливи М-10ДМ

Кількість карбаміду, %, мас.	КЧ, мг КОН/г	Вміст води, %	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	Зольність, %	Вміст механічних домішок, %	Вихід, % мас.
			v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
0	2,71	0,14	51,65	10,22	88	0,940	0,062	-
1	1,45	—	51,81	10,57	92	0,900	0,055	98,50
3	0,55		52,30	10,77	93	0,850	0,049	97,70
5	0,32		52,60	10,97	94	0,765	0,039	97,00
7	0,32		52,91	10,97	94	0,700	0,030	96,25
9	0,32		53,44	10,97	95	0,670	0,028	95,78
12	0,32		53,75	11,24	96	0,650	0,025	95,00

Примітки: тривалість процесу – 80 хв, температура – 140°C

Як видно з результатів, поданих у таблиці 4.11, оптимальне значення кислотного числа, вмісту води, кінематичної в'язкості за 50 та 100°C та індексу в'язкості може бути досягнуто при використанні 5% мас. кристалічного карбаміду. Збільшення кількості карбаміду від 5 до 12% не впливає на зменшення значення кислотного числа, вмісту води, збільшення значення кінематичної в'язкості за 50 та 100°C й ІВ. Однак, збільшення кількості карбаміду сприяє зменшенню значень зольності та вмісту механічних домішок, що свідчить про можливість вилучення цих сполук разом з утвореним осадом фільтруванням. Тому на підставі отриманих результатів досліджень (табл. 4.11) оптимальною кількістю карбаміду вибрано 5 % мас. в розрахунку від кількості взятої ВММО, що дозволяє зменшити капітальні витрати на використання кристалічного карбаміду й частково здешевити запропонований спосіб очищення ВММО.

Вплив температури процесу на експлуатаційні показники очищеної  
мінеральної моторної оливи М-10ДМ

Т-ра, °С	КЧ, мг КОН/г	Вміст води, %	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	Зольність, %	Вміст механічних домішок, %	Вихід, % мас.
			v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
—	2,71	0,14	51,65	10,22	88	0,940	0,062	-
80	2,25	0,10	51,75	10,31	89	0,901	0,054	98,00
100	1,89	0,06	51,83	10,65	91	0,823	0,048	97,70
120	1,02	сліди	52,01	10,75	92	0,789	0,044	97,40
140	0,32		52,60	10,97	94	0,765	0,039	97,00
160	0,31		52,71	11,13	95	0,745	0,030	96,55

Примітка: кількість карбаміду – 5 % мас., тривалість процесу – 80 хв

Як бачимо з результатів, поданих у табл. 4.12, мінімальне значення КЧ ВММО М-10ДМ може бути досягнуте вже за 140°С. Водночас, із зростанням температури від 80 до 160°С спостерігається незначне зростання значень кінематичної в'язкості та ІВ. Однак, має місце і зменшення значень зольності й вмісту механічних домішок. Подальше зростання температури не приводить до значного покращення вище перелічених експлуатаційних показників. Тому, подальші дослідження з вивчення процесу очищення ВММО М-10ДМ у присутності карбаміду будуть здійснюватись за оптимальної температури – 140°С.

Дослідження з впливу тривалості процесу очищення ВММО М-10ДМ у присутності карбаміду на експлуатаційні показники очищеної оливи М-10ДМ здійснювали за методикою, описаною в пункті. 2.3.2, а отримані результати подано у табл. 4.13

Вплив тривалості процесу на експлуатаційні показники очищеної  
мінеральної моторної оливи М-10ДМ

τ, хв	КЧ, МГ КОН/Г	Вміст води, %	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	Зольність, %	Вміст механічних домішок, %	Вихід, % мас.
			v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
0	2,71	0,14	51,65	10,22	88	0,940	0,062	-
30	1,58	0,08	51,75	10,52	90	0,843	0,051	97,65
60	0,89	сліди	51,93	10,75	92	0,793	0,043	97,35
80	0,32		52,60	10,97	94	0,765	0,039	97,00
100	0,31		52,98	11,17	95	0,712	0,037	96,65

Примітка – кількість карбаміду – 5 % мас., температура процесу – 140 °С

Аналізуючи дані, подані у табл. 4.13, можемо констатувати, що із збільшенням тривалості процесу очищення ВММО у присутності карбаміду (5 % мас.) має місце зменшення значень КЧ, вмісту води, механічних домішок та зольності. Водночас, із збільшенням тривалості процесу спостерігається зростання значень кінематичної в'язкості та ІВ. Найоптимальніші значення експлуатаційних властивостей очищеної оливи М-10ДМ були досягнуті за 80 хв. перебігу процесу. Подальше збільшення тривалості не має істотного впливу на зміну значень експлуатаційних властивостей очищеної оливи М-10ДМ.

Отже, оптимальним значенням тривалості процесу очищення ВММО М-10ДМ у присутності карбаміду було вибрано – 80 хв.

За встановлених оптимальних умов процесу очищення ВММО у присутності карбаміду (температура процесу – 140°С, тривалість – 80 хв., кількість реагенту – 5 % мас. у розрахунку від кількості взятої ВО) проведено очищення ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40, за методикою описаною в пункті 2.3.2, а отримані результати подано в таблиці 4.14.

Експлуатаційні властивості очищених у присутності карбаміду мінеральних моторних оливок марок М-10ДМ та NORMAL 15W40

Показник	М-10ДМ		NORMAL 15W40	
	Відпрацьована	Очищена	Відпрацьована	Очищена
Кислотне число, мг КОН/г	2,71	0,32	1,96	0,56
Вміст води, %	0,14	сліди	0,15	сліди
В'язкість, мм <sup>2</sup> /с				
ν <sub>50</sub>	51,65	52,60	69,81	70,15
ν <sub>100</sub>	10,22	10,97	13,96	14,54
Індекс в'язкості	88	94	110	116
Зольність, %	0,940	0,765	0,534	0,428
Вміст механічних домішок, %	0,062	0,039	0,039	0,028
Вихід, % мас.	-	97,00	-	97,00

З результатів, поданих у табл. 4.14, можемо відзначити зміну в експлуатаційних властивостях очищеної в присутності карбаміду оливи NORMAL 15W40, а саме відбулось зменшення значень КЧ, вмісту води, механічних домішок та зольності. Водночас, має місце незначне збільшення значень кінематичної в'язкості та ІВ. Одержані результати свідчать про доцільність використання карбаміду в процесі очищення ВММО від кисневмісних продуктів старіння.

#### 4.3.1. Вивчення вмісту неорганічних компонентів в очищених карбамідом оливах

Як зазначалось у пункті 2.3.2, методика процесу очищення ВММО у присутності карбаміду передбачає стадію фільтрування очищеної оливи від утвореного осаду. Тому, рентгенофлуоресцентним аналізом, було вивчено зміну елементного складу очищених в присутності карбаміду оливок марок М-10ДМ та NORMAL 15W40. Дослідження здійснювали згідно методики пункту 2.2.4, а отримані результати подано у табл. 4.15, 4.16.

Зміна елементного складу відпрацьованої та очищеної в присутності карбаміду  
оливи марки М-10ДМ

Елемент	Вміст, ppm	
	у відпрацьованій оливі	в очищеній оливі
P	2950,99	2444,60
S	6166,21	5108,09
Ca	16006,38	13259,68
Ti	53,79	44,56
Mn	7,09	5,88
Fe	307,10	254,40
Zn	4033,07	3341,00
Sr	4,14	3,43
Zr	0,17	0,14
Mo	1,48	1,22
Pb	26,90	22,28

Таблиця 4.16

Зміна елементного складу відпрацьованої та очищеної в присутності карбаміду  
оливи марки NORMAL 15W40

Елемент	Вміст, ppm	
	у відпрацьованій оливі	в очищеній оливі
Mg	549,75	455,41
Si	139,97	115,95
P	2797,05	2317,08
S	6401,21	5302,76
Ca	1445,68	1197,60
Cr	52,63	43,60
Mn	8,8	7,29
Fe	696,36	576,86
Ni	5,81	4,81
Cu	74,05	61,34
Zn	4360,95	3612,61
As	2,99	2,48
Rb	1,99	1,65
Sr	2,16	1,79
Mo	48,15	39,89
Pb	16,11	13,34

Як бачимо з результатів проведених досліджень, поданих в табл. 4.15, 4.16, в очищених у присутності карбаміду оливах М-10ДМ та NORMAL 15W40 спостерігається зменшення вмісту елементів неорганічної частини. Очевидно, що частина хімічних елементів, що входять до складу відпрацьованих олив, відокремлюються разом з осадом під час стадії фільтрування.

#### 4.3.2. ІЧ-спектральний аналіз очищених карбамідом олив.

Для підтвердження зміни кількості кисневмісних продуктів в очищеній карбамідом оливі М-10ДМ було проведено ІЧ-спектральний аналіз відпрацьованої та очищеної оливи за методикою, описаною у розділі 2, а отримані результати наведено на рис. 4.6 та 4.7 (Додаток А).

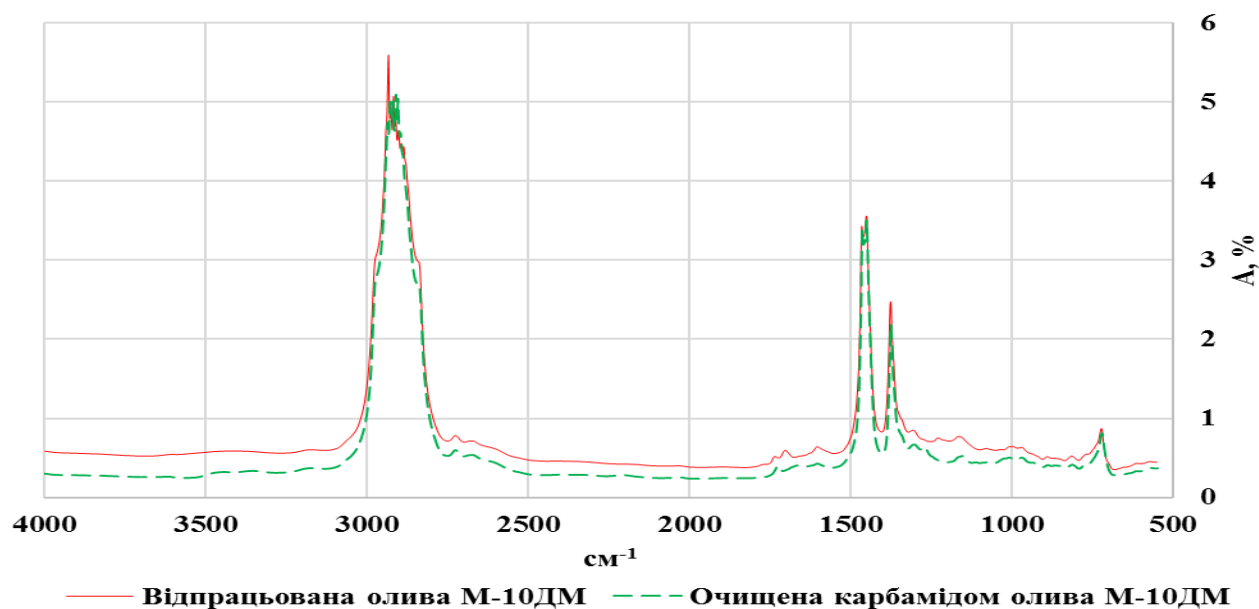


Рис. 4.6. ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної в присутності карбаміду мінеральної моторної оливи М-10ДМ

Як видно з рис. 4.6, ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної олив відрізняються зміною інтенсивності смуг поглинання вуглеводнів оливи. Парафіно-нафтені вуглеводні в ІЧ-спектрах досліджуваних олив були ідентифіковані валентними коливаннями при 2935-2915  $\text{см}^{-1}$ , а також деформаційними коливаннями СН-групи при 1470-1445  $\text{см}^{-1}$  та валентними коливаннями С-С групи в області 1740-1720  $\text{см}^{-1}$ . Присутність ароматичних вуглеводнів в оливах була підтверджена інтенсивною смугою поглинання

деформаційних коливань СН групи при  $860\text{ см}^{-1}$ . Крім цього скелетні коливання С-С зв'язку ароматичного ядра були виявлені смугами поглинання в області  $1610\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ .

ІЧ-спектральним аналізом ідентифіковано у відпрацьованій та очищеній оливах спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо, що є продуктами її старіння. Їхня присутність в ІЧ-спектрах підтверджена зміною інтенсивності смуг поглинання валентних коливань С=О в області  $1740\text{-}1690\text{ см}^{-1}$ , а також валентними коливаннями при  $1820\text{-}1740\text{ см}^{-1}$  та асиметричними валентними коливаннями С-О зв'язку в області  $1260\text{-}1150\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.7).

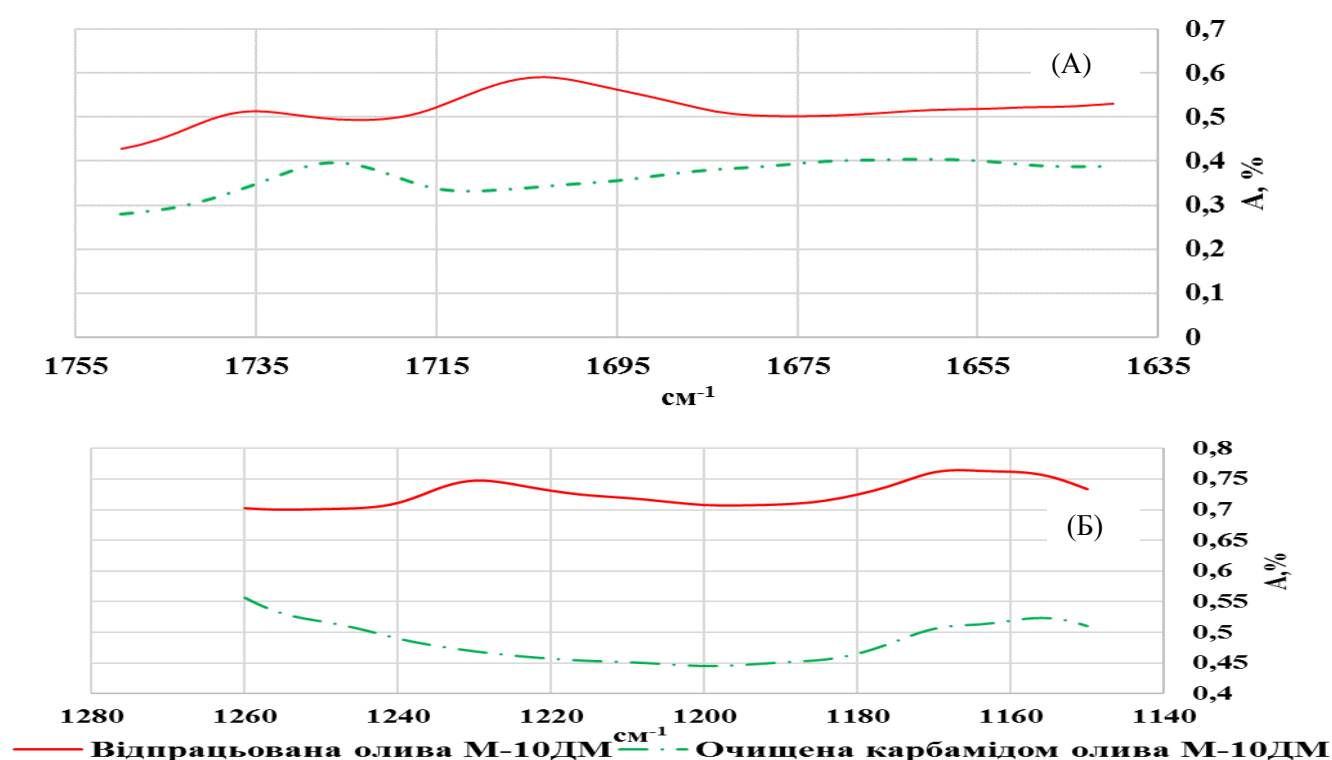


Рис. 4.7. Зміна інтенсивності смуг поглинання карбонових кислот (А) та їх похідних (Б)

Як бачимо з рис. 4.7, в очищеній у присутності карбаміду оливі відбувається зміна інтенсивності смуг поглинання органічних кислот та їхніх похідних, що свідчить про можливість використання карбаміду з метою зменшення вмісту кисневмісних продуктів старіння ВО.

Схожі закономірності спостерігаються при очищенні у присутності карбаміду ВММО NORMAL 15W40 рис. 4.8, 4.9, Додаток А.

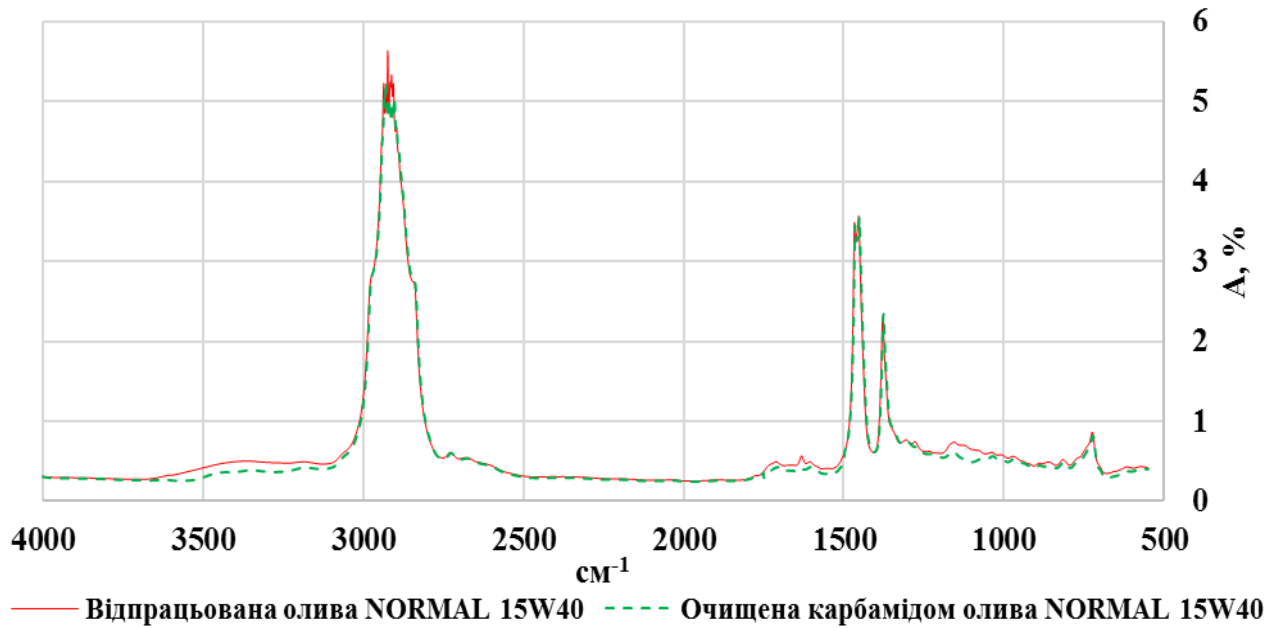


Рис. 4.8. ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної карбамідом мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40

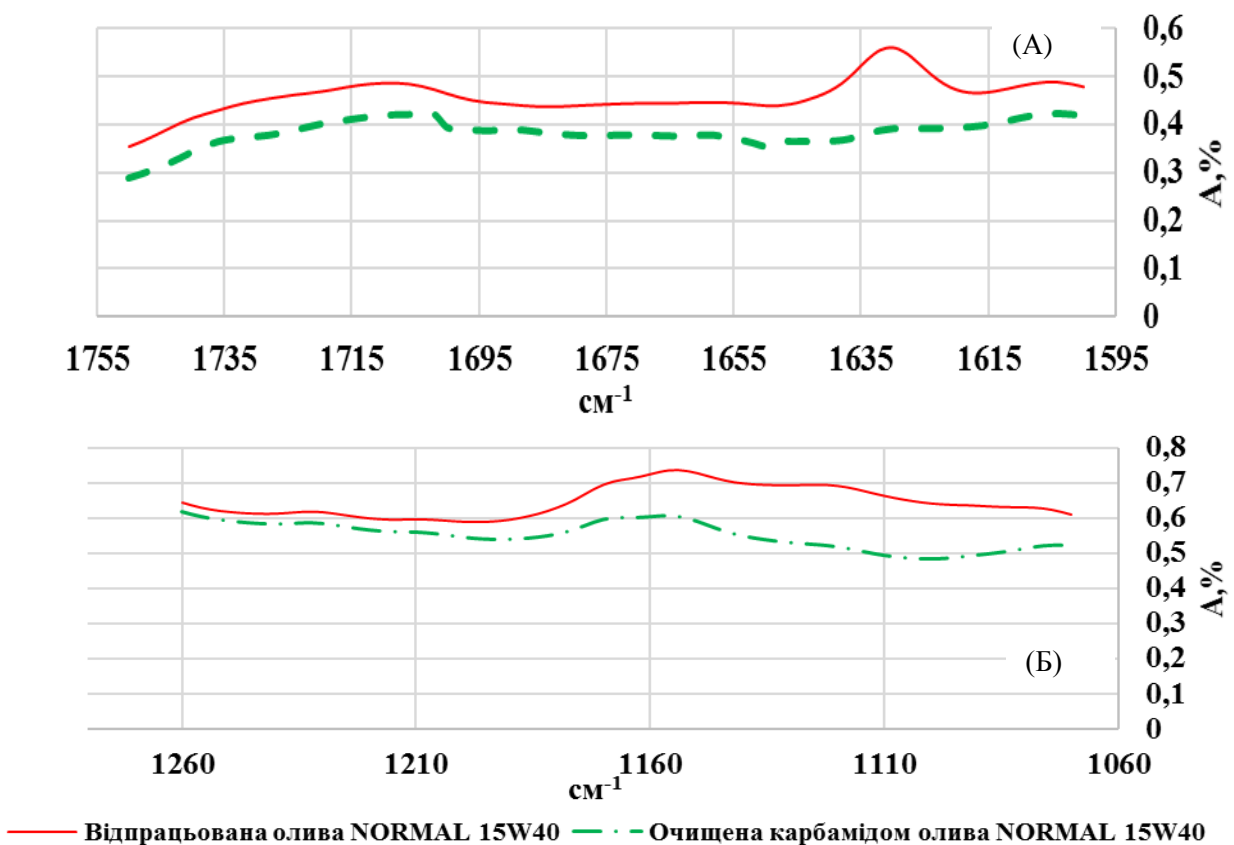


Рис. 4.9. Зміна інтенсивності смуг поглинання карбонових кислот (А), їх похідних та спиртів і фенолів (Б)

З метою підтвердження достовірності даного методу регенерації було проведено процес очищення у присутності карбаміду для суміші ВММО відібраних на СТО. Характеристика суміші ВММО наведена у підрозділі 2.1.



