

Т. І. Червінський, О. Б. Гринишин, Б. О. Корчак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ У ПРИСУТНОСТІ КАРБАМІДУ

© Червінський Т. І., Гринишин О. Б., Корчак Б. О., 2015

Вивчено процес хімічної регенерації відпрацьованих моторних олив у присутності карбаміду. Встановлено вплив природи відпрацьованих моторних олив, кількості реагента й тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики регенованих моторних олив. На основі отриманих результатів досліджень встановлено оптимальні умови проведення процесу. Передбачено механізм дії карбаміду під час регенерації відпрацьованих моторних олив. Встановлено, що запропонований процес більш придатний для регенерації відпрацьованих моторних олив мінеральної основи. Регеновані оливи із залученням додаткових методів очищення та внесення нових пакетів присадок можна використати як змащувальні середовища в різних галузях народного господарства.

Ключові слова: відпрацьована олива, карбамід, регенерація.

The chemical regeneration process of wasted engine oils with adding urea was explored. The influence of wasted engine oils, the reagent quantity and duration of process on the technical and operational characteristics of regenerated engine oils was defined. On the basis of obtained results the process optimum conditions have been determined. The mechanism of carbamide action during scavenge oils recovery has been predicted. The suggested process is more suitable for scavenge oils on the mineral basis. After additional purification and introduction of new additives the regenerated oils may be used as lubricants in different branches of national economy.

Key words: wasted oil, urea, regeneration.

Постановка проблеми. Сьогодні серед численних джерел забруднення довкілля особливе місце посідають відходи споживання нафтопродуктів – відпрацьовані моторні енергетичні, індустриальні оливи тощо. Це небезпечні і доволі токсичні сполуки, до складу яких внаслідок попереднього використання входить значна кількість шкідливих для довкілля, зокрема канцерогенних, сполук. Внаслідок неправильного зберігання відпрацьовані нафтові оливи, накопичені в значних обсягах, можуть призвести до екологічної катастрофи. Саме тому відповідними рішеннями світової спільноти відпрацьовані нафтопродукти віднесені до категорії небезпечних відходів та згідно з прийнятими рішеннями їх обов’язково збирають й утилізують, а в окремих випадках – знищують. Найефективнішим способом утилізації відпрацьованих олив є регенерація з метою відновлення їх техніко-експлуатаційних властивостей. Збирання та вторинне перероблення відпрацьованих нафтопродуктів здійснюють практично у всіх розвинених країнах світу: по-перше, внаслідок екологічної необхідності, захисту довкілля від забруднення особливо небезпечними відходами; по-друге, через економічну доцільність й привабливість цього виду діяльності. Відсутність у країні такої діяльності свідчить про нехтування владними інститутами насущними проблемами держави – захистом природного довкілля, охороною здоров’я своїх громадян та ресурсозбереженням [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для регенерації відпрацьованих моторних оливо (ВМО) застосовують різноманітні технологічні методи, основані на фізичних, хімічних й фізико-хімічних процесах. Фізичними методами (відстоювання, фільтрування, вакуумна дистиляція) з ВМО вилучають механічні домішки, конденсовану вологу та залишки палива, яке при неповному згорянні у двигуні внутрішнього згорання (ДВЗ) потрапляє до картера двигуна [2]. Фізико-хімічними методами (коагуляція, адсорбція) частково або повністю вилучають кислі й асфальтосмолисті речовини, присутні в ВМО [3, 4]. Використовуючи хімічні методи очищення ВМО (сульфатне або лужне), можна практично повністю регенерувати відпрацьовані нафтові оливи і максимально наблизитися до первинних показників їхньої якості. Однак, використання хімічних методів регенерації ВМО призводить до утворення значної кількості кислих залишків, що породжує нову проблему щодо їх утилізації [5, 6].

Сьогодні поряд з численними відомими методами регенерації ВМО без використання агресивних середовищ на особливу увагу заслуговують методи з використанням карбаміду [7–9]. Такий метод регенерації ВМО передбачає змішування працюючої в ДВЗ й нагрітої до робочої температури ВМО з певною кількістю водного розчину карбаміду й витримання за цих умов впродовж певного проміжку часу. За таких умов карбамід у ВМО проявляє адсорбційні властивості й поглинає деякі продукти старіння ВМО. Однак, це призводить до введення до працюючої оливи додаткової кількості води, утворення оливної емульсії, закупорки фільтруючих елементів оливної системи ДВЗ та утворення осадів на дні картера двигуна [7-9].