Проведення досліджень проводили згідно з методиками, описаними у підрозділі 2.3.2, а результати подано у табл. 4.17.

Таблиця 4.17

Експлуатаційні показники очищеної у присутності карбаміду суміші  
відпрацьованих мінеральних моторних олів

Олива	Кислотне число, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		Індекс в'язкості
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>	
Суміш ВММО (зразок 1)	2,27	62,54	12,05	109
Очищена суміш (зразок 1)	0,28	63,60	12,86	115

Примітка: тривалість процесу – 80 хв, температура – 140°C

Як видно, із одержаних результатів, поданих в табл. 4.17, для суміші ВММО в процесі їх очищення у присутності карбаміду спостерігається схожа закономірність зміни експлуатаційних показників, що і у вище проаналізованих очищених оливах марок М-10ДМ та NORMAL 15W40.

Суть очищення ВО карбамідом, на нашу думку, полягає в тому, що він виступає як коагулянт. Він зв'язує основну частину сполук кислого характеру, а також механічні домішки, воду та незначну частину неорганічних компонентів ВО. Надалі утворені частинки відокремлюються за допомогою фільтрування.

Отже, на основі проведених досліджень процесу очищення ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 у присутності карбаміду, можна відзначити зменшення значень КЧ, вмісту води, механічних домішок та зольності. Водночас, відбувається зростання значень в'язкісно-температурних властивостей. Однак, експлуатаційні властивості очищених в присутності карбаміду олів марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 не відповідають значенням товарних олів, що в свою чергу вимагає залучення додаткових методів доочищення. Використання кристалічного карбаміду, в процесі очищення ВММО, дозволяє зменшити вміст кисневмісних продуктів старіння, водночас в очищеній оливі залишаються небажані поліциклічні ароматичні вуглеводні,

АСР, продукти розкладу присадок та механічні домішки, для видалення яких необхідні додаткові стадії очищення.

#### 4.4. Термоокиснювальна регенерація ВММО

У процесі роботи ДВЗ властивості моторних олив можуть змінюватись у різній мірі, при чому в різних двигунах ці зміни можуть бути дуже великими. Відомо, що внаслідок експлуатації моторної оливи зазнає змін близько 20 % оливи, водночас 80 % оливи залишається незмінними. В працюючих оливах окрім механічних домішок, води, залишків палива, продуктів розкладу присадок нагромаджуються кисневмісні продукти окиснення (альдегіди, кетони, смоли, органічні кислоти, окисикислоти тощо) здатні до подальшого окиснення та ущільнення. Схема перетворень компонентів відпрацьованої оливи в процесі окиснення має вигляд (див. розділ 1 п.р. 1.2, рис. 1.4).

У проаналізованій літературі для регенерації відпрацьованих олив використовують різноманітні методи: фізичні, хімічні, комбіновані. Проте використання таких процесів пов'язане із застосуванням достатньо складного технологічного обладнання та великими енергетичними витратами та капітальними витратами. Тому актуальним є розроблення такої технології регенерації відпрацьованих олив, яка б характеризувалась високим виходом регенерованої оливи та здатністю їх налагодження на вітчизняних НПЗ без значної модернізації наявного устаткування [149, 150].

Раніше у роботах [151, 152] авторами встановлено можливість застосування методу термічного окиснення з метою очищення дизельних та газових фракцій від сірчистих сполук та смол. Саме тому метою роботи було встановлення принципової можливості використання даного методу для регенерації ВО.

Ідея процесу термічного окиснення ВММО полягає в доокисненні первинних продуктів їх старіння до утворення продуктів ущільнення і вилучення їх за допомогою фізичних методів – вакуумною перегонкою.

В результаті відбувається збільшення різниці між властивостями окиснених та ущільнених сполук і компонентів оливи внаслідок додаткового окиснення. У регенованих оливах передбачається зменшення вмісту первинних продуктів окиснення та відновлення її певних експлуатаційних властивостей.

Для встановлення можливості використання методу термоокиснювальної регенерації для ВММО слід було вирішити наступні поставлені завдання:

- встановити оптимальні умови проведення процесу;
- вивчити груповий вуглеводневий склад регенованих за вище запропонованим процесом олив;
- підтвердити вилучення з регенованих нафтових олив механічних домішок рентгенофлуоресцентним аналізом;
- підтвердити успішність здійснення процесу термоокиснювальної регенерації ВММО ІЧ-спектральним методом аналізу.
- встановити можливість застосування вище зазначеного методу для регенерації різних за складом ВО.

На процес окиснення вуглеводнів оливи в рідкій фазі киснем або повітрям впливають наступні фактори [22, 153]:

1. Температура. Температура з одного боку впливає на швидкість перебігу реакції, з іншого – на характер одержаних продуктів окиснення. За низьких температур окиснювальні процеси відбуваються повільно, при чому в результаті утворюються переважно кислі продукти, а вихід асфальто-смолистих речовин – низький. З підвищенням температури вихід АСР зростає з одночасним зменшенням виходу кислих продуктів.

Подальше підвищення температури спричиняє тимчасову стабілізацію процесу окиснення, після чого спостерігається бурхливий перебіг реакції, що виражається у самозайманні нафтопродукту. Для різноманітних індивідуальних вуглеводнів та їх сумішей ці зміни відбуваються за різних температур, але кінцевий результат не змінюється.

2. Тривалість. Тривалість, має вагомий вплив на процес окиснення. На перших стадіях окиснення відбувається накопичення первинних продуктів

окиснення. Так за низьких температур 150-170°C відбувається утворення кислот, оксикислот та етерів, пізніше за рахунок перебігу вторинних реакцій окиснення утворюються продукти ущільнення. В результаті настає деяка рівновага в перебігу реакцій утворення кислих сполук та продуктів ущільнення, і процес стабілізується.

3. Тиск. Тиск має вагомий вплив на процес термічного окиснення вуглеводнів. Швидкість перебігу реакцій окиснення прямо пропорційна тиску.

Процес термоокиснювальної регенерації ВММО здійснювали за методикою, описаною у пункті 2.3.4, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.18-4.21.

4.4.1. Встановлення оптимальних умов процесу термоокиснювальної регенерації ВММО.

Відомо, що більшість окисних процесів відбуваються за умови дії світла, каталізаторів й температурного впливу, а тому обов'язковим завданням є вивчення впливу температури на процес термоокиснювальної регенерації ВММО [154].

Вивчення впливу температури процесу термоокиснювальної регенерації ВММО на експлуатаційні властивості регенованої нафтової оливи здійснювали за методикою, описаною у розд. 2.3.4, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.18.

З результатів, поданих в табл. 4.18, при поступовому зростанні температури спостерігається зростання індексу в'язкості та зниження кислотного числа. Найменшого значення КЧ (1,28 мг КОН/г) досягнуто за 220°C. Пояснити це можна тим, що у ВО після її використання накопичено значну кількість реакційноздатних первинних продуктів окиснення оливи (органічні кислоти, оксикислоти, альдегіди, кетони, етери, естери, смоли тощо) [155], які приймають активну участь у процесах окиснення, розкладу, полімеризації, поліконденсації та ущільнення.

Вплив температури процесу термоокиснювальної регенерації ВММО на експлуатаційні властивості регенованої оливи М-10ДМ

Температура процесу, °С	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		v <sub>50</sub> / v <sub>100</sub>	ІВ	КЧ, мг КОН/г	Вихід, % мас.
	v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
н.у.	51,65	10,22	5,05	88	2,71	-
180	58,27	11,17	5,21	93	2,19	78,40
200	62,05	11,67	5,30	98	1,45	73,50
220	63,35	12,00	5,43	100	1,28	69,94

Примітка: тривалість процесу – 2,0 год., тиск – 2 МПа, витрата повітря – 1,5 хв<sup>-1</sup>

Як наслідок, перебіг цих процесів приводить до утворення продуктів ущільнення – асфальто-смолистих речовин та їх вилучення з реакційної маси вакуумною перегонкою підвищує значення кінематичної в'язкості та ІВ. Зменшення значення КЧ регенованої оливи М-10ДМ вказує на те, що в процесі термоокиснювальної регенерації органічні сполуки, що мають кислотний характер, в результаті перебігу реакцій розкладу, окиснення, полімеризації, поліконденсації й ущільнення, перетворюються в АСР.

Водночас, можемо помітити, що із збільшенням температури процесу має місце зменшення виходу регенованої оливи. На нашу думку, це можна пояснити тим, що із зростанням температури зростає вихід асфальто-смолистих речовин, з цього випливає, що зміна температурного режиму процесу в сторону збільшення сприяє більш швидкому перетворенні кислот в оксикислоти і як наслідок – утворенню продуктів конденсації, що у свою чергу призводить до зниження виходу цільового продукту – регенованої оливи. Тому, для отримання регенованої оливи М-10ДМ із задовільним значенням експлуатаційних властивостей та вищим її виходом процес термоокиснювальної регенерації слід здійснювати за температури 200°С.

Вивчення впливу тривалості процесу термоокиснювальної регенерації ВММО на експлуатаційні властивості регенованої оливи здійснювали за методикою, описаною у пункті 2.3.4, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.19.

Вплив тривалості процесу термоокиснювальної регенерації ВММО на експлуатаційні властивості регенованої оливи М-10ДМ

Тривалість процесу, год	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		v <sub>50</sub> / v <sub>100</sub>	ІВ	КЧ, мг КОН/г	Вихід, % мас.
	v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
0	51,65	10,22	5,05	88	2,71	-
1,0	58,51	11,03	5,28	92	1,98	78,37
2,0	61,65	11,47	5,30	98	1,62	75,34
3,0	62,05	11,67	5,32	101	1,45	72,50

Примітка: температура процесу – 200°C, тиск – 2 МПа, витрата повітря – 1,5 хв<sup>-1</sup>

Як видно з результатів, поданих в табл. 4.19, із збільшенням тривалості процесу спостерігається збільшення індексу в'язкості та зниження кислотного числа. Найменшого значення КЧ досягнуто за тривалості процесу 3,0 год. й становить 1,32 мг КОН/г.

Це свідчить про те, що збільшення тривалості процесу за сталої температури й тиску приводить до перетворення продуктів старіння моторної оливи до продуктів ущільнення (асфальто-смолистих речовин тощо).

Із зростанням тривалості процесу спостерігалось збільшення кількості продуктів ущільнення та осаду, що підтверджує першочергову участь продуктів «старіння» моторної оливи у реакціях процесу термоокиснювальної регенерації ВО.

Згідно тверджень авторів роботи [153] в процесі окиснення мають місце реакції, які відбуваються у певні проміжки часу. Першочергово за сталої високої температури та контакті з окисником має місце індукційний період впродовж якого не відбувається ніяких перетворень вуглеводнів оливи. Після закінчення цього періоду інтенсивно відбуваються процеси окиснення первинних продуктів окиснення оливи (альдегідів, кетонів, спиртів, кислот, оксикислоти, етерів, естерів, смоли тощо) до утворення з них продуктів полімеризації і конденсації [22,153].

Згідно результатів, поданих в табл. 4.19, можемо побачити, що із збільшенням тривалості процесу спостерігається покращення значень експлуатаційних показників регенованої моторної оливи: кінематичної

в'язкості, ІВ, КЧ. Однак, подальше збільшення тривалості процесу призводитиме до перетворень бажаних оливних компонентів, які не зазнали змін впродовж усього терміну експлуатації моторної оливи, і як наслідок – зниження виходу регенованої оливи. Зростання тривалості процесу має бути лімітованим до певної межі, що пов'язано з економічністю процесу й зменшенням втрат оливи при її регенерації. Тому, наступні дослідження з встановлення оптимальних умов процесу термоокиснювальної регенерації ВММО здійснювали за тривалості 2,0 год.

Відомо, що тиск має вагомий вплив на перебіг хімічних реакцій у рідкій і газовій фазах.

Автором роботи [152] було встановлено, що тиск окисника має вплив на процес термічного окиснення дизельної фракції. Збільшення тиску сприятиме кращому контакту окисника з відпрацьованою оливою та безпосередньо інтенсифікуватиме процес термоокиснювальної регенерації ВММО.

Вивчення впливу тиску процесу термоокиснювальної регенерації ВММО на експлуатаційні властивості регенованої оливи здійснювали за методикою, описаною у розд. 2.3.4, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.20.

Таблиця 4.20

Вплив тиску процесу термоокиснювальної регенерації ВММО на експлуатаційні властивості регенованої оливи М-10ДМ

Тиск, МПа	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		v <sub>50</sub> / v <sub>100</sub>	ІВ	КЧ, мг КОН/г	Вихід, % мас.
	v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
0	51,65	10,22	5,05	88	2,71	-
1,0	59,61	10,95	5,44	94	2,11	77,95
2,0	62,05	11,67	5,32	98	1,45	73,50
3,0	62,67	11,94	5,03	101	1,39	70,12

Примітка: температура процесу – 200°С, тривалість – 2,0 гд, витрата повітря – 1,5 хв<sup>-1</sup>

Як бачимо з результатів, поданих в табл. 4.20, тиск має вагоме значення на перебіг процесу термоокиснювальної регенерації ВММО. Із зростанням тиску відбувається збільшення значень кінематичної в'язкості, індексу в'язкості й зменшення значення кислотного числа. Водночас, при відділенні

регенерованої оливи від реакційної суміші вакуумною перегонкою спостерігали збільшення кількості кубового залишку. Цей факт наводить на думку про те, що за рахунок надлишкового тиску відбувається більш повніше розчинення окисника у товщі оливи, що сприяє більш повному перетворенню первинних продуктів окиснення у продукти конденсації [153]. Однак, зростання тиску процесу термоокисної регенерації ВММО до 3 МПа призводить до зниження виходу регенерованої оливи та збільшення утворення АСР. На нашу думку, зростання тиску спонукає бажані вуглеводневі оливні компоненти приймати участь в процесах утворення продуктів ущільнення й конденсації. Тому, на основі отриманих результатів проведених досліджень оптимальним тиском процесу термоокиснювальної регенерації ВММО обрано 2 МПа.

Тому, усі наступні дослідження з регенерації різних ВММО будуть здійснюватись за оптимальних умов процесу термоокисної регенерації, які подані у табл. 4.21.

Таблиця 4.21

#### Оптимальні параметри процесу термоокиснювальної регенерації ВММО

Параметри процесу	Значення
Температура, °С	200
Тривалість, год.	2,0
Тиск, МПа	2,0

4.4.2. Аналіз продуктів, одержаних в процесі термоокиснювальної регенерації ВММО.

За вище встановлених оптимальних умов здійснення процесу термоокиснювальної регенерації було проведено регенерацію ВММО М-10ДМ та NORMAL 15W40 за методикою, описаною в п. 2.3.3. Цільовий продукт процесу (регенерована мінеральна олива) може слугувати базовим компонентом при виробництві олив, або ж в інших галузях промисловості, а побічні продукти відгін та залишок вакуумної перегонки – компонентом сировини для виробництва палива та одержання бітумів, відповідно.



Для одержаних продуктів процесу термоокиснювальної регенерації було проведено аналіз згідно методик, описаних в розділі 2.2. Порівняльна характеристика відпрацьованих та регенованих олив марок М-10ДМ та NORMAL 15W40, відгону й залишку вакуумної перегонки подані в табл. 4.22 та 4.23.

Таблиця 4.22

Експлуатаційні властивості ВММО М-10ДМ та продуктів, одержаних в результаті її термоокиснювальної регенерації

Показник	ВММО	Термоокиснювальна регенерація		
		Відгін	Регенована олива	Залишок
В'язкість:				
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	51,65	18,15	62,05	117,18
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	10,22	5,05	11,67	16,66
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,05	3,59	5,30	7,03
Індекс в'язкості	88	102	98	74
Густина, кг/м <sup>3</sup>	884	857	863	910
Кислотне число, мг КОН/г	2,71	2,49	1,45	2,29
Лужне число, мг КОН/г	0,35	0,23	0,18	0,12
Вміст води, %	0,14	-	-	-
Вміст механічних домішок, %	0,062	сліди	0,015	0,198
Коксивність, %	2,30	0,16	1,63	6,84
Зольність, %	0,940	0,001	0,022	4,21
Температура застигання, °С	-19	-22	-20	-14
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	215	198	240	270
Вихід фракції, % мас.	–	7,23	73,50	14,77

Експлуатаційні властивості ВММО NORMAL 15W40 та продуктів,  
одержаних в результаті її термоокиснювальної регенерації

Показник	ВММО	Термоокиснювальна регенерація		
		Відгін	Регенована олива	Залишок
В'язкість:				
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	69,81	37,85	70,13	81,30
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	13,96	8,96	14,17	13,56
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,0	4,22	4,94	5,99
Індекс в'язкості	110	115	104	75
Густина, кг/м <sup>3</sup>	896	862	895	918
Кислотне число, мг КОН/г	1,96	1,73	0,97	1,62
Лужне число, мг КОН/г	3,46	2,87	2,27	1,89
Вміст води, %	0,15	-	-	-
Вміст механічних домішок, %	0,039	Сліди	0,012	0,165
Коксивність, %	1,71	-	1,04	6,73
Зольність, %	0,534	0,003	0,036	1,58
Температура застигання, °С	-18	-21	-20	-15
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	238	205	248	260
Вихід фракції, % мас.	-	8,38	74,25	13,37

Як бачимо з таблиць 4.22 та 4.23, регеновані оливи в результаті процесу термоокиснювальної регенерації мають кращі експлуатаційні властивості, ніж відпрацьовані. Вони характеризуються нижчими значеннями кислотного та лужного чисел, низькою зольністю, коксивністю та вмістом механічних домішок.

На відміну від відпрацьованої оливи, у регенованій відсутній вміст води. Регеновані оливи мають дещо вищі значення індексів в'язкості порівняно з відпрацьованою оливою. Водночас, залишок після вакуумного розділення характеризується високим значенням зольності, коксивності, механічних домішок, вищим кислотним числом на відміну від регенованої оливи.

#### 4.4.3. Вивчення групового вуглеводневого складу продуктів термоокиснювальної регенерації ВММО.

Як відомо, на експлуатаційні властивості олив має вплив природа сировини, тому далі слід провести аналіз групового вуглеводневого складу регенованих олив з метою встановлення змін, що відбулися в процесі регенерації.

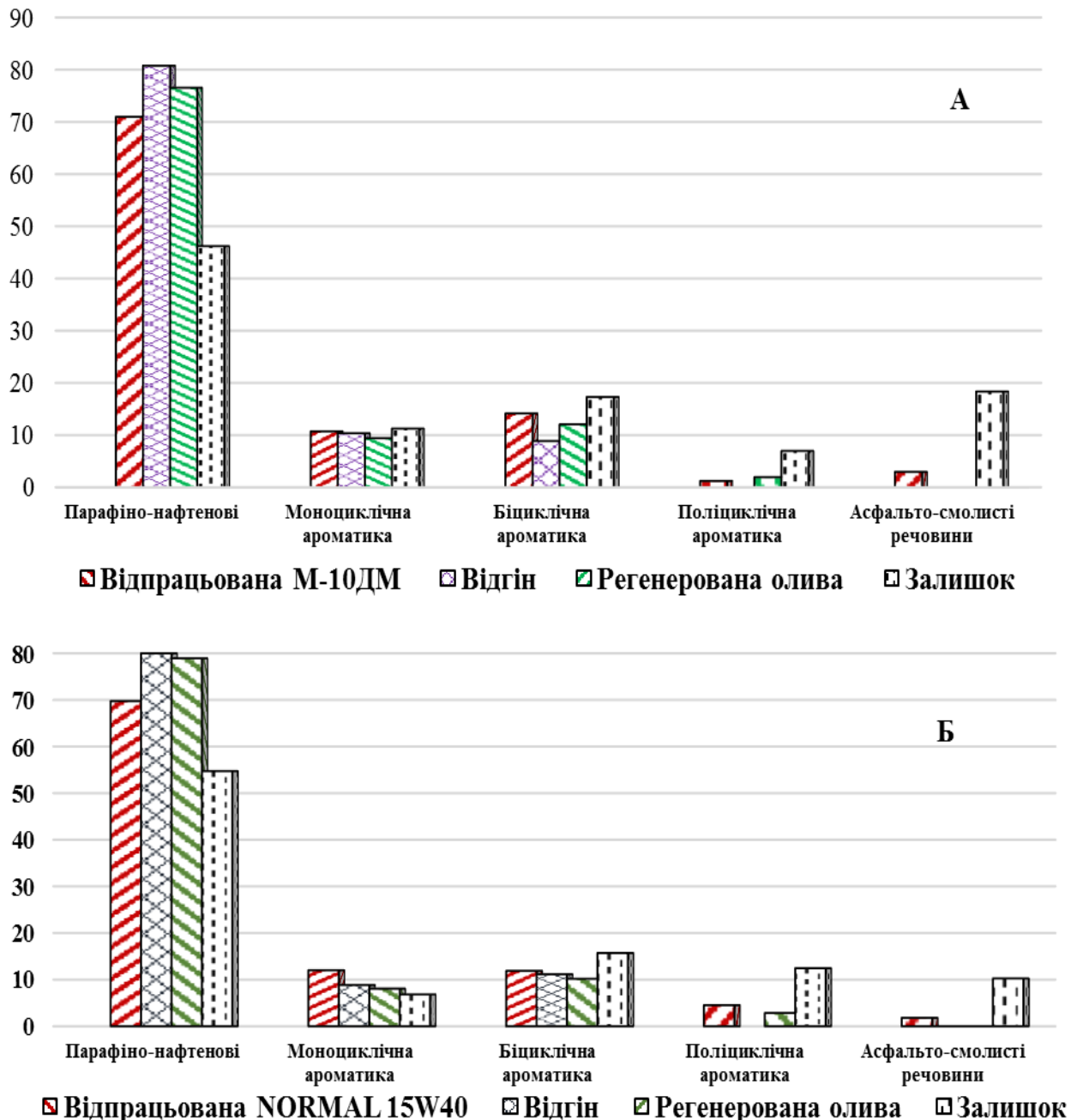


Рис. 4.10. Груповий вуглеводневий склад ВММО М-10ДМ(А) та NORMAL 15W40(Б), а також одержаних продуктів в результаті їх термоокиснювальної регенерації

Вивчення групового вуглеводневого складу продуктів термоокиснювальної регенерації ВММО здійснювали за методикою, описаною в підрозділі 2.2, а отримані результати проведених досліджень зображено на рис. 4.10

На основі результатів з вивчення групового складу регенерованих олив М-10ДМ та NORMAL 15W40 (рис. 4.10), встановлено, що внаслідок процесу термоокиснювальної регенерації ВО відбувається розподіл вуглеводневої частини.

Як видно з рис. 4.10 регенеровані оливи характеризується вищим вмістом парафіно-нафтових вуглеводнів та нижчим вмістом ароматичних вуглеводнів на відміну від відпрацьованих. У залишок перейшла менша кількість парафіно-нафтових вуглеводнів та сконцентрувалась більша кількість ароматичних вуглеводнів. Зміна групового вуглеводневого складу регенерованих олив підтверджується встановленим раніше механізмом перетворень оливних вуглеводнів, описаних у підрозділі 3.3.

Отже, можемо констатувати, що регенеровані мінеральні оливи в результаті термоокиснювальної регенерації характеризуються зменшенням вмісту небажаних для олив поліциклічних ароматичних вуглеводнів й відсутністю АСР, що дозволяє використовувати їх як компоненти базових олив, або ж як змащувальні середовища у різних галузях промисловості.

4.4.4. Визначення зміни неорганічної частини продуктів термоокиснювальної регенерації ВММО.

З метою встановлення зміни неорганічної частини одержаних продуктів процесу термоокиснювальної регенерації ВММО було проведено рентгенофлуоресцентний аналіз за методикою, описаною в підрозділі 2.2, а отримані результати подано у табл. 4.24.

Рентгенофлуоресцентний аналіз залишків термоокиснювальної регенерації  
ВММО

Вміст, ppm				
Елемент	M-10DM		NORMAL 15W40	
	у відпрацьованій оливі	у залишку після регенерації	у відпрацьованій оливі	у залишку після регенерації
Mg	–	–	549,75	2336,44
Si	–	–	139,97	594,87
P	2950,99	12541,71	2797,05	11887,46
S	6166,21	26206,39	6401,21	27205,14
Ca	16006,38	68027,12	1445,68	6144,14
Cr	–	–	52,63	223,68
Mn	7,09	30,13	8,8	37,40
Fe	307,10	1305,18	696,36	2959,53
Ni	–	–	5,81	24,69
Cu	–	–	74,05	314,71
Zn	4033,07	17140,55	4360,95	18534,04
As	–	–	2,99	12,71
Rb	–	–	1,99	8,46
Zr	0,17	0,72	–	–
Sr	4,14	17,60	2,16	9,18
Mo	1,48	6,29	48,15	204,64
Pb	26,90	114,33	16,11	68,47

Одержані регеновані оливи характеризуються низькою зольністю та коксівністю, що свідчить про зменшення у її складі неорганічних компонентів. Водночас, продукти розкладу присадок та зносу деталей ДВЗ, як і у випадку, описаному у підрозділі 4.2, сконцентрувались у залишку вакуумної перегонки.

#### 4.4.5. ІЧ-спектральний аналіз відпрацьованих та регенованих методом термоокиснювальної регенерації олив М-10ДМ та NORMAL 15W40

Для підтвердження зміни структурно-групового складу регенованих олив та зменшення вмісту кисневмісних продуктів проведено ІЧ-спектральний аналіз отриманих зразків олив, за методикою, описаною у розділі 2, а отримані результати наведено на рис. 4.11.

Як видно з рис. 4.11, ІЧ-спектри відпрацьованої та регенованої оливи М-10ДМ відрізняються зміною смуг поглинання вуглеводнів оливи. Парафінонафтонові вуглеводні в ІЧ-спектрах досліджуваних олив були ідентифіковані валентними коливаннями при  $2935\text{-}2915\text{ см}^{-1}$ , а також деформаційними коливаннями СН-групи при  $1470\text{-}1445\text{ см}^{-1}$  та валентними коливаннями С-С групи в області  $1740\text{-}1720\text{ см}^{-1}$ . Присутність ароматичних вуглеводнів в оливах була підтверджена інтенсивною смугою поглинання деформаційних коливань СН-групи при  $860\text{ см}^{-1}$ . Крім цього скелетні коливання С-С зв'язку ароматичного ядра були виявлені смугами поглинання в області  $1610\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ .

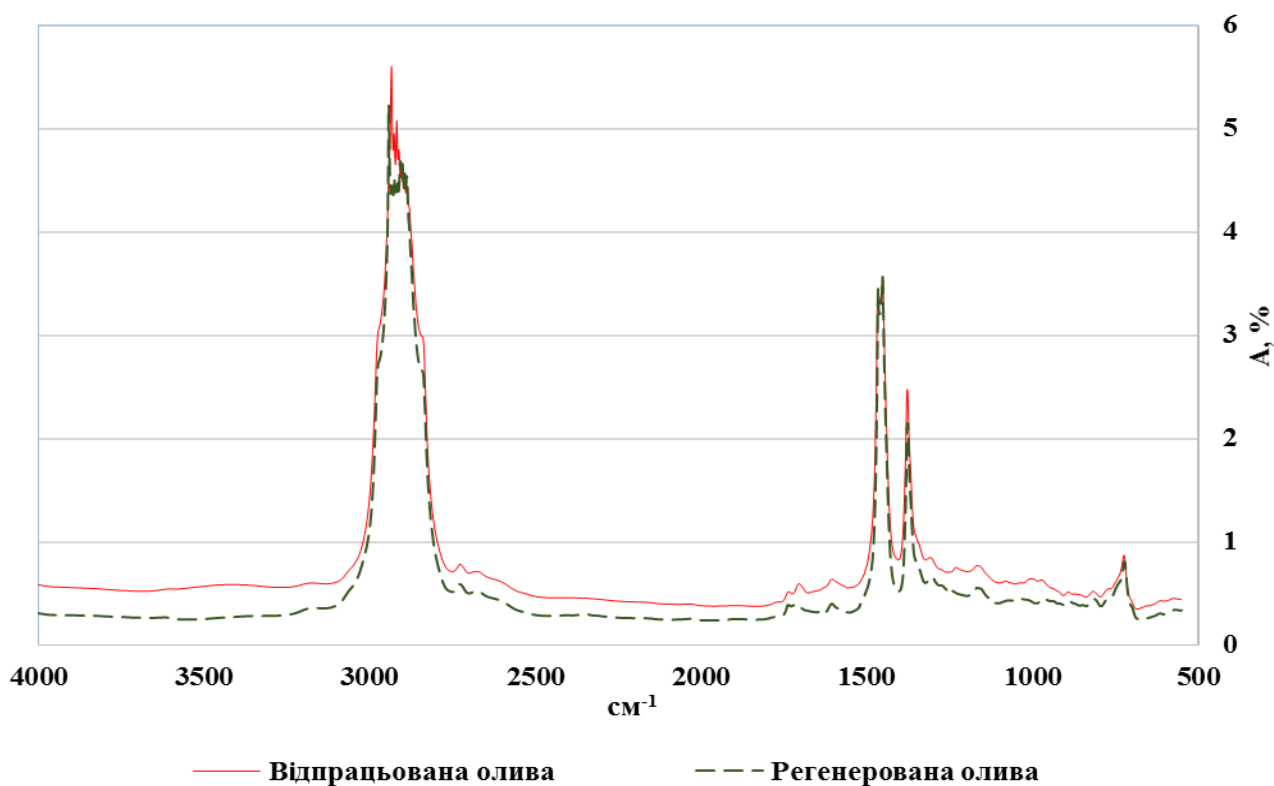


Рис. 4.11. ІЧ-спектри відпрацьованої та регенованої методом термоокиснювальної регенерації оливи М-10ДМ

У відпрацьованій та регенованої оливі М-10ДМ було ідентифіковано кисневмісні продукти (спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо). Їхня присутність в ІЧ-спектрах підтверджена зміною інтенсивності смуг поглинання валентних коливань  $C=O$  в області  $1740-1690\text{ см}^{-1}$ , а також валентними коливаннями при  $1820-1740\text{ см}^{-1}$  та асиметричними валентними коливаннями  $C-O$  зв'язку в області  $1260-1150\text{ см}^{-1}$  рис. 4.12 (Додаток А).

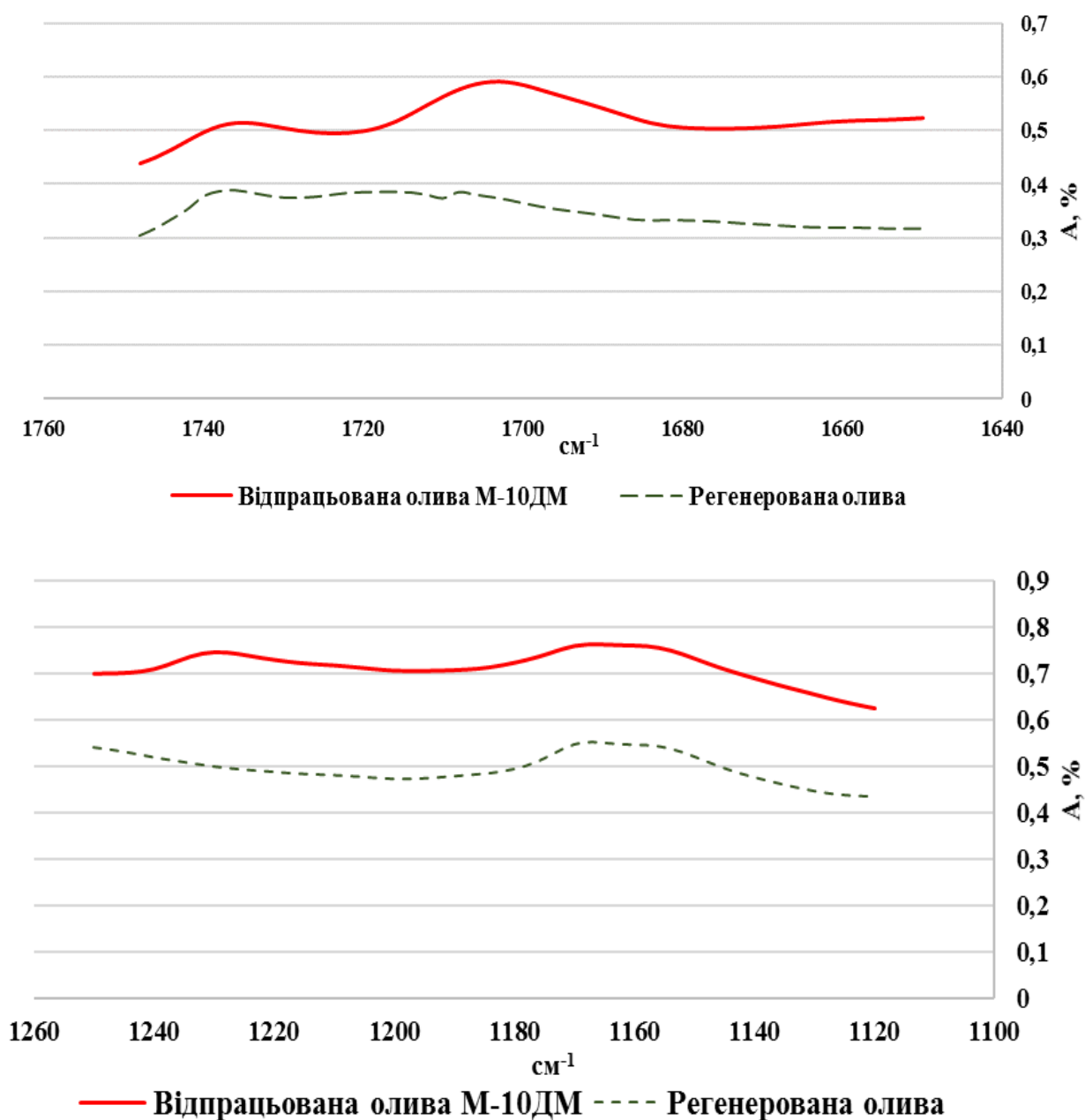


Рис. 4.12. Зміна інтенсивності смуг поглинання карбонових кислот ( $1740-1640\text{ см}^{-1}$ ) та їх похідних ( $1250-1110\text{ см}^{-1}$ ) в результаті регенерації ВММО М-10ДМ

ІЧ-спектри регенованої оливи NORMAL 15W40, мають схожу залежність, а їх спектри наведено на рис. 4.13 (Додаток А).

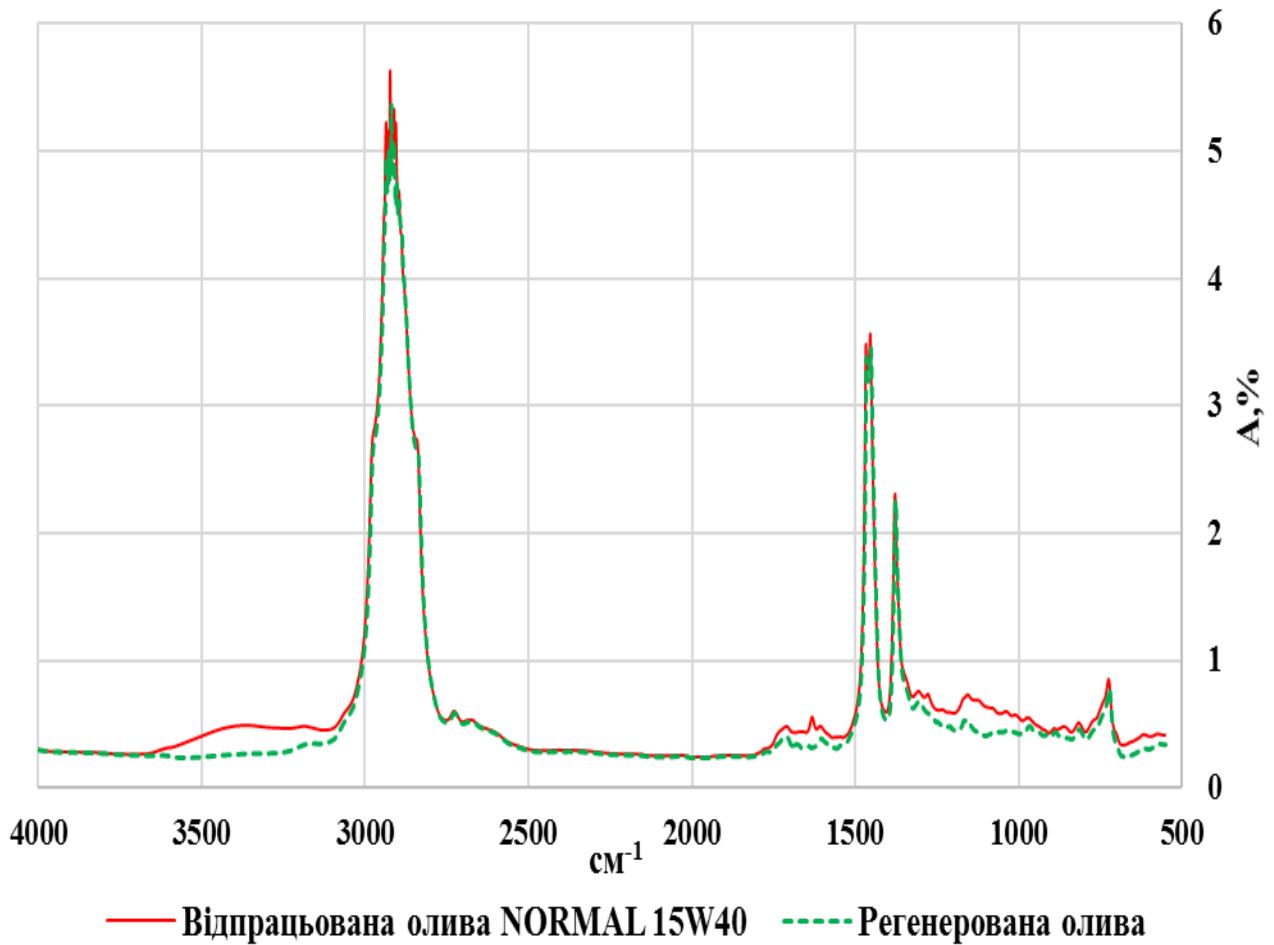


Рис. 4.13. ІЧ-спектри відпрацьованої та регенованої методом термоокиснювальної регенерації оливи NORMAL 15W40

ІЧ-спектри відпрацьованої та регенованої олив NORMAL 15W40 відрізняються зміною смуг поглинання вуглеводнів оливи, рис. 4.13. Можемо помітити, що має місце зміна смуг поглинання кисневмісних продуктів регенованої оливи на відміну від відпрацьованої, що свідчить про зменшення їх вмісту. Присутність кисневмісних продуктів в ІЧ-спектрах підтверджена зміною смуг поглинання валентних коливань C=O в області 1740-1690  $\text{cm}^{-1}$ , а також валентними коливаннями при 1820-1740  $\text{cm}^{-1}$  та асиметричними валентними коливаннями C-O зв'язку в області 1260-1150  $\text{cm}^{-1}$ .



#### 4.4.6. Термоокиснювальна регенерація суміші ВММО.

Як відомо, заміну олив у ДВЗ автомобілів найчастіше здійснюють на СТО, де вилучені з картера двигунів ВО не сортуються за складом (мінеральні, напівсинтетичні, синтетичні) і марками, а зливаються в одну ємність для подальшого нецільового використання (найчастіше спалювання).

Саме тому з метою, підтвердження успішності використання запропонованого методу, було проведено термоокиснювальну регенерацію суміші мінеральних ВМО (зразок 2) відібраної на СТО, характеристика якої подана у підрозділі 2.1. Термоокиснювальну регенерацію суміші ВМО здійснювали за вище встановлених оптимальних умов згідно методики, описаної у пункті 2.3.3, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.25.

Таблиця 4.25

Показник	Суміш ВМО (зразок 2)	Регенована олива
В'язкість:		
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	21,38	17,48
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	5,38	4,65
Індекс в'язкості	122	98
Кислотне число, мг КОН/г	6,98	1,40

Як бачимо, результати, що подані в табл. 4.25, свідчать про успішність використання методу термоокиснювальної регенерації для відновлення деяких експлуатаційних властивостей суміші мінеральних моторних олив.

Суть методу, на нашу думку, полягає в тому, що продукти окиснення, які входять до складу ВО, доокиснюються в наджостких умовах. Утворені продукти під час вакуумної перегонки концентруються в залишку. Водночас також окиснюється частина вуглеводнів оливи, через це не вдається повністю позбавитись від сполук кислого характеру.

У процесі термоокиснювальної регенерації ВО має місце стадія вакуумної перегонки з метою відокремлення оливного компоненту від продуктів процесів окиснення і ущільнення. У табл. 4.26, 4.27 подано порівняльну характеристику одержаних оливних фракцій з процесу термоокиснювальної регенерації та процесу вакуумної перегонки.

Таблиця 4.26

Порівняльна характеристика одержаних оливних фракцій з процесів вакуумної перегонки та термоокиснювальної регенерації ВММО М-10ДМ

Показник	ВММО М-10ДМ	Оливна фракція з вакуумної перегонки	Оливна фракція з термоокиснювальної регенерації
В'язкість:			
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	51,65	61,27	62,05
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	10,22	10,88	11,67
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,05	5,63	5,30
Індекс в'язкості	88	90	98
Густина, кг/м <sup>3</sup>	884	864	863
Кислотне число, мг КОН/г	2,71	1,54	1,45
Лужне число, мг КОН/г	0,35	0,29	0,18
Вміст води, %	0,14	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,062	0,019	0,015
Коксивність, %	2,30	1,55	1,63
Зольність, %	0,940	0,015	0,022
Температура застигання, °С	-19	-18	-20
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	215	238	240
Вихід фракції, % мас.	–	67,92	73,50

Таблиця 4.27

Порівняльна характеристика одержаних оливних фракцій з процесів вакуумної перегонки та термоокиснювальної регенерації ВММО NORMAL 15W40

Показник	ВММО NORMAL 15W40	Оливна фракція з вакуумної перегонки	Оливна фракція з термоокиснювальної регенерації
В'язкість:			
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	69,81	64,19	70,13
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	13,96	11,87	14,17
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,0	5,41	4,94

Продовження табл. 4.27

Індекс в'язкості	110	98	104
Густина, кг/м <sup>3</sup>	896	889	895
Кислотне число, мг КОН/г	1,96	1,05	0,97
Лужне число, мг КОН/г	3,46	2,85	2,27
Вміст води, %	0,15	сліди	-
Вміст механічних домішок, %	0,039	0,007	0,012
Коксивність, %	1,71	1,16	1,04
Зольність, %	0,534	0,023	0,036
Температура застигання, °С	-18	-23	-20
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	238	242	248
Вихід фракції, % мас.	–	67,09	74,25

Як видно з результатів, поданих в табл. 4.26 та 4.27, термоокиснювальна регенерація у поєднанні з вакуумною перегонкою має більш позитивний вплив на експлуатаційні властивості регенованої оливи, ніж вакуумна перегонка окремо взята, що свідчить про доцільність використання даного методу регенерації ВО.

На основі результатів проведеного аналізу можемо стверджувати, що процес регенерації ВММО термоокиснювальною регенерацією має позитивний вплив на процес відновлення експлуатаційних властивостей ВО. Однак, у більшості випадків його не можна використовувати як самостійний процес, оскільки регеновані оливи потребують додаткової стадії доочищення. Проте він може слугувати проміжною стадією певного комплексного технологічного процесу регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив.

#### 4.5. Висновки до розділу

У результаті робіт описаних в даному розділі:

- вперше незалежними експертами проведено функціонально-вартісний аналіз відомих методів регенерації відпрацьованих олив. Встановлено, що

- за результатами оцінювання ФВА, найвищу інтегральну оцінку отримала технологія вакуумної перегонки;
- проведено вакуумну перегонку відпрацьованих мінеральних моторних олив марок М-10ДМ і NORMAL 15W40. Одержано регенеровані оливи, що характеризуються кращими в'язкісно-температурними властивостями, нижчими кислотним числом, вмістом механічних домішок, коксивністю, зольністю, а також вищою температурою спалаху, ніж відпрацьовані оливи. Встановлено, що оливи, регенеровані цим методом, характеризуються мінімальним вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів та відсутністю асфальто-смолистих речовин. Метод вакуумної перегонки дає змогу відділити від відпрацьованих олив основну частину води і паливних фракцій, а також механічних домішок і неорганічних компонентів, які концентруються у відгоні і залишку, відповідно;
  - доведено принципову можливість очищення ВММО за допомогою кристалічного карбаміду. Суть розробленого методу полягає в коагуляції основної частини кисневмісних сполук, неорганічних компонентів і механічних домішок та наступному їх відділенні разом з використанням карбамідом фільтруванням. Встановлено, що за оптимальних умов проведення процесу (температура – 140°C, тривалість – 80 хв., кількість карбаміду – 5 % мас. на відпрацьовану оливу) можна одержати оливу, очищену від кисневмісних продуктів старіння на 71-88 %, що підтверджено ІЧ-спектральним аналізом;
  - вивчено основні закономірності процесу термоокиснення для регенерації ВММО. Суть методу полягає в доокисненні первинних продуктів окиснення, які входять до складу ВММО, в наджорстких умовах з подальшим відділенням регенерованої оливної фракції вакуумною перегонкою. За встановлених оптимальних умов процесу (температура – 200°C, тиск – 2 МПа, тривалість – 2,0 год., витрата повітря – 1,5 хв<sup>-1</sup>) одержано регенеровані оливи, які порівняно з відпрацьованими,

характеризувались на 7,2-11,3 % вищим індексом в'язкості, на 93,3-97,6 % нижчою зольністю, на 29,1-39,1 % нижчою коксівністю та на 46,5-50,5 % нижчим кислотним числом.

Матеріали, що увійшли в цей розділ, опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях [156-158], апробовані на наукових конференціях різних рівнів [159-163].

Отриманно охоронний документ – патент України на корисну модель [164] (Додаток Б).

## РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ  
МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

Завданням цього розділу було розроблення основ технології регенерації ВММО, а саме, обґрунтування та створення принципової технологічної схеми установки, а також складання технологічних рекомендацій щодо проведення процесу регенерації ВММО. Дані рекомендації повинні бути обґрунтовані результатами проведених експериментальних досліджень. Для досягнення поставленого завдання необхідно:

- скласти технологічну карту процесу;
- запропонувати принципову схему процесу;
- скласти матеріальний баланс процесу;
- довести економічну ефективність запропонованої технології.

## 5.1. Обґрунтування вибору та опис поточної схеми комплексного методу регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив

Процес регенерації ВММО, одержаних з бензинових та дизельних ДВЗ, передбачає проведення аналізу продуктів їхнього старіння та зміни фізико-хімічних експлуатаційних властивостей, а також врахування вимог до регенерованих олив з метою забезпечення економічної доцільності проведеної регенерації та одержання високоякісної регенерованої оливи. Згідно результатів проведених аналізів (див. розділ 3) було здійснено регенерацію ВММО трьома різними методами (див. розділ 4).

Так, вакуумною перегонкою ВММО, було одержано оливну фракцію, яка за експлуатаційними властивостями наближається до товарних олив відповідних марок, однак повного відновлення експлуатаційних властивостей досягнути не вдалося. Основний ефект від використання вакуумної перегонки як самостійного методу регенерації ВММО такий:

- збільшення кінематичної в'язкості олив на 2,32-18,63 %;
- збільшення ІВ олив на 1,82-6,46 %;
- зменшення густини олив на 0,78-2,27 %;
- зниження кислотного числа олив на 43,17-46,13 %;
- зменшення вмісту механічних домішок на 69,35-82,05 %;
- зниження зольності олив на 95,69-98,40 %;
- зниження коксівності олив на 32,16-32,61 %.

Використання карбаміду у процесах регенерації ВММО дозволяє зменшити кількість кисневмісних продуктів старіння, що підтверджено експериментально зниженням КЧ. Водночас, із зниженням КЧ відбувається зниження зольності, вмісту механічних домішок, вмісту воду, а також відбувається незначне покращення в'язкісно-температурних властивостей. Зазначимо, що даний метод може використовуватись як одним з етапів комбінованого процесу регенерації ВММО, оскільки самостійне його використання не дозволяє повністю відновити експлуатаційні властивості оливи, а також потребує залучення додаткових стадій доочищення. Основний ефект від використання карбаміду для регенерації ВММО такий:

- збільшення кінематичної в'язкості олив на 0,49-7,34 %;
- збільшення ІВ олив на 2,27-5,45 %;
- зниження кислотного числа олив на 71,42-88,19 %;
- зменшення вмісту механічних домішок на 28,20-37,10 %;
- зниження зольності олив на 18,61-19,85 %.

В результаті термоокиснювальної регенерації, було одержано регеновану оливу, яка за своїми експлуатаційними властивостями наближається до вихідних товарних олив та може бути використана як компонент базової оливи при їх виробництві. Водночас, даний метод не може бути використаний як самостійний процес, оскільки потребує додаткового доочищення від кисневмісних продуктів старіння. Основний ефект від використання термоокиснювальної регенерації ВММО такий:

- збільшення кінематичної в'язкості олив на 14,35-20,14 %;
- збільшення ІВ олив на 7,27-11,36 %;
- зменшення густини олив на 0,12-2,71 %;
- зниження кислотного числа олив на 46,49-50,51 %;
- зменшення вмісту механічних домішок на 69,23-75,81 %;
- зниження зольності олив на 93,25-97,66 %;
- зниження коксівності олив на 29,13-39,18 %.

Аналізуючи результати досліджень можна констатувати, що жоден з вивчених методів не дає змогу самостійно отримати регеновану оливу, яка б за усіма своїми показниками відповідала базовій оливі відповідної марки. Тому необхідно провести комплексну регенерацію відпрацьованих олив з правильним поєднанням вивчених раніше методів.

На нашу думку, в результаті поєднання технологій, що були описані вище у розд. 4, можна створити новий комплексний процес регенерації ВО, до складу якого буде входити термоокиснювальна регенерація із процесом очищення регенованої оливи карбамідом. В результаті одержана регенована олива, за своїми експлуатаційними властивостями буде відповідати компоненту базової оливи, який після введення пакету присадок, можна знову використовувати відповідно до призначення.

Розроблено поточну схему комплексного методу регенерації ВММО. Вона зображена на рис. 5.1.

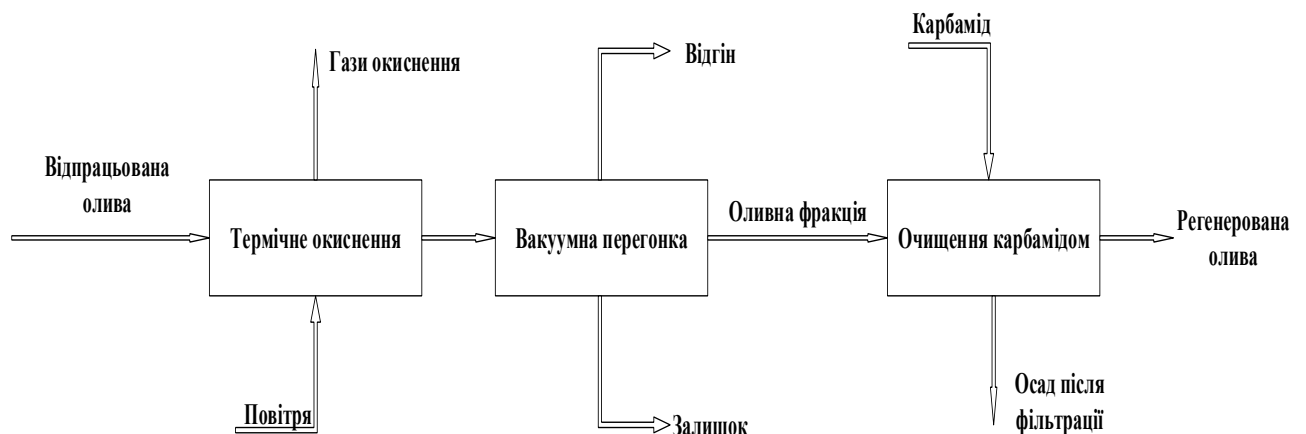


Рис. 5.1. Поточна схема комплексного методу регенерації ВММО



Згідно запропонованої поточної схеми відпрацьовану мінеральну моторну оливу спочатку потрібно направити на термоокиснювальну регенерацію з наступною вакуумною перегонкою. В результаті цих двох стадій покращуються в'язкісно-температурні властивості, а також відбувається відділення легких компонентів та основної частини асфальто-смолистих і поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Після цього отриману оливну фракцію за необхідності направляємо на регенерацію карбамідом з метою зниження кислотності оливи.

## 5.2. Регенерація ВММО комплексним методом і використання продуктів регенерації

Для підтвердження достовірності запропонованого комплексного методу регенерації оливи було проведено регенерацію ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 у визначених раніше оптимальних умовах:

- термоокиснювальна регенерація: температура – 200°C, тиск – 2 МПа, тривалість – 2 год;
- регенерація карбамідом: температура – 140°C, тривалість – 80 хв, кількість карбаміду – 5 % мас. на сировину.

Результати регенерації ВММО комплексним методом в оптимальних умовах наведені в табл. 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1

### Характеристика відпрацьованої та регенованої оливи М-10ДМ

Показник	М-10ДМ		
	Відпрацьована олива	Регенована олива	Вимоги до оливи [91]
В'язкість:			
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	51,65	63,19	–
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	10,22	12,52	≥ 11,4
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,05	5,04	–
Індекс в'язкості	88	101	≥ 90
Густина, кг/м <sup>3</sup>	884	865	≤ 905
Кислотне число, мг КОН/г	2,71	0,20	–

Продовження табл. 5.1

Лужне число, мг КОН/г	0,35	0,15	$\geq 8,2$
Вміст води, %	0,14	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,062	0,005	$\leq 0,025$
Коксивність, %	2,30	1,15	–
Зольність, %	0,94	0,018	$\leq 1,5$
Температура застигання, °С	-19	-23	$\leq -18$
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	215	235	$\geq 220$
Вихід оливи, % мас.	–	71,4	–

Таблиця 5.2

## Характеристика відпрацьованої та регенованої оливи NORMAL 15W40

Показник	NORMAL 15W40		
	Відпрацьована олива	Регенована олива	Вимоги до оливи [92]
В'язкість, мм <sup>2</sup> /с:			
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	69,81	81,29	–
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	13,96	15,89	12,5-16,3
$\nu_{50}/\nu_{100}$	5,00	5,11	
Індекс в'язкості	110	120	$\geq 120$
Густина, кг/м <sup>3</sup>	896	900	$\leq 905$
Кислотне число, мг КОН/г	1,96	0,15	–
Лужне число, мг КОН/г	3,46	1,85	$\geq 8,5$
Вміст води, %	0,15	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,039	0,007	$\leq 0,015$
Коксивність, %	1,71	1,12	–
Зольність, %	0,534	0,029	$\leq 1,5$
Температура застигання, °С	-18	-22	$\leq -30$
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	238	250	$\geq 205$
Вихід оливи, % мас.	–	72,0	–

Як видно з табл. 5.1 та 5.2, в результаті регенерації ВММО комплексним методом вдалося отримати регеновані оливи, експлуатаційні властивості яких задовільняють вимогам експлуатаційних властивостей товарних олив. Регеновані оливи характеризуються хорошими в'язкісно-температурними властивостями, низьким значенням кислотного числа, вмісту механічних домішок, води та зольності. Усі експлуатаційні показники регенованих олив, за виключенням лужного числа відповідають вимогам до товарних олив

відповідних марок. Однак, як відомо, лужне число пов'язане з використанням мийно-диспергуючих присадок, які вводяться в оливу в процесі її приготування.

Отже, на основі одержаних результатів можна стверджувати, що розроблений комплексний метод регенерації ВММО дозволяє одержувати регеновані оливи, які слугуватимуть компонентом для виробництва товарних олив. Даний метод не потребує використання дорогих реагентів та характеризується високим виходом цільового продукту – регенованої оливи та низьким виходом побічних продуктів процесу. Перевагою комплексного методу регенерації ВММО є відносна простота в апаратному оформленні, що дозволяє проводити регенерацію, як на міні-заводах так і на великих нафтопереробних заводах.

Крім цільового продукту – регенованої оливи – в процесі регенерації утворюються також побічні продукти, зокрема:

- відгін (легка фракція вакуумної перегонки) – вуглеводневий склад якої становить 81 % парафіно-нафтоєвих та 19 % ароматичних вуглеводнів, а також в ній відсутні асфальто-смолисті речовини. Відгін характеризується температурними межами википання п.к.-380°C, порівняно низькими значеннями в'язкості, низькими значеннями зольності, відсутністю вмісту води, механічних домішок, що дозволяє використовувати його, як кількісну добавку для виробництва дизельного або котельного палива;
- залишок вакуумної перегонки – являє собою суміш вискокиплячих оливних вуглеводнів, а також асфальто-смолистих речовин. Характеризується вищими значеннями в'язкості та високим значенням густини, механічних домішок та коксивності. В залишок переходить основна частина неорганічних компонентів, що міститься у ВММО. Залишок вакуумної перегонки може слугувати компонентом сировини для виробництва бітумів.

- осад після фільтрації – являє собою суміш карбаміду та невеликої кількості оливних компонентів, сполук кислотного характеру, неорганічних компонентів ВО і механічних домішок. Його доцільно відправляти на розділення фізичними методами, в результаті яких відділені оливні компоненти, так як і залишок вакуумної перегонки, можуть слугувати сировиною для виробництва бітумів.

### 5.3. Обґрунтування та опис технологічної схеми

Основними апаратами установки комбінованого процесу регенерації ВО є реактор термоокиснення – пустотілий апарат з нагрівальною оболонкою, вакуумна колона, яка служить для відділення оливної фракції, та реактор з перемішуючим пристроєм та нагрівальною оболонкою, в якому проходить доочищення відпрацьованої оливи карбамідом.

З метою забезпечення своєчасної подачі сировини та карбаміду на установці повинні бути передбачені:

- сировинна ємність (одна або декілька, в залежності від кількості зібраних ВО) для вихідних ВО;
- ємність для карбаміду, який перебуває у кристалічному стані. Вона повинна бути вертикальною та мати нижнє конічне днище для забезпечення нормальної подачі карбаміду знизу ємності.

Для контролю кількості реагенту, що подається в реактор очищення регенованої оливи карбамідом, необхідно передбачити дозатор для карбаміду.

Для охолодження та конденсації легких фракцій після виведення їх з реактора термоокиснення та вакуумної колони, необхідно передбачити холодильники. Так, для стадії термоокиснювальної регенерації оптимальним варіантом є водяний холодильник, а для стадії вакуумної перегонки – апарат повітряного охолодження та водяний холодильник.

Підведення тепла для нагрівання оболонки реакторів доцільно проводити за допомогою циркулюючого теплоносія. Перед подачею у вакуумну колону термоокиснену оливу необхідно нагріти, тому варто передбачити трубчасту піч. Регулювання температури в реакторах буде здійснюватись за допомогою зміни витрати гарячого теплоносія в нагрівній оболонці.

Для підведення окисника в реактор термоокиснення ВО, необхідно передбачити компресор, який забезпечить подачу окисника та підтримуватиме робочий тиск процесу термоокиснювальної регенерації.

Для очищення регенованої оливи від використаного карбаміду, доцільно використовувати фільтрувальний апарат. Осад, що утворюється після фільтрації, доцільно направляти на розділення фізичними методами, в результаті чого відбувається видалення з нього оливних компонентів, а відділений карбамід подається на осушення і може знову використовуватись в процесі регенерації.

Принципова технологічна схема, розроблена на основі вищенаведеного обґрунтування, наведена на рис. 5.2.

Опис принципової технологічної схеми.

Вихідна ВММО з ємності Є-1 насосом Н-1 подається в реактор термоокиснення Р-1. В реакторі Р-1 відбувається нагрів ВММО до робочої температури процесу, завдяки подачі теплоносія в нагрівну оболонку реактора. Після досягнення необхідної температури процесу в реактор Р-1 подають компресором Кр-1 окисник – повітря. Зверху реактора термоокиснення Р-1, виходить парогазова суміш, яка охолоджується в водяному холодильнику ВХ-1 та надходить на розділення в сепаратор С-1, одержані гази йдуть у факельну систему на спалювання.

Знизу реактора Р-1 виходить термоокиснена олива і поступає в ємність Є-2, з ємності насосом Н-2 подається, для додаткового нагріву, в трубчасту піч П-1 та надходить на розділення у живильну частину вакуумної колони К-1. Верхнім продуктом вакуумної колони К-1 є відгін (легка фракція), яка

конденсується в апараті повітряного охолодження АПО-1 та поступає на зберігання.

Нижнім продуктом вакуумної колони К-1 є кубовий залишок, який виводиться з установки та може слугувати сировиною для виробництва бітумів. З концентраційної частини вакуумної колони К-1 виходить оливна фракція, яка охолоджується у водяному холодильнику ВХ-2, поступає в ємність Є-3 і насосом Н-3 подається в реактор очищення карбамідом Р-2. З ємності Є-4 через дозатор Д-1 в реактор Р-2 подається кристалічний карбамід. Знизу реактора Р-2 виходить оливна фракція, яка подається на фільтр Ф-1, з метою відділення непрореагованого карбаміду. Після фільтрації очищена регенерована олива подається в ємність на зберігання.

Фільтрат, що являє собою суміш карбаміду з оливними компонентами, подається на розділення фізичними методами для відділення компонентів оливи, а відділений карбамід йде на осушування і подається назад в ємність Є-3.

#### 5.4. Технологічні аспекти регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив

Регенерацію ВММО проводять з метою видалення з них продуктів старіння та інших забруднень, в результаті чого одержується регенерована олива, яка за своїми фізико-хімічними властивостями може слугувати базовим компонентом при виробництві товарних олив.

В розділі 3 вивчено зміну фізико-хімічних експлуатаційних властивостей вихідних відпрацьованих олив з метою підбору оптимальної технології їх регенерації. На основі одержаних результатів запропоновано комплексний метод регенерації ВММО та розроблено усі технологічні рекомендації.

Перевага даного методу в тому, що він дозволяє одержувати регенеровану оливу, яка характеризується відсутністю асфальто-смолистих

речовин та нижчими значеннями вмісту механічних домішок та кисневмісних продуктів старіння.

На основі результатів проведених експериментів, описаних у розділі 4, та встановлення оптимальних параметрів процесу складено його технологічну карту, яку подано у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

## Технологічна карта комбінованого процесу регенерації ВММО

№ п/п	Параметр процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
1	Температура в реакторі Р-1	°С	200
2	Тиск в реакторі Р-1	МПа	2 МПа
3	Тривалість процесу термоокиснення	год	2,0
4	Температура входу у вакуумну колону	°С	365
5	Тиск у вакуумній колоні	мм рт. ст.	45
6	Температура в реакторі Р-2	°С	140
7	Витрата карбаміду	% мас. на оливу	5,0
8	Тривалість процесу очищення карбамідом	год.	1,33

Дану технологічну установку регенерації ВММО можна використовувати безпосередньо на нафтопереробних заводах, до складу яких входять процеси ВТ та виробництва бітумів, а також у районах де є централізований збір відпрацьованих олив, з метою їх подальшої регенерації. З огляду на це приймаємо продуктивність установки регенерації ВММО 10 тис. т/рік на вихідну сировину. Технологічна установка, враховуючи кількість зібраних ВО, працюватиме 225 днів. Впродовж дня здійснюватиметься два виробничі цикли регенерації ВММО. Матеріальний баланс установки регенерації ВММО поданий у табл. 5.2.

Розрахунок собівартості регенованої оливи, одержаної в результаті проведення регенерації ВММО, поданий в табл. 5.3. В розрахунки були враховані середньостатистичні коефіцієнти, що використовуються в нафтопереробній промисловості. Для проведення розрахунку енергетичних витрат використовувались наближені розрахунки споживання електроенергії, води та паливного газу.





## Матеріальний баланс комбінованої установки регенерації ВММО

Сировина/продукти	Кількість		
	% мас. на сировину	т/рік	т/цикл
Надійшло			
ВММО	100,00	10000,00	22,22
Карбамід	5,00	500,00	1,11
Всього	105,00	10500,00	23,33
Одержано			
Відгін	7,23	723,00	1,61
Регенована олива	72,00	7200,00	16,00
Залишок	13,50	1350,00	3,00
Осад на розділення	7,27	727,00	1,62
Втрати	5,00	500,00	1,11
Всього	105,00	10500,00	23,33

Примітка. Витрату повітря на окиснення умовно не враховували.

Табл. 5.3

## Розрахунок собівартості регенованої оливи, одержаної в результаті регенерації ВММО

Стаття	Од. вим.	За планом на весь випуск		
		К-сть	Ціна од., грн.	Сума, грн.
Сировина ВММО	т	10000,0	6000,0	60000000,0
Карбамід		500,0	12000,0	6000000,0
Всього за статтею		-	-	66000000,0
Фонд заробітної плати	грн.	-	-	1000000,0
Відрахування на зарплату	грн.	-	-	375000,0
Всього за статтею		-	-	1375000,0
Енергетичні затрати:				
- електроенергія	кВт·год	112000,0	1,80	201600,0
- паливний газ	тис. м <sup>3</sup>	150,0	8550,00	1282500,0
- оборотна вода	м <sup>3</sup>	4500,0	3,95	17775,0
Всього за статтею		-	-	1501875,0
Витрати на експлуатацію обладнання:				
- амортизаційні	грн.	-	-	687500,00
відрахування		-	-	20650,00
- ремонтний фонд		-	-	
Всього за статтею		-	-	893750,00
Невиробничі витрати	грн.	-	-	41851761,00

Продовження табл. 5.3

Всього		-	-	111622386,00
Некалькульовані продукти:				
- відгін	т	723,0	3400,0	2458200,00
- залишок		1350,0	5500,0	7425000,00
Всього	грн.			9883200,00
Собівартість регенованої оливи	т	7200,0		101739186,00

Отже, згідно табл. 5.3, собівартість регенованої оливи складає:

$$C = 101739186 / 7200 = 14130 \text{ грн/т}$$

Середня вартість базових олив згідно даних українських підприємств складає 21-22 тис. грн. за тонну. Отже, регенерація ВММО є економічно вигідним процесом.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу НУ «Львівська політехніка» (Додаток В).

Запропоновані в дисертаційній роботі методи регенерації ВММО пройшли лабораторну перевірку на ТОВ «КСМ Протек» та на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», що підтверджено відповідними актами лабораторних випробувань (Додаток Г).

### 5.5. Висновки до розділу

У результаті робіт описаних в даному розділі:

- розроблено поточну схему комплексного методу регенерації ВММО, до складу якої входить процес термоокиснювальної регенерації, вакуумної перегонки та доочищенням регенованої оливи карбамідом;
- проведено регенерацію ВММО марок М-10ДМ та NORMAL 15W40 згідно розробленої поточної схеми за встановлених раніше оптимальних умов. Встановлено, що регеновані оливи можуть використовуватись, як базові оливи, а побічні продукти процесу – відгін та залишок можуть використовуватись для виробництва палива або бітуму відповідно;

– розроблено основи технології комплексного методу регенерації ВММО зокрема, запропоновано технологічну схему та технологічну карту процесу, проведено розрахунок матеріального балансу та розраховано собівартість регенерованої оливи;

– результати дисертаційної роботи впровадженні в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу НУ «Львівська політехніка» для підготовки фахівців спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» (Додаток В).

– запропоновані в дисертаційній роботі методи регенерації ВММО пройшли лабораторну перевірку на ТОВ «КСМ Протек» та на ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», що підтверджено відповідними актами лабораторних випробувань (Додаток Г).

Матеріали, подані в даному розділі, опубліковані в статті у фаховому науковому виданні [157] та апробовані на наукових конференціях [162,163].

## ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-прикладне завдання – розроблено основи технології комплексної регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив з метою одержання базової оливи для виробництва товарних моторних олив.
2. Вивчено зміну складу і експлуатаційних властивостей мінеральних моторних олив внаслідок їх тривалого використання в ДВЗ. Встановлено напрямки перетворення компонентів мінеральних моторних олив внаслідок їхнього використання в ДВЗ.
3. Проведено функціонально-вартісний аналіз відомих технологій регенерації ВММО. Встановлено, що за результатами оцінювання ФВА, найвищу інтегральну оцінку для регенерації ВММО отримала технологія вакуумної перегонки.
4. Вивчено основні закономірності процесу вакуумної перегонки відпрацьованих мінеральних моторних олив. Встановлено, що в оліві, регенованій цим методом, спостерігається мінімальний вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів та відсутність асфальто-смолистих речовин. Метод вакуумної перегонки дає змогу відділити від відпрацьованих олив основну частину води і паливних фракцій, а також механічних домішок і неорганічних компонентів, які концентруються у відгоні і залишку, відповідно.
5. Доведено принципову можливість очищення ВММО за допомогою кристалічного карбаміду. Встановлено, що за оптимальних умов проведення процесу (температура – 140°C, тривалість – 80 хв., кількість карбаміду – 5 % мас. на відпрацьовану оливу) можна одержати оливу, очищену від кисневмісних продуктів старіння на 71-88 %, що підтверджено ІЧ-спектральним аналізом.
6. Встановлено можливість використання методу термоокиснення для регенерації ВММО. За встановлених оптимальних умов процесу

(температура – 200°C, тиск – 2 МПа, тривалість – 2,0 год., витрата повітря – 1,5 хв<sup>-1</sup>) одержано регенеровані оливи, які порівняно з відпрацьованими, характеризувались на 7,2-11,3 % вищим індексом в'язкості, на 93,3-97,6 % нижчою зольністю, на 29,1-39,1 % нижчою коксівністю та на 46,5-50,5 % нижчим кислотним числом.

7. Розроблено поточну схему комплексного методу регенерації ВММО до складу якого входять процеси термоокиснювальної регенерації, вакуумної перегонки та очищення регенерованих олив у присутності кристалічного карбаміду. Дана технологія дає змогу отримувати регенеровану оливу з виходом 70-72 % мас., яка відповідає усім вимогам до базових олив відповідних марок.
8. Розроблено принципову технологічну схему установки комплексної регенерації ВММО та технологічну карту процесу, розраховано матеріальний баланс. Проведено розрахунок собівартості цільових продуктів процесу і встановлено, що собівартість регенерованих запропонованим методом ВММО є на 32-35 % нижчою від собівартості базових олив, одержаних з нафтової сировини.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Окоча А.І. Моторні оливи вітчизняні та імпортовані (класифікація, позначення, взаємозамінність, рекомендації) / Окоча А.І. // Аграрна техніка та обладнання. – 2009. – № 1(6). – С. 54-59.
2. Іщук Ю. Мастильні матеріали: класифікація та термінологія / Іщук Ю., Гінзбург М., Кобилянський Є., Коваленко С., Ярмолюк Б. // Катализ и нефтехимия. – 2005. – №13. – С.9-19.
3. World oil and gas review 2016. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://www.eni.com/docs/en\\_IT/enicom/company/fuel-cafe/WOGR-2016.pdf](https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cafe/WOGR-2016.pdf)
4. Андріішин М.П. Газ природний, палива та оливи : монографія / Андріішин М.П., Марчук Я.С., Бойченко С.В., Рябоконицький Л.А. – Одеса : Астропринт. – 2010. - 232 с.
5. Чайка О.Г. Моніторинг утворення відпрацьованих олив в Україні / Чайка О.Г., Ковальчук О.З., Чайка Ю.А. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2009. – № 644. – С.221-224.
6. Michael C. Garry FT-IR analysis of used lubricating oils – general considerations / Michael C.Garry, John Bowman, Thermo Fisher Scientific // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://www.nicoletcz.cz/upload/kc/files/paliva\\_maziva/FT-IR%20Analysis%20of%20Used%20Lubricating%20Oils.pdf](http://www.nicoletcz.cz/upload/kc/files/paliva_maziva/FT-IR%20Analysis%20of%20Used%20Lubricating%20Oils.pdf)
7. Scott A. Stout Metal concentrations in used engine oils: relevance to site assessments of soils / Scott A. Stout, Eric Litman, Douglas Blue / Environmental forensics. – 2018. – Vol. 19, Issue 3. – P.191-205. <https://doi.org/10.1080/15275922.2018.1474288>
8. Шостаківський І.І. Старіння мастильних олив та аналіз суперечностей систем оцінки їх стану / Шостаківський І.І., Парайко Ю.І. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ : всеукр. наук.-техн. журн. - Івано-Франківськ : Факел. - 2004. - №4(13). – С. 135 - 142.

9. Храмцов Н.В. Старение моторного масла / Храмцов Н.В., Королев А.Е. // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып.4. – С. 134 – 138.
10. Проданчук М.Г. Масильні матеріали як еколого-гігієнічна проблема / Проданчук М.Г., Рожковська Г.П., Бобильова О.О. / Современные проблемы токсикологии. – 2008. – № 3. – С.6-11.
11. Катрушов О.В. Патогенна дія відпрацьованих моторних масел: недооцінена небезпека / Катрушов О.В., Костенко В.О., Батухіна І.В., Соловійова Н.В. Філатова В.Л. / Вісник Української медичної стоматологічної академії. – Т. 9. – Випуск 3. – 2009. – С. 188-193.
12. Конференция Сторон Стокгольмської конференції: Руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и указания по наилучшим видам природоохранной деятельности: Раздел VI Указания и руководящие принципы по категориям источников: Категории источников в Части III Приложение С Категория источников (m): Предприятие по переработке отработанных масел. 30 апреля – 4 мая 2007 г. –Дакар. – 2007. – С. 6.
13. Школьников В.М. Рынок отработанных смазочных материалов в России. Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И. // Материалы международной научно-практической конференции «Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов». Москва, 2003. – 14-15с.
14. Чайка О.Г. Моніторинг відпрацьованих олив в Україні, їх шкідливий вплив на довкілля / Чайка О.Г., Рудей І.А. // «Молодий вчений». – 2015. – №4(19). – С. 15-18.
15. Кулик М.І. Утилізація відпрацьованих моторних мастил: еколого-економічний аспект / Кулик М.І. // Людина та довкілля. Проблеми неоекології. – 2015. – №1-2. – С.122-128.
16. Школьников В.М. Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов / Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И., Петросова М.Р. // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 1. – С.36.

17. Юзефович В.И. Организация системы сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕЭС и России / Юзефович В.И., Школьников В.М., Гордукалов А.А., Петросова М.Р. // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 4. – С.28.
18. Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия.ГОСТ 21046-89. Межгосударственный стандарт.– Введен 1989-01-01. – М.: Стандартиформ. – 2001. – С. 9.
19. Станьковски Л. Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества / Станьковски Л., Чередниченко Р.О., Дорогончинская В.А. // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №1(557). – С. 8-12.
20. Соколов А.И. Изменение качества масла и долговечность автомобильных двигателей: Монография / Соколов А.И. – Томск. – 1976. – 120 с.
21. Черножуков Н.И. Химия минеральных масел. / Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 415 с.
22. Черножуков Н.И. Окисляемость минеральных масел. / Черножуков Н.И., Крейн С.Э. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 372 с.
23. Иванова Л.В. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – №4. – С. 869-874.
24. Виппер А.Б. Метод ускоренной оценки срабатываемости щелочных присадок к моторным маслам / Виппер А.Б., Лисовская М.А. // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – №9. – С.33-35.
25. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – 2-е изд., перераб. / Кулиев А.М. – Л.: Химия. – 1985. – 312 с.
26. Остриков В.В. Топлива, смазочные материалы и технические жидкости / Остриков В.В., Нагорнов С.А., Клейменов О.А., Прохоренков В.Д., Курочкин И.М. // [Текст]. Тамбов ТГТУ. -2008. – 304 с.



27. Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект / Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любишин И.А. – К. : Атика-Н. – 2012. – 292 с.
28. Orhan Arpa Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation / Orhan Arpa, Recep Yumrutas, Ayhan Demirbas // Applied energy. – 2010. – №87. – P. 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.05.042>
29. R. Maceiras Recycling of waste engine oil for diesel production / R. Maceiras, V. Alfonsin, F.J. Morales // Waste management. – 2017. – Vol.60. – P. 351-356. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.009>
30. Князева Л.Г. Утилизация отработанных масел путем получения из них высокоэффективных консервационных материалов // Князева Л.Г., Шель Н.В, Прохоренков В.Д., Остриков В.В. // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18, вып.5. – С. 2303-2306.
31. Цыганкова Л.Е. Ингибирование коррозии отработавшими моторными маслами // Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г. // Вестник ТГУ. – 2011. – Т.16, вып.3. – С. 851-854.
32. Sara R.M. Fernandes Developing enhanced modified bitumens with waste oil products combined with polymers / Sara R.M. Fernandes, Hugo M.R.D. Silva, Joel R.M. Oliveira // Construction and building materials. – 2018. - №160. – P. 714-724. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.112>
33. Вахонина Т.Е. Использование отработанных моторных масел для флотации угольных шламов / Вахонина Т.Е., Клейн М.С., Горбунков И.А. // Вестник КузГТУ. – 2009. – №1. – С.15-17.
34. Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел / Шашкин П.И., Брай И.В. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
35. Пат. 81273 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2013.01). Спосіб регенерації відпрацьованого масла / Горбунов М.І., Кравченко К.О., Горбунов М.М., Дрозд Я.Р., Ноженко О.С., Ковтанець М.В., Ноженко В.С., Брагін М.І., заявник і власник патенту: – Горбунов М.І., Кравченко К.О., Горбунов

- М.М., Дрозд Я.Р., Ноженко О.С., Ковтанець М.В., Ноженко В.С., Брагин М.И. - №u201300478; заявл. 14.01.2013; опубл. 10.07.2013. Бюл. №13.
36. Замальдинов М.М. Многоступенчатый способ очистки и частичного восстановления эксплуатационных свойств отработанных моторных минеральных масел / Замальдинов М.М. // Ульяновск: УГСХА. – 2012. – С.207.
37. Purifier technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.myshared.ru/slide/298230>
38. Michaels A.C. Membran permtation: Theory and practice / Michaels A.C. – М.: ВЦП. – 1978. - №3228. – 65 с.
39. Пат. 2255795 Россия, МПК В 01 D 61/14. Способ очистки масла / Козлов М.П., Дубяга В.П., Бон А.И.; заявитель и патентообладатель: ОАО «Московский нефтемаслозавод» (RU), ЗАО НТЦ «Владипор» (RU). - № 2013116183/15; Заявл. 03.06.2003; Опубл. 10.07.2005. Бюл. №11.
40. I. Voigt Nanofiltration with ceramic inopor – membranes / I. Voigt, Fisher G., N. Muller, K. Herrmann // Mixing and separation technology, Indusrtial application of membrane technologies, Ecoefficient waste treatment and resource recovery: АСHEMA 2006: Abstracts of the congress topics: 28 International exhibition-congress on chemical engineering, environmental protection and biotechnology. – Frankfurt am Main, 15-19 May, 2006. – Frankfurt/Main. Dechema. – 2006. – P.86.
41. Пахотин Н.Е. Регенерация отработанных масел с использованием наномембран / Пахотин Н.Е., Осадчий Ю.П., Пахотина И.Н. // Современные материалы, техника и технологии. – 2017. – №7(15). – С. 63-67.
42. A. Duong An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes / A. Duong, G. Chattopadhyaya, Y. Welligton, Kwok and Kevin J.Smith // Fuel. – 1997. – Vol.76. – № 9. – P. 821-828.

43. Коржавін Ю.А. Ресурсозберігаючі технології при проведенні ТО та ремонту автомобілів / Коржавін Ю.А., Коробочка О.М. // Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2009. – С. 176.
44. Пат. 68925 Российская федерация, МПК В04В03/00. Устройство для очистки топлива и масла / Аюгин П.Н., Аюгин Н.П., Курдюмов В.И.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО Ульяновская государственная сельскохозяйственная академия. - № 2007101355/22; Заявл. 12.01.2007; Оpubл. 10.12.2007. Бюл. №12.
45. Пат. 2354432 Российская федерация, МПК {7} В04В15/06. Фильтрующая центрифуга / Голованчиков А.Б., Дулькин А.Б., Дулькина Н.А. и [др.]; заявитель и патентообладатель: Волгоградский государственный технический университет. - № 2003123869/12; Заявл. 30.07.2003; Оpubл. 27.04.2005. Бюл. №11.
46. Назаров В.В. Очистка и сепарация нефтепродуктов реоцентрифугированием / Назаров В.В., Кушнарченко В.М. // Вестник ОГУ. – 2011. – №10(129). – С. 205-210.
47. Петрик П.Т. Регенерация отработанных минеральных масел / Петрик П.Т., Афанасьев Ю.О., Богомолов А.Р., Дворовенко И.В., Богомолов А.А. // Вестник КузГТУ. – 2005. – №3. – С. 87-89.
48. Чарыков В.И. Электромагнитный сепаратор УМС-3М: от математической модели до конструкции / Чарыков В.И., Соколов С.А., Яковлев А.И. // Вестник КрасГАУ. – 2014. – №10. – С. 173-177.
49. Коваленко В.П. Загрязнение и очистка нефтяных масел / Коваленко В.П. – М.: Химия. – 1978. – 304 с.
50. Олишевская В.Е. Сравнительный анализ технологий регенерации автомобильных смазочных материалов / Олишевская В.Е., Олишевский Г.С. // Современные инновационные технологии подготовки инженерных кадров для горной промышленности и транспорта. – 2018. – №4. – С. 180-192.

51. Батюшков Д.И. Исследование технологии регенерации отработанных масел физическими методами / Батюшков Д.И. // Научный журнал «Апробация». – 2013. – №4(7). – С. 7-8.
52. Чарыков В.И. Ресурсосберегающая технология и технические средства возобновления эксплуатационных свойств отработанных моторных масел / Чарыков В.И., Зуев В.С., Маянцев А.В. // Аграрный вестник Урала. – 2008. - № 6(48). – С. 79-82.
53. Маянцев А.В. Разработка концентратора магнитного поля для электромагнитной установки по регенерации автотракторных масел / Маянцев А.В., Чарыков В.И. / Вестник КрасГАУ. – 2008. – № 4. – С. 174-176.
54. Тарасов В.В. Циклонный вакуумный испаритель установки для регенерации масел, особенности конструкции и результат испытаний по удалению водотопливных фракций / Тарасов В.В., Власов И.Б. // Научные труды Дальневосточного государственного технического рыбохозяйственного университета. – 2013. – № 28. – С. 70-82.
55. Ahmad Jonidi Jafari Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world / Ahmad Jonidi Jafari, Malek Hassanpour // Resources, Conservation and Recycling. – 2015. – Vol. 103. – P. 179-191.
56. Пиковская. Е.В. Регенерация отработанных масел в США / Е.В. Пиковская, С.А. Сурин // Мир нефтепродуктов. - 2000. - №4. - С. 23-25.
57. Офіційний сайт компанії ВАТ «ФІЛТЕРВАК» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://filtervac.ru/>.
58. Мітков Б.В. Регенерація відпрацьованих олив з метою їх повторного використання / Мітков Б.В., Болтянський В.М., Мітков В.Б., Михайлов О.В. / Праці Таврійського державного агро-технологічного університету України. – 2011. – Вип. 11. – Т. 6. – С. 159-165.
59. Чайка О.Г. Порівняльний аналіз методів очищення відпрацьованих олив на Україні та за її межами / Чайка О.Г., Чайка Ю.А. // Вісник НУ «Львівська

- політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2009. – № 644. – С.224-228.
60. F. Dalla Giovanna Compendium of used oil regeneration technologies / F. Dalla Giovanna, O. Khlebinskaia, A. Lodolo, S. Miertus. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://institute.unido.org/wp-content/uploads/2014/11/95.-Compendium-of-Used-Oil-Regeneration-Technologies.pdf>
61. Пат. 58374 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2011.01). Спосіб очищення відпрацьованого моторного масла / Узденніков М.Б., , заявник і власник патенту – Донецький національний університет. - №u201011394; заявл. 24.09.2010; опубл. 11.04.2011. Бюл. №7.
62. R. Abu-Ellella Used motor oil treatment: turning waste oil into valuable products / R. Abu-Ellella, M.E. Osmann, R. Farouq, M. Abd-Elfatah // International Journal of Chemical and Biochemical Sciences. – 2015. – №7. – P. 57-67.
63. C. Stan Some aspects of the regeneration of used motor oil / C. Stan, C. Andreescu, M. Toma // Procedia Manufacturing. – 2018. – № 22. – С.709-713.
64. Д.П.В. 34719 Україна МКВ С10М 175/02. Спосіб очищення відпрацьованого моторного мастила від суспендованих механічних домішок та води / Симоненко О.П., Узденніков М.Б., Симоненко В.П., патентовласник Донецький державний університет. – № 9906090; заявл. 04.06.1999; опубл. 15.03.2001. Бюл. № 2.
65. П.В. 39415 Україна МКВ С10М 175/00, 175/02. Спосіб регенерації відпрацьованого моторного мастила / Симоненко О.П., Узденніков М.Б., патентовласник Донецький державний університет. – № 97062989; заявл. 23.06.1997; опубл. 15.06.2001. Бюл. № 5.
66. Бутовский М.Э. Пути утилизации отработавших моторных масел / Бутовский М.Э. // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 5(555). – с. 53-56.
67. Recycling possibilities and potential uses of used oils. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://www.cprac.org/docs/olis\\_eng.pdf](http://www.cprac.org/docs/olis_eng.pdf)

68. Викулов М.А. Регенерация отработанных масел. / Викулов М.А., Божедонов А.И., Довиденко Г.П., Капитонов И.С. // Якутия-1: Сб. материалов. Отд. выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня. – № ОВ2. –2008. – С.331-335.
69. Петросова М.Р. Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов. Сборник тезисов Международной научно-практической конференции и выставки / Петросова М.Р., Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И. // – М.: РЭФИА, НИА-Природа. – 2003. – С. 57-58.
70. Блинов А.О. Оценка методов очистки моторных масел для их повторного использования / Блинов А.О., Игнатенков М.М. // Colloquium-journal. – 2018. – № 7(18). – С. 62-65.
71. Курмаев Р.Н. Выбор и обоснование метода утилизации отработанных масел на крупных промышленных предприятиях / Курмаев Р.Н., Глушанкова И.С., Вайсман Я.И. // Transport. Transport facilities. Ecology. – 2016. – № 1. – С.38-51.
72. Батюшков Д.И. Исследование технологии регенерации отработанных масел физическими методами / Батюшков Д.И. // Научный журнал «Апробация». – 2013. – №4(7). – С. 5-6.
73. Чайка О.Г. Регенерація відпрацьованої оливи із застосуванням природних дисперсних сорбентів / Чайка О.Г., Одноріг З.С. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2003. – № 488. – С.246-248.
74. Doaa I. Osman Recycling of used engine oil by different solvent / Doaa I. Osman, Sayed K. Attia, Afaf R. Taman // Egyptian journal of petroleum. – 2018. – Vol. 27. – P. 221-225. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.010>
75. Сироткина Е.Е. Регенерация отработанного гидравлического масла Shell Tellus T 32 / Сироткина Е.Е., Борило А.В., Микубаева Е.В., Рябова Н. В. // Химия и технология топлив и масел. – 2015. – № 5(573). – С. 49-53.

76. Пат. 76541 Україна, (51) МПК С10G 25/00 (2013.01). Спосіб адсорбційного очищення нафтових олив / Зубенко С.О., Полункін Є.В., Старжинська Л.І., заявник і власник патенту – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. - №u201206891; заявл. 05.06.2012; опубл. 10.01.2013. Бюл. №1.
77. Пат. 17431 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2011.01). Установа для регенерації відпрацьованої оливи / Мальований М.С., Чайка О.Г., Юрим М.Ф., Ковальчук О.З., Петрушка І.М., заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». - №u200604282; заявл. 17.04.2006; опубл. 15.09.2016. Бюл. №9.
78. Пат. 38962 Україна, (51) МПК С10М 175/02 (2001.01). Спосіб регенерації трансформаторного масла / Діханов І.С., Головань Г.Д., Попов А.В., заявник і власник патенту – ВАТ «Український науково-дослідний, проектно-конструкторський та технологічний інститут трансформаторобудування». - №2000127104; заявл. 11.12.2000; опубл. 15.05.2001. Бюл. №4.
79. Салихов Т.П. Адсорбционная очистка трансформаторного масла силикагелем в сочетании керамических мембран / Салихов Т.П., Кан В.В., Юсупов Д.Т. // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2016. – № 2(145). – С. 14-19.
80. Хитрюк В.А. Требования к гидравлическим маслам и способы их очистки / Хитрюк В.А., Сидорчук С.С. // Конструирование, использование и надежность машин сельскохозяйственного назначения. – 2012. – № 1(11). – С. 95-100.
81. Станьковский Л. Коагуляция отработанных смазочных масел как способ их подготовки к вакуумной перегонке / Станьковский Л., Молоканов А.А., Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А. // Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 6. – С. 16-19.
82. Пат. 80316 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2013.01). Спосіб регенерації відпрацьованої компресорної оливи / Лещинська А.Л., Зеленько Ю.В., Безовська М.С., заявник і власник патенту – Дніпропетровський

- національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. - №u201213016; заявл. 15.11.2012; опубл. 27.05.2013. Бюл. №10.
83. Пат. 102886 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2013.01). Спосіб регенерації відпрацьованих нафтових мастил / Узденніков М.Б., заявник і власник патенту – Донецький національний університет. - №u201110647; заявл. 05.09.2011; опубл. 27.08.2013. Бюл. № 16.
84. Пат. 56110 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2013.01). Спосіб очищення відпрацьованого моторного масла / Узденніков М.Б., заявник і власник патенту – Донецький національний університет. - №u201009091; заявл. 19.07.2010; опубл. 27.12.2010. Бюл. № 24.
85. Пат. 95154 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2011.01). Спосіб регенерації відпрацьованої моторної оливи / Безовська М.С., Зеленько Ю.В., Яришкіна Л.О., заявник і власник патенту – Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна. - №a200913563; заявл. 25.12.2009; опубл. 11.07.2011. Бюл. № 13.
86. Пат. 47147 Україна, (51) МПК С10М 175/02 (2002.01). Спосіб очищення відпрацьованого масла / Яблонько Б.М., Яблонько Г.М., заявник і власник патенту – ТОВ «Рубін-БЛАВП». - №200185590; заявл. 07.08.2001; опубл. 17.06.2002. Бюл. № 6.
87. Остриков В.В. Использование карбамида для очистки моторных масел / Остриков В.В., Бусин И.В. // Техника в сельском хозяйстве. – 2011. – № 5. – С. 26-27.
88. Баатарху Ц. Восстановление качества отработанных смазочных масел / Баатарху Ц., Годиенко Л.Д., Назаров С.В. // Международный научный журнал «Инновационная наука». – 2015. – № 12. – С. 45-47.
89. Пат. 2078127 Российская федерация, МПК С10М175/02. Способ очистки отработанного масла / Гуцин В.А.; Остриков В.В.; Гуцина А.И.; Калюжный С.В., заявитель и патентообладатель: – Гуцин В.А.; Остриков В.В.; Гуцина А.И.; Калюжный С.В. № 4820906/04. – заявл. 02.04.1990, опубл. 27.04.1997.



90. Пат. 2246533 Российская федерация, МПК C10M175/02. Способ очистки отработанного масла / Толтинова Л.А.; Солянов А.Н.; Хорошев С.В.; Сиротина В.В., заявитель и патентообладатель: – Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский технологический институт». – № 2002134870/04. – заявл. 23.12.2002, опубл. 20.02.2005.
91. Пат. 2528421 Россия, МПК C10M175/02. Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / Остриков В.В.; Попов С.Ю.; Зимин А.Г., заявитель и патентообладатель: – Государственное научное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИТиН Россельхозакадемии). – № 2013130794/04. – заявл. 04.07.2013, опубл. 20.09.2014.
92. Syrmanova K. K. Chemistry and recycling Technology of used motor oil / Syrmanova K. K., Kovaleva A.Y., Kaldybekova Z.B., Botabayev N.Y., Botashev Y.T., Beloborodov B.Y. // *Oriental journal of chemistry*. – 2017. – Vol. 33. – № 6. – P. 3195-3199.
93. Rafie R. Mohammed Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption / Rafie R. Mohammed, Inaam A..R. Ibrahim, Alladin H. Taha, Gordon McKay // *Chemical engineering journal*. – 2013. – № 220. – P. 343-351.
94. Нигматуллин В.Р. Технология регенерации отработанного моторного масла / Нигматуллин В.Р. // *Химия и технология топлив и масел*. – 2012. – № 1. – С. 21-23.
95. Чайка О.Г. Комплексна блок-схема регенерації відпрацьованих моторних олив / Чайка О.Г., Березюк Д.О., Пастернак М.І., Чайка Ю.А. // *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. – 2011. – № 700. – С.287-289.
96. Григоров А.Б. Комплексная переработка отработанных моторных масел / Григоров А.Б. // *Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит*. – 2012. – № 5(99). – С. 40-44.

97. Пат. 100835 Україна, (51) МПК C10G 31/10 (2006.01). Установка для регенерації відпрацьованих масел / Горовий М.В., заявник і власник патенту – Сумський національний аграрний університет. - №u201501979; заявл. 05.03.2015; опубл. 10.08.2015. Бюл. № 15.
98. Гриценко В.О. Применение микрофльтрации для регенерации отработанных моторных масел. / Гриценко В.О., Орлов Н.С. // Критические технологии. Мембраны. – 2002. – № 16. – С. 10-16.
99. Масла моторные для автотракторных дизелей. Технические условия. ГОСТ 8581-78. Межгосударственный стандарт. – М.: Изд-во Стандартиформ, 2011.
100. Масло моторное AGRINOL STANDART 15W-40. ТУ У 23.2-30802090-085:2009.
101. Нефть и нефтепродукты. Определения кинематической и динамической вязкости: ГОСТ 33-2016: 2017 – ГОСТ 33-2016: 2017. – [Чинний від 2017-01-07]. – М.: Изд-во стандартов, 2017. – 39 с.
102. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды: ГОСТ 2477-65: 2008 – ГОСТ 1044-41: 2008. – [Чинний від 1966-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 7 с.
103. Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона (ИСО 6615-93): ГОСТ 19932-99: 2006 – ГОСТ 19932-74: 1994. – [Чинний від 2001-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 10 с.
104. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности: ГОСТ 1461-75: 2006 – ГОСТ 1461-59: 2006. – [Чинний від 1976-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 5 с.
105. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3900-85: 2006 – ГОСТ 3900-47: 2006. – [Чинний від 1987-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 36 с.
106. Нефтепродукты и смазочные материалы. Определение кислотного и щелочного числа титрованием с цветным индикатором: ГОСТ ISO 6618-2013 – [Чинний від 2015-01-01]. М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2014. – 14 с.

107. Нафтопродукти. Оливи мастильні, присадки і пакети присадок. Визначення загального лужного числа методом потенціометричного титрування. ДСТУ 5094:2008. – Київ. Держспоживстандарт України, 2009. – 10 с.
108. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле: ГОСТ 4333-87: 2008 – ГОСТ 4333-48: 2008. – [Чинний від 1988-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008. – 8 с.
109. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания: ГОСТ 20287-91: 2006 – ГОСТ 25262-82: 2006. – [Чинний від 1992-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 9 с.
110. Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей: ГОСТ 10577-78:2008 [Чинний від 1980-01-01]. – М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2008. – 6 с.
111. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Рыбак Б.М. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.
112. Paulik, F., J. Paulik, and L Erdey. "Derivatography: A complex method in thermal analysis." *Talanta* 13.10 (1966): 1405-1430.
113. Н.Г. Черноруков Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электронное учебно-методическое пособие / Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2012. – 57 с.
114. Горлова Л.П. Организация функционально-стоимостного анализа на предприятии / Л.П. Горлова, Е.П. Крыжановская, В.В. Муровская.– М.: Финансы и статистика, 1982.– 127 с.
115. Грамп Е.А. Опыт использования функционально-стоимостного анализа в промышленности США / Грамп Е.А., Соркина Л.М.– М.: Финансы и статистика, 1982.– 127 с.
116. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов / Л.П.Рузинов– М.: Химия, 1972.– 200 с.
117. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч.3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. / Черножуков Н.И. – М.: Химия, 1978. – 423 с.

118. Ширкунов А.С. Оценка влияния группового химического состава на индексы вязкости базовых масел / Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Бондарев А.В., Бакулев П.В. // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – Пермь: ПНИПУ. – 2012. - №13. – С. 97-104.
119. Рунда М.М. Методика предварительного выбора моторных масел / Рунда М.М., Ковальский Б.И., Малышева Н.Н., Шумовский И.А. // Вестник ИрГТУ. – Химия и металлургия. – Издательство ИрГТУ. -2012. - №8(67). – С. 130-135.
120. Шрам В.Г. Исследование процессов температурной деструкции моторных масел различных базовых основ / Шрам В.Г., Ковальский Б.И., Малышева Н.Н., Кравцова Е.Г. // Вестник ИрГТУ. – Химия и металлургия. – Издательство ИрГТУ. -2013. - №1(72). – С. 117-120.
121. Караулов А.К. Автомобильные масла. Моторные и транспортные. Ассортимент и применение: Справочник / Караулов А.К., Худолий Н.Н. – К.: Радуга. – 2000. – 436 с.
122. Колодяжный А.В. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов Состояние и проблемы (Обзор) / Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. // Методы и объекты химического анализа.– 2006.– Т.1.– №2.– С. 90-104.
123. John S. Evans Where does that metal come from? Technical bulletin. Issue 47. / John S. Evans// [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.wearcheck.co.za/downloads/bulletins/bulletin/tech47.pdf>
124. Вихрестюк М.І. Склад, структура і роль кисневмісних сполук в мастильних матеріалах різного призначення / Вихрестюк М.І., Іщук Ю.Л. // Катализ и нефтехимия. – 2003. – №11. – С. 29-35.
125. Тонконогов Б.П. Разработка экспресс-метода определения вязкости, индекса вязкости и температуры застывания базовых масел методом ИК-спектроскопии / Тонконогов Б.П., Дорогочинская В.А., Багдасаров Л.Н., Можайская Е.В. // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №1. – С. 46-51.

126. Занозина И.И. Ускоренный мониторинг нефтяного сырья / Занозина И.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №12. – С. 21-24.
127. Иванова Л.В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – №4. – С. 869-874.
128. Миронов В. А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач: Учеб. Пособие для вузов / Миронов В. А., Янковский С. А.– М.: Химия, 1985.– 232 с.
129. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Тарасевич Б.Н.– М.: Химия, 2012.– 55с.
130. Кузнецова О.Я. Дослідження старіння мінеральних гідравлічних олів. I. Фракційний склад / Кузнецова О.Я., Нетреба Ж.М. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №3/4(23). – С. 64-68.
131. Данилов А.М. Применение присадок в топливах / Данилов А.М. – СПб.: Химиздат, 2010. – 307 с.
132. Крейн С.Э. Присадки к маслам. Труды второго Всесоюзного научно-технического совещания / Крейн С.Э., Санина П.И., Кулиева А.М., Эминова Е.А., Голованова Л.П. – М.: Химия, 1966. – 400 с.
133. Дерябин А.А. Смазка и износ дизелей / Дерябин А.А. – Л.: Машиностроение. – 1974. – 184 с.
134. Oleg Hrynyshyn Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine / Oleg Hrynyshyn, Bogdan Korchak, Taras Chervinskyu, Viktoria Kochubei // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 387-391.
135. Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості моторних олів для бензинових та дизельних двигунів / Корчак Б.О., Кочубей В.В., Червінський Т.І., Гринишин О.Б. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2017. – № 868. – С.133-140.

136. Корчак Б.О. Зміна складу та властивостей мінеральної моторної оливи після її експлуатації / Корчак Б.О., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – т. 27. – № 6. – С.93-97.
137. Корчак Б. Вивчення змін експлуатаційних властивостей мінеральних моторних оливо у процесі їх експлуатації / Корчак Б., Червінський Т., Мороз М. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Збірник тез доповідей. – Львів, 16-21 травня 2016 р. – С. 97.
138. Корчак Б.О. Вивчення складу відпрацьованих мінеральних моторних оливо спектральними методами аналізу / Корчак Б.О., Червінський Т.І., Гринишин О.Б. // Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія». 26-30 червня 2017 р.: збірник тез доповідей. – Львів, 2017р. – С. 369-370.
139. Корчак Б.О. Зміна складу та властивостей мінеральних моторних оливо після їх використання / Корчак Б.О., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів», 19-23 червня 2017р.: монографія. – К.: «Видавництво «Центр учбової літератури». – 2017. – С. 39-45.
140. Корчак Б.О. Застосування спектральних методів аналізу для визначення якості моторних оливо / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії», 20-22 квітня 2017р.: матеріали конференції. – Миколаїв. – 2017. – С. 73-75.
141. Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості мінеральних моторних оливо / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // XI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 20 квітня 2017р.: тези доповідей. – Київ. – 2017. – С.18.

142. Григоров А.Б. Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел / Григоров А.Б. // Интегровані технології промисловості. – 2012. – №1. – С. 81-85.
143. Ластухін Ю.О. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. / Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Львів: Центр Європи. – 2006. – 864 с.
144. Лышко Г. П. Топливо и смазочные материалы: Учебное пособие для студентов по спец."Механизация сел.хоз-ва" и "Сел.хоз-во" / Г. П. Лышко. – М.: – Агропромиздат. – 1985. – 336 с.
145. Казакова Л.П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Казакова Л.П., Крейн С.Э. – М.: Химия. – 1978. – 320 с.
146. Усачев В.В. Карбамидная депарафинизация / Усачев В.В. – М.: Химия. – 1967. – 236 с.
147. Рудакова Н.Я. Карбамидное комплексообразование нефти. / Рудакова Н.Я., Тимошина А.В. – Л.: Химия. – 1985. – 240 с.
148. Кучерявый В.И. Синтез и применение карбамида / Кучерявый В.И., Лебедев В.В. – Химия. – 1970. – 448 с.
149. Чайка О.Г. Апроксимаційні залежності процесу регенерації відпрацьованої моторної оливи / Чайка О.Г., Петрушка І.М., Малик Ю.О., Чайка Ю.А. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2012. – №726. – С.265-269.
150. Безовська М.С. Розробка загальної схеми регенерації відпрацьованих олив залізниць / Безовська М.С., Зеленько Ю.В., Яришкіна Л.О., Шевченко Л.В. // Вісник ХНТУ. – 2011. – №1(40). – С.32-36.
151. Пат. 37574 А України, МПК7 C10G27/04 / Спосіб десульфуризації газових фракцій нафти. Гайванович В.І., Антонишин В.І., Панів П.М., заявник і власник патенту – ДУ «Львівська політехніка». – № 99127094; Заявл. 27.12.99; Опубл. 15.05.01; Бюл. № 4.
152. Pysh'uev S. Oxidative processing of light oil fractions. A review / Serhiy Pysh'uev, Olexandr Lazorko, Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3. – №1. – P. 1-5.

153. Черножуков Н.И. Теория очистки нефтепродуктов / Черножуков Н.И. – Государственное научно-техническое нефтяное издательство. – 1932. – 116 с.
154. Нейланд О.Я. Органическая химия / Нейланд О.Я. – М.: Высшая школа. – 1990. – 750 с.
155. Иванов К.И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов / Иванов К.И.– Гостоптехиздат. – 1949. – 195 с.
156. Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих моторних олиव у присутності карбаміду / Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2015. – № 812. – с.158-162.
157. Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих нафтових олив термоокисним методом / Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. // Нафтогазова галузь України. – 2016. – № 2(20). – С. 32-34.
158. Bohdan Korchak. Application of vacuum distillation for the used mineral oils recycling / Bohdan Korchak, Oleh Hrynyshyn, Taras Chervinskyu, Igor Polyuzhin // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12. – № 3. – P. 365-371.
159. B. Korchak. The new way of wasted oils regeneration / B.Korchak, T.Chervinskiy, O.Hrynyshyn // 6<sup>th</sup> International youth science forum «Litteris et artibus», November 24-26, 2016. – Lviv. – 2016. – P.430-433.
160. Корчак Б.О. Вивчення складу відпрацьованих моторних олив після вакуумної перегонки / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017р.: тези доповідей. – Дніпро. – 2018. – С.38.
161. Корчак Б.О. Фізико-хімічна регенерація відпрацьованих нафтових олив у присутності оксиданту / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // XII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, присвячена



- пам'яті проф. Я.І.Мовчана «Екологічна безпека держави», 19 квітня 2018р.: тези доповідей. – Київ. – 2018. – С.67.
162. Корчак Б.О. Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив карбамідом / Корчак Б.О., Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Когут О.В. // I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, 19-20 квітня 2018р.: матеріали. – Харків. – 2018. – С.38.
163. Корчак Б. Регенерація відпрацьованих нафтових олив: актуальність, проблеми та шляхи їх вирішення / Корчак Б., Гринишин О., Червінський Т. // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 14-18 травня 2018р.: матеріали конференції. – Львів. – 2018. – С.133-137.
164. Пат. 126006 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2018.01). Спосіб очищення відпрацьованих моторних олив. / Червінський Т.І., Корчак Б.О., Гринишин О.Б.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». - №u201801676; заявл. 19.02.2018; опубл. 25.05.2018. Бюл. №10.

**Додаток А**  
**ІЧ-спектри**

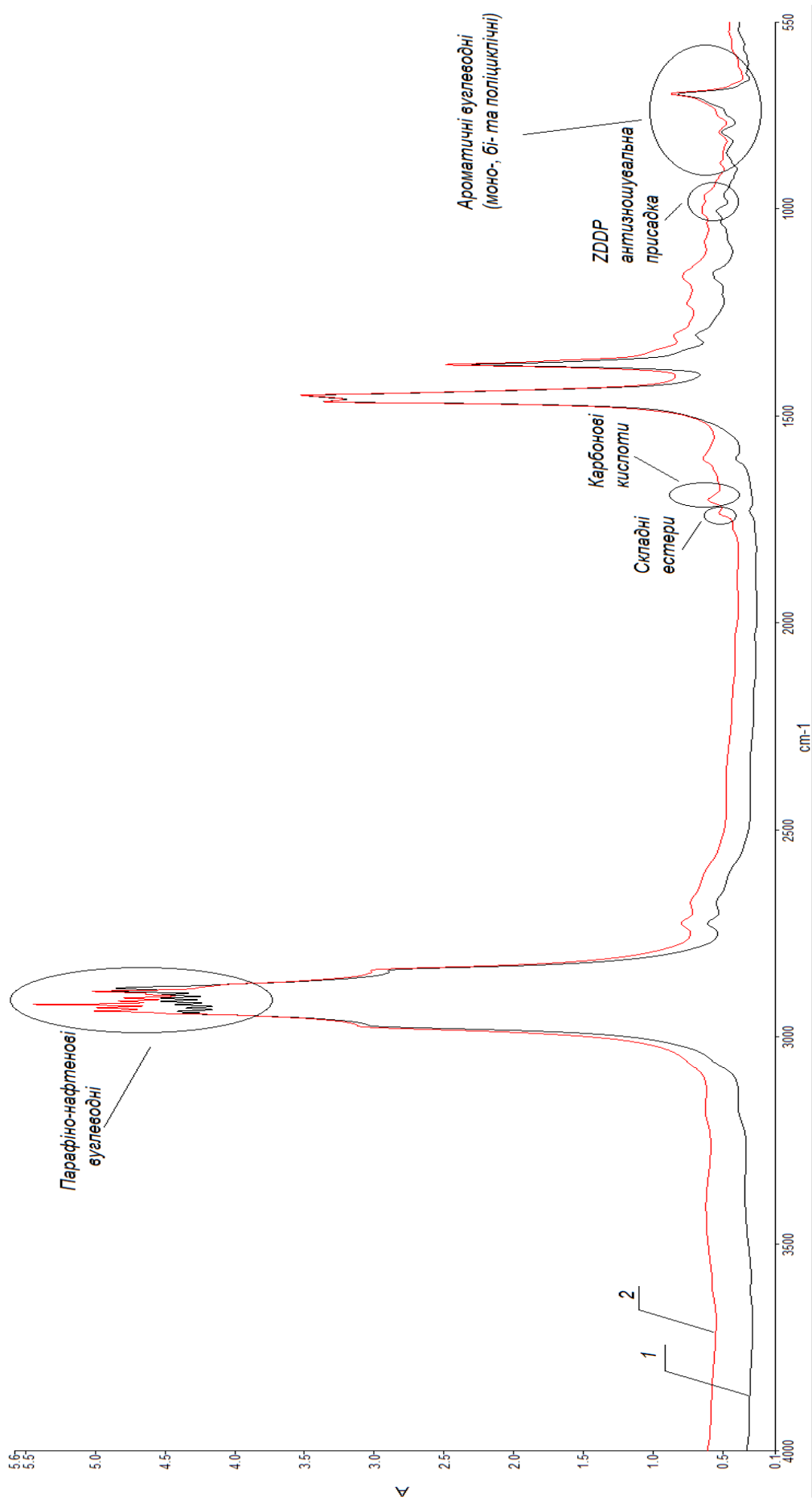


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) олів М-10ДМ

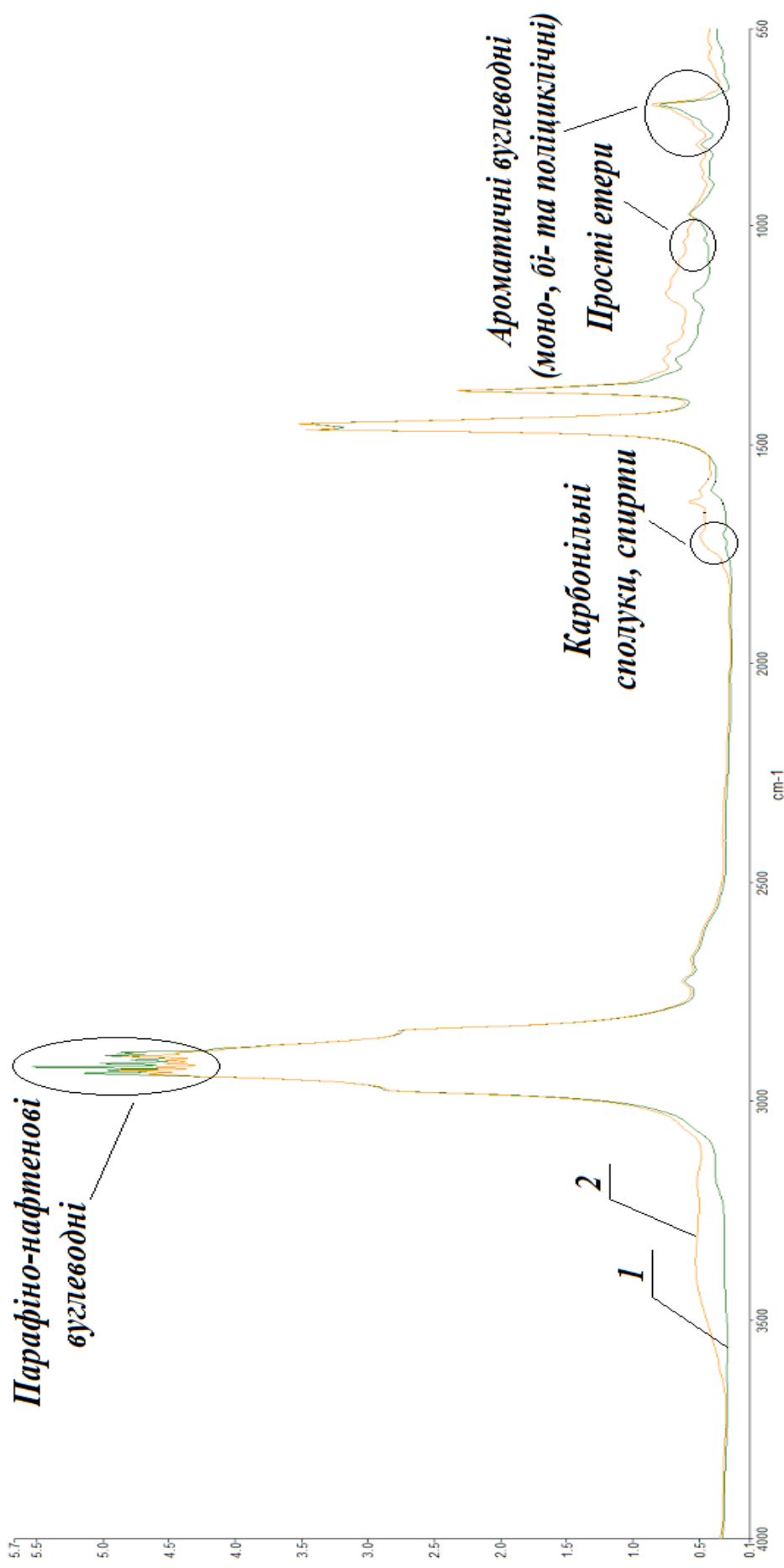


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) олів NORMAL 15W40

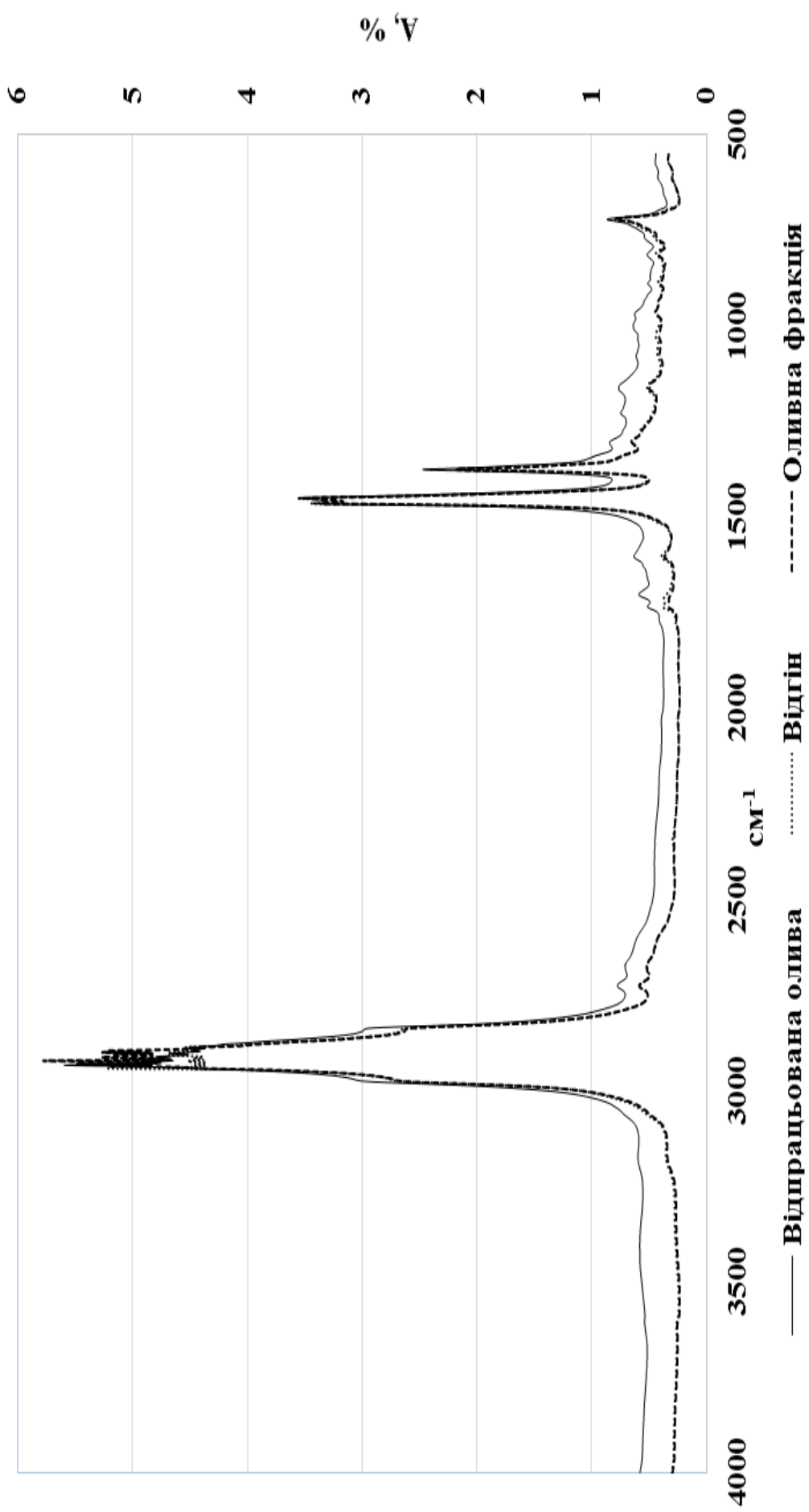


Рис. 3. ІЧ-спектри ВММО марки М-10ДМ та одержаних фракцій, після вакуумної перегонки

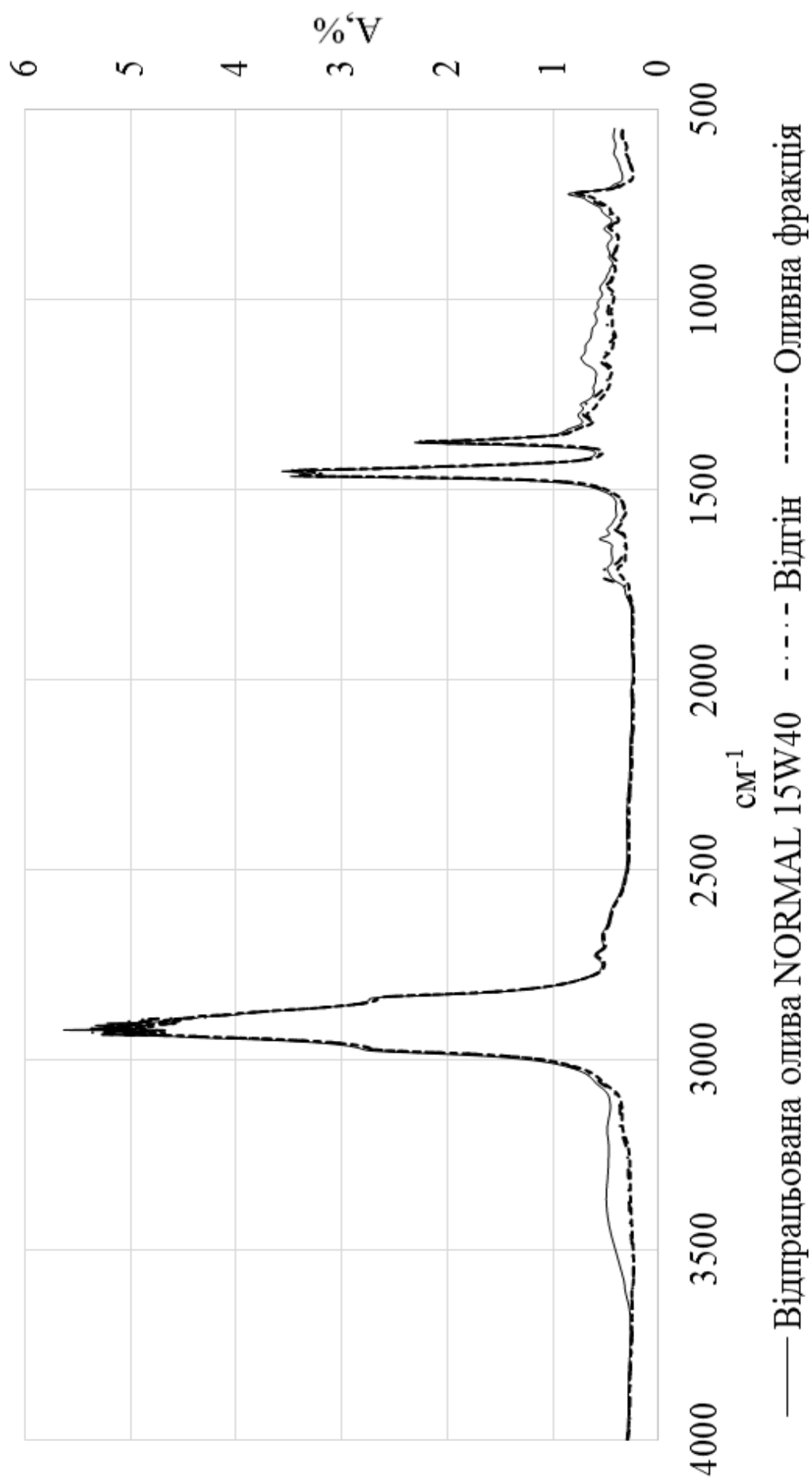
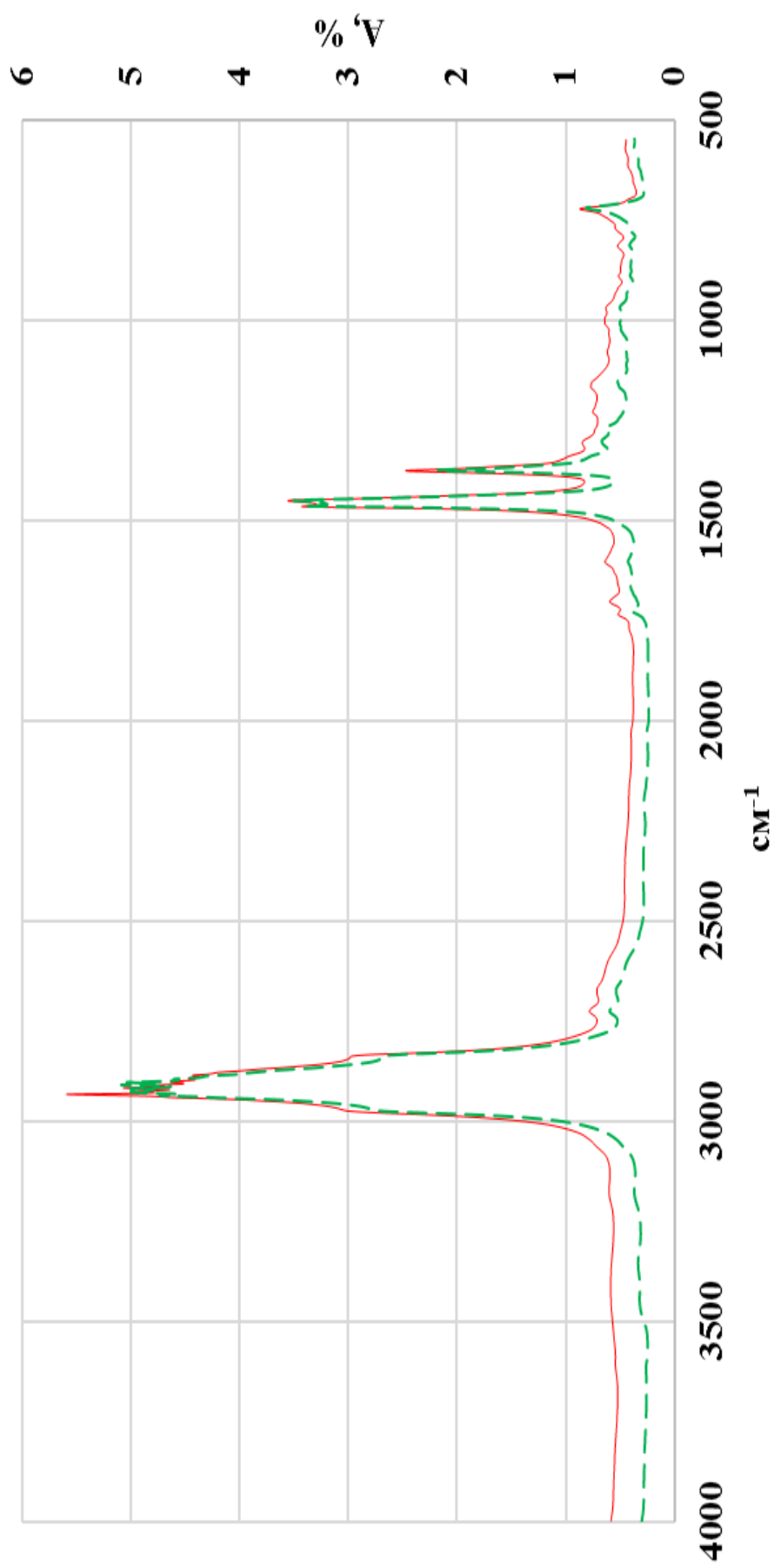
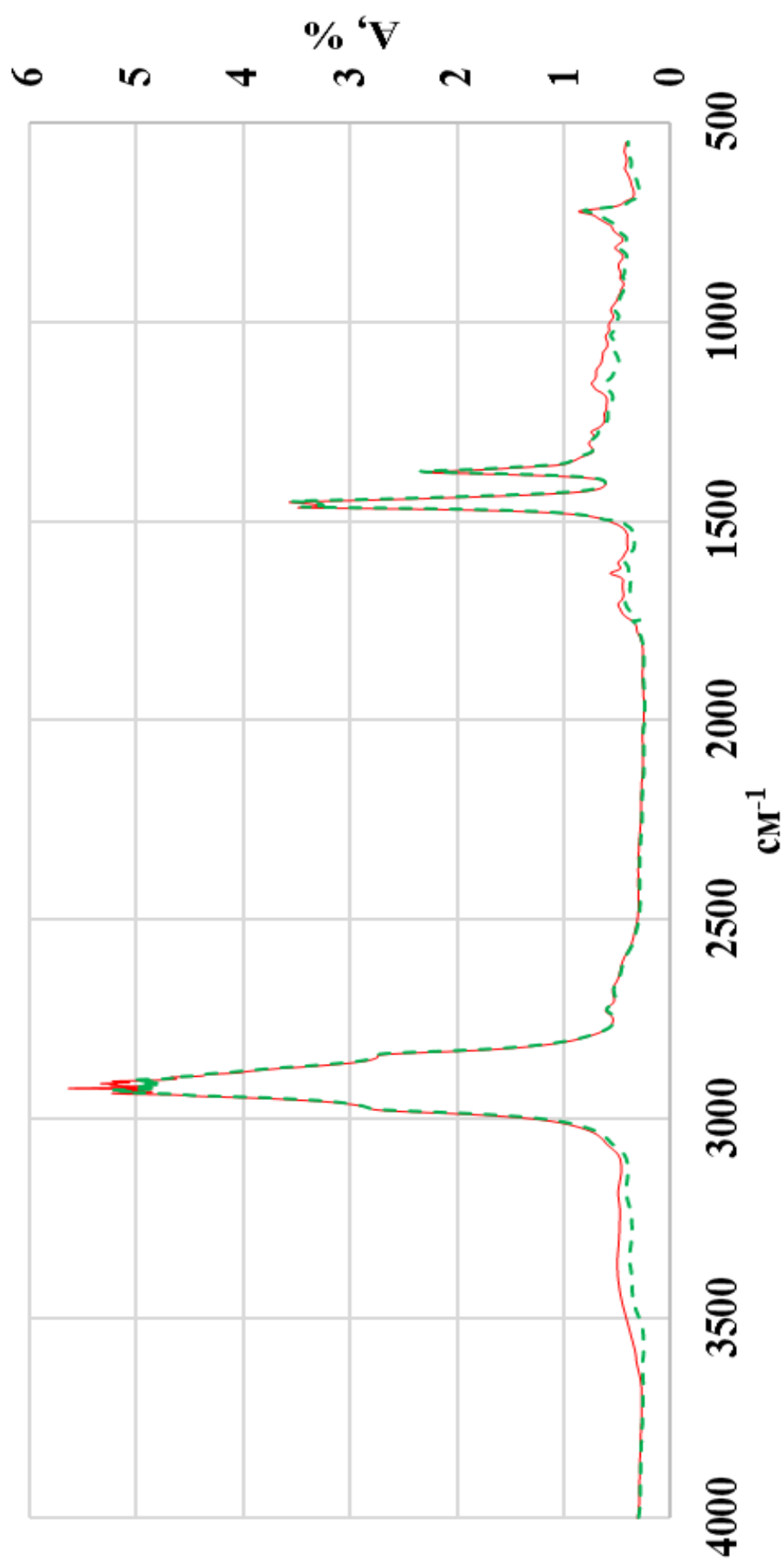


Рис. 4. ІЧ-спектри ВММО марки NORMAL 15W40 та одержаних фракцій, після вакуумної перегонки



— Відпрацьована олива М-10ДМ    - - - Очищена карбамідом олива М-10ДМ

Рис. 5. ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної в присутності карбаміду мінеральної моторної оливи М-10ДМ



— Відпрацьована олива NORMAL 15W40    - - - Очищена карбамідом олива NORMAL 15W40

Рис. 6. ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної в присутності карбаміду мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40



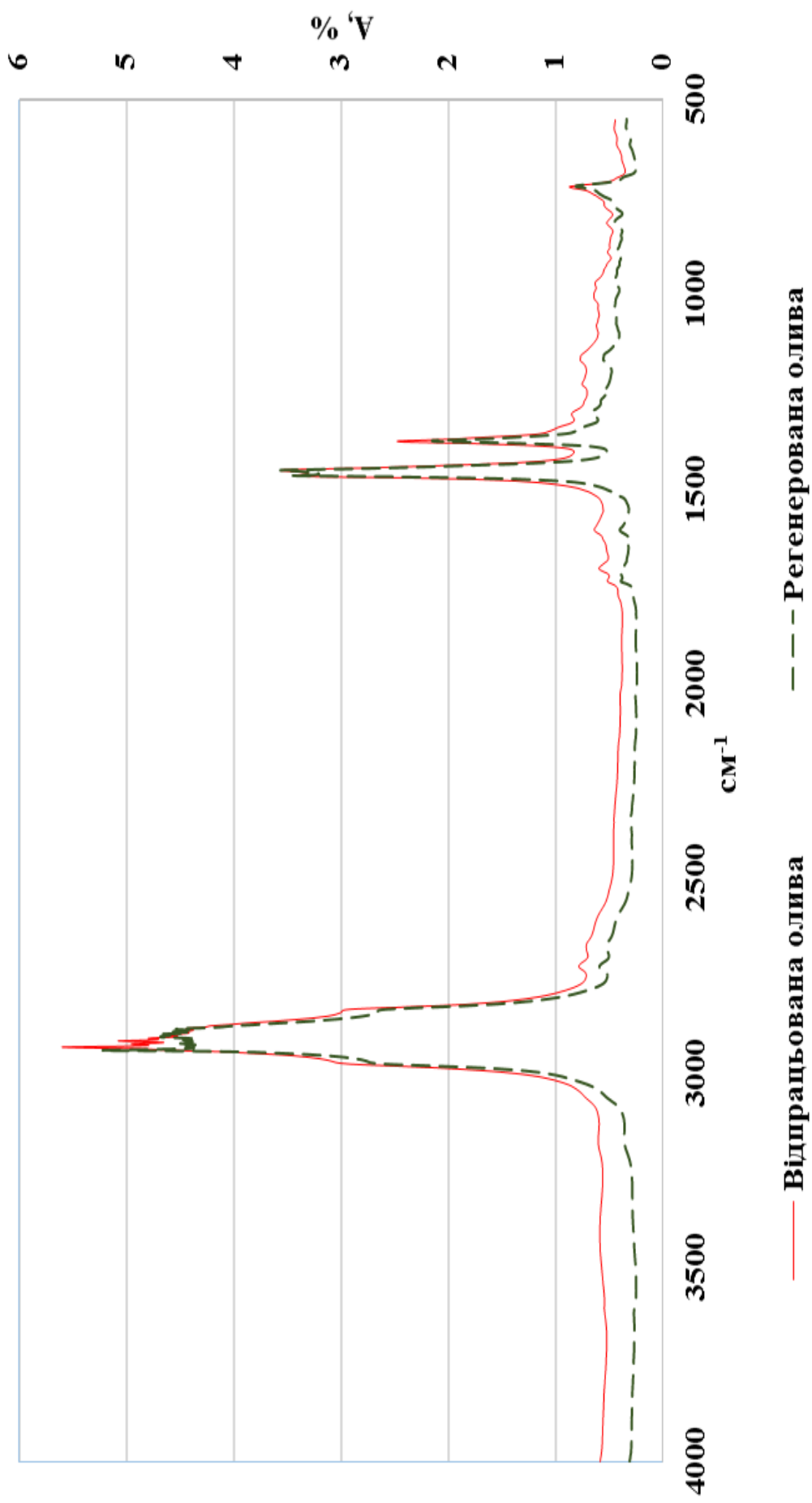
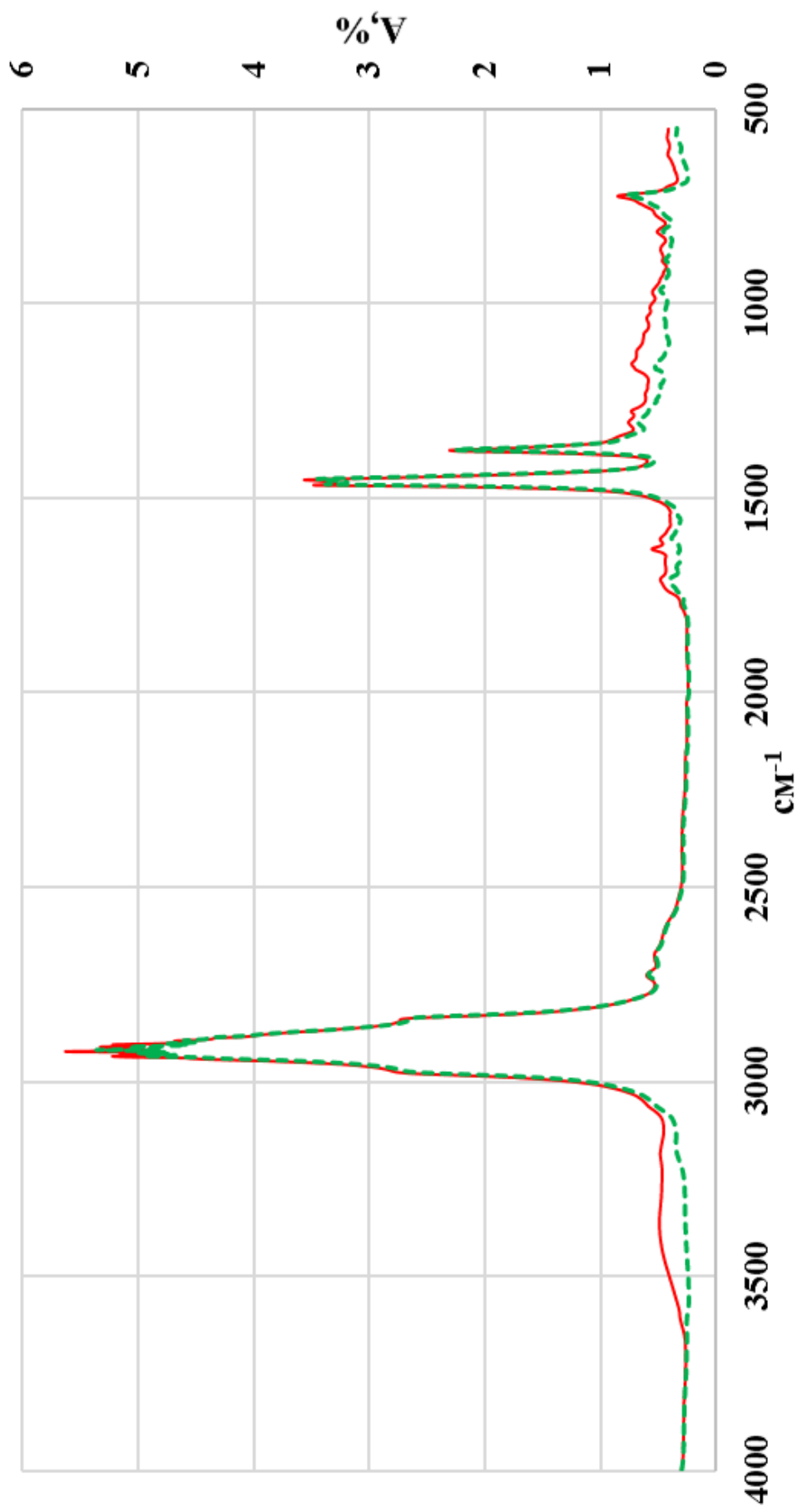


Рис. 7. ІЧ-спектри відпрацьованої та регенованої методом термоокиснювальної регенерації оливи М-10ДМ



— Відпрацьована олива NORMAL 15W40    - - - Регенерована олива

Рис. 8. ІЧ-спектри відпрацьованої та регенерованої методом термоокиснювальної регенерації оливи NORMAL 15W40

**Додаток Б**  
**Патент на корисну модель**



**Додаток В**  
**Акт впровадження**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи  
 Національного університету  
 «Львівська політехніка»

доц. Давидчак О.Р.



27 вересня 2018р.

АКТ

щодо впровадження результатів дисертаційної роботи  
 Корчака Богдана Орестовича  
 «Регенерація відпрацьованих мінеральних моторних олів»  
 у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., професора кафедри хімічної технології переробки нафти і газу д.т.н., Пиш'єва С.В., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти і газу к.т.н. Топільницького П.І., склала акт проте, що результати дисертаційної роботи Корчака Б.О. на тему: «Регенерація відпрацьованих мінеральних моторних олів», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів, а саме:

- термоокиснювальна регенерація відпрацьованих мінеральних моторних олів;
- очищення відпрацьованих мінеральних моторних олів у присутності карбаміду

використовуються і впровадженні у навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти і газу для студентів спеціальності 161 «хімічні технології та інженерія» (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів» в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни «Спецкурс з наукових досліджень спеціальності ХТПВ». Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 270 год., у т.ч. лекційні заняття – 44 год.

Використання результатів дисертаційної роботи Корчака О.Б. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Атаманюк В.М.

Пиш'єв С.В.

Топільницький П.І.

**Додаток Г**  
**Акти лабораторних випробувань**

ЗАТВЕРДЖУЮ :  
 Директор ТОВ «КСМ Протек» Юрчук О.А.  
 «    »      2018 р.



Акт лабораторної перевірки  
 методу очищення відпрацьованих олив карбамідом

На нашому підприємстві згідно наданої нам співробітниками кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» (асп. Корчак Б.О., доц. Червінський Т.І., проф. Гринишин О.Б.) методики, лабораторним методом було проведено очищення відпрацьованої мінеральної моторної оливи карбамідом. Для цього до відпрацьованої оливи додавали карбамід в кількості 5 % мас. і витримували 80 хв. при температурі 140 °С при перемішуванні після фільтрування отримано регеновану оливу. Характеристика її наведена нижче.

Властивості відпрацьованої та очищеної карбамідом оливи

Показник	Відпрацьована олива	Очищена олива
В'язкість:		
U <sub>50</sub> , мм <sup>2</sup> /с	55,05	56,06
U <sub>100</sub> , мм <sup>2</sup> /с	12,44	13,37
Індекс в'язкості	95	101
Кислотне число, мг КОН/г	3,45	0,41
Вміст води, %	0,25	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,076	0,048
Вихід очищеної оливи, % мас.	-	96,95

На основі отриманих результатів засвідчуємо можливість практичного використання запропонованого методу для зниження кислотності відпрацьованих олив. Усі інші показники оливи змінюються несуттєво.

Головний технолог

Начальник лабораторії

Артемук С.І.

Іванченко О.В.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший заступник Голови Правління,  
головний інженер

ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»

«*[Handwritten Signature]*» Дучак В.М.  
«*[Handwritten Signature]*» 2018 р.



Акт  
лабораторного випробування методу регенерації  
відпрацьованих олив термоокиснювальним методом

В заводській лабораторії ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття» було проведено дослідження методу термоокиснювальної регенерації відпрацьованих олив, розробленого аспірантом кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» Корчаком Б.О. та к.х.н., доцентом кафедри Червінським Т.І.

Процес регенерації здійснювали на лабораторній установці, що складалась з циліндричного реактора, обладнаного підігрівачем, приладами вимірювання температури, тиску, системами подачі стиснутого до заданого тиску повітря, продування інертним газом та вловлювання й охолодження отримуваних газів процесу, а також установкою перегонки регенованої оливи від продуктів окиснення під вакуумом.

Для проведення досліджень використовували відпрацьовану моторну оливу, зібрану на заводі. Параметри процесу термоокиснювальної регенерації відпрацьованих олив:

- температура – 200°C;
- тиск – 2,0 МПа;
- тривалість процесу – 2 год.

Експлуатаційні властивості відпрацьованої оливи та оливи, регенованої запропонованим методом, наведені в табл. 1.

Властивості відпрацьованої та регенованої моторної оливи

Показник	Відпрацьована моторна олива	Регенована олива
В'язкість:		
$\nu_{50}$ , мм <sup>2</sup> /с	65,56	75,25
$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	12,37	14,86
Індекс в'язкості	108	120
Густина, кг/м <sup>3</sup>	890	910
Кислотне число, мг КОН/г	2,78	1,38
Вміст води, %	0,35	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,054	0,013
Коксивність, %	1,95	1,19
Зольність, %	0,704	0,017
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	230	240

## Висновки:

1. Встановлено, що в результаті регенерації відпрацьованої моторної оливи термоокиснювальним методом покращуються в'язкісно-температурні властивості оливи, знижується кислотне число, коксивність, зольність, а також вміст в оліві води і механічних домішок.
2. На підставі одержаних результатів вважаємо принципово можливим використання даного методу для регенерації відпрацьованих олив.

Головний технолог



В. Ю. Голич

**Додаток Д**  
**Список публікацій за темою дисертації**

1. Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих моторних олив у присутності карбаміду / Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2015. – № 812. – С.158-162.

*Особистий внесок здобувача: проведено процес регенерації відпрацьованих олив у присутності карбаміду.*

2. Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих нафтових олив термоокисним методом / Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. // Нафтогазова галузь України. – 2016. – № 2(20). – С. 32-34.

*Особистий внесок здобувача: проведено процес регенерації відпрацьованих олив, встановлено оптимальні умови процесу.*

3. Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості моторних олив для бензинових та дизельних двигунів / Корчак Б.О., Кочубей В.В., Червінський Т.І., Гринишин О.Б. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2017. – № 868. – С.133-140.

*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні зміни експлуатаційних властивостей, групового вуглеводневого складу та термічної стабільності вихідних і відпрацьованих мінеральних моторних олив.*

4. Корчак Б.О. Зміна складу та властивостей мінеральної моторної оливи після її експлуатації / Корчак Б.О., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // Науковий вісник НЛТУ України. – 2017. – т. 27. – № 6. – С.93-97. (***Index Copernicus***)

*Особистий внесок здобувача: досліджено процес зміни складу та властивостей оливи після її експлуатації в бензиновому двигуні.*

5. Oleg Hrynyshyn. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine / Oleg Hrynyshyn, Bogdan Korchak, Taras Chervinskyu, Viktoria Kochubei // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 387-391. (***Scopus***)

*Особистий внесок здобувача: досліджено процес зміни складу та властивостей оливи після її експлуатації в дизельному двигуні.*

6. Bohdan Korchak. Application of vacuum distillation for the used mineral oils recycling / Bohdan Korchak, Oleh Hrynyshyn, Taras Chervinskyu, Igor Polyuzhin // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12. – № 3. – P. 365-371. (*Scopus*)

*Особистий внесок здобувача: досліджено зміну складу і властивостей фракцій виділених з відпрацьованих олив в результаті їх вакуумного розділення. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.*

7. Пат. 126006 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2018.01). Спосіб очищення відпрацьованих моторних олив. / Червінський Т.І., Корчак Б.О., Гринишин О.Б.; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». - №u201801676; заявл. 19.02.2018; опубл. 25.05.2018. Бюл. №10.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з очищенням відпрацьованих олив карбамідом. Визначено вплив кількості карбаміду на основні експлуатаційні властивості очищеної оливи.*

8. Корчак Б. Вивчення змін експлуатаційних властивостей мінеральних моторних олив у процесі їх експлуатації / Корчак Б., Червінський Т., Мороз М. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Збірник тез доповідей. – Львів, 16-21 травня 2016. – С. 97.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

9. В. Korchak. The new way of wasted oils regeneration / В. Korchak, Т.Chervinskiy, О.Hrynyshyn // 6<sup>th</sup> International youth science forum «Litteris et artibus», November 24-26, 2016. – Lviv. – 2016. – P.430-433.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

10. Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості мінеральних моторних олив / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // XI Всеукраїнська науково-практична

конференція молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави», 20 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Київ. – 2017. – С.18.

*Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для проведення досліджень, обробка результатів і формулювання висновків.*

11. Корчак Б.О. Застосування спектральних методів аналізу для визначення якості моторних олів / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих науковців «Актуальні проблеми сучасної хімії», 20-22 квітня 2017 р.: матеріали конференції. – Миколаїв. – 2017. – С. 73-75.

*Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для проведення досліджень і обробка результатів.*

12. Корчак Б.О. Вивчення складу відпрацьованих моторних олів після вакуумної перегонки / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р.: тези доповідей. – Дніпро. – 2017. – С.38.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

13. Корчак Б.О. Зміна складу та властивостей мінеральних моторних олів після їх використання / Корчак Б.О., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів», 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К.: «Видавництво «Центр учбової літератури». – 2017. – С. 39-45.

*Особистий внесок здобувача: досліджено процеси зміни складу та властивостей оливи після її експлуатації. Підготовка та направлення матеріалів до друку.*

14. Корчак Б.О. Вивчення складу відпрацьованих мінеральних моторних олів спектральними методами аналізу / Корчак Б.О., Червінський Т.І., Гринишин О.Б. // Міжнародна науково-практична конференція «Хімічна технологія та інженерія». 26-30 червня 2017 р.: збірник тез доповідей. – Львів.

– 2017. – С. 369-370.

*Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для проведення досліджень і обробка результатів.*

15. В. Korchak. Changes in the thermal stability of mineral motor oils after its using in diesel engine / В.Корчак, V.Kochubei, Т.Сhervinskiy, О.Нrynyshyn // 7th International youth science forum «Litteris et artibus», November 23-25, 2017. – Lviv. – 2017. – P.36-38.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, обробка результатів та формування матеріалу.*

16. Корчак Б.О. Фізико-хімічна регенерація відпрацьованих нафтових олив у присутності оксиданту / Корчак Б.О., Червінський Т.І. // XII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, присвячена пам'яті проф. Я.І.Мовчана «Екологічна безпека держави», 19 квітня 2018 р.: тези доповідей. – Київ. – 2018. – С.67.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з визначенням оптимальних чинників проведення процесу та обробка результатів.*

17. Корчак Б.О. Спосіб регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив карбамідом / Корчак Б.О., Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Когут О.В. // I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, 19-20 квітня 2018 р.: матеріали конференції. – Харків. – 2018. – С.38.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень пов'язаних з очищенням відпрацьованих олив карбамідом.*

18. Корчак Б. Регенерація відпрацьованих нафтових олив: актуальність, проблеми та шляхи їх вирішення / Корчак Б., Гринишин О., Червінський Т. // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 14-18 травня 2018 р.: матеріали конференції. – Львів. – 2018. – С.133-137.

*Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, обробка результатів та формування матеріалу.*