Мета роботи – встановити принципову можливість хімічної регенерації відпрацьованих моторних оливо карбамідом без присутності води. Вивчити вплив кількості реагента, тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики регенерованих моторних оливо різних типів.

Експериментальна частина. У роботі як вихідні ВМО було використано декілька зразків відпрацьованих оливо, взятих у службах технічного обслуговування автомобілів. Їх характеристику наведено в табл. 1. Вихідним реагентом хімічного методу регенерації ВМО слугував карбамід марки “ч” вітчизняного виробництва без додаткового очищення.

Таблиця 1

Характеристика відпрацьованих моторних оливо

Зразки ВМО	Кислотне число, мг КОН/г	Вміст води, %	В'язкість, мм ² /с		Індекс в'язкості
			v ₅₀	v ₁₀₀	
Зразок 1 – суміш мінеральних ВМО (відібрана з СТО)	2,27	0,2	62,54	12,05	109
Зразок 2 – суміш напівсинтетичних ВМО (відібрана з СТО)	2,26	0,3	63,51	13,20	113
Зразок 3 – відпрацьована турбінна олива	1,13	0,1	60,33	11,59	107
Зразок 4 – суміш синтетичних дизельних ВМО (відібрана з СТО)	3,97	0,9	67,33	15,54	119

Регенерацію ВМО карбамідом здійснювали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром, ділильною лійкою для подачі карбаміду та зворотним холодильником. У реактор завантажували зразок ВМО, після чого її нагрівали до робочої температури процесу (140 °С) та після її досягнення через ділильну лійку при безперервному перемішуванні додавали карбамід через певні однакові проміжки часу рівними порціями. Після додавання останньої порції карбаміду процес здійснювали ще впродовж певного часу за раніше встановленої температури до закінчення виділення газу з реакційної суміші. Після закінчення

процесу реакційну суміш охолоджували й переносили у ділильну воронку для відстоювання впродовж 8–10 год. Після відстоювання осад вилучали, а для верхнього шару відстоюної регенованої оливи визначали кислотне число (КЧ), кінематичну в'язкість за 50°C і 100°C за стандартними методиками [10] та за отриманими значеннями визначали індекс в'язкості (ІВ).

Результати досліджень та їх обговорення. Із [11] відомо, що карбамід успішно використовують у багатьох промислових процесах, зокрема під час вилучення твердих парафінових вуглеводнів з нафтових фракцій. За температури 140 °С і вищій карбамід розкладається з утворенням біорету та аміаку за рівнянням:



Продукти термічного розкладу карбаміду здатні взаємодіяти із органічними кислотами та речовинами, що мають кислотну основу. В результаті такої взаємодії утворюються нейтральні сполуки з вищою молекулярною масою [11].

Для розроблення методики хімічної регенерації ВМО у присутності карбаміду необхідно було встановити вплив кількості реагента (карбаміду), тривалості процесу на процес регенерації різних типів ВМО. Отримані результати наведено в табл. 2–4.

Таблиця 2

Вплив кількості карбаміду на експлуатаційні показники регенованої моторної оливи (зразок 1)

Кількість карбаміду, %, мас.	Кислотне число, мг КОН/г	В'язкість, мм ² /с		Індекс в'язкості
		v ₅₀	v ₁₀₀	
0	2,27	62,54	12,05	109
1	1,13	62,80	12,40	113
3	0,45	63,30	12,60	114
5	0,28	63,60	12,86	115
7	0,28	63,90	12,86	115
9	0,28	64,20	12,86	116
12	0,28	64,50	13,07	119

Примітка. Температура регенерації – 140° С.

Таблиця 3

Вплив тривалості процесу регенерації ВМО карбамідом на експлуатаційні показники регенованої моторної оливи (зразок 1)

Тривалість регенерації, хв.	Кислотне число, мг КОН/г	В'язкість, мм ² /с		Індекс в'язкості
		v ₅₀	v ₁₀₀	
0	2,27	62,54	12,05	109
30	0,79	62,80	12,40	113
60	0,57	63,30	12,60	114
80	0,28	63,60	12,86	115
100	0,27	63,70	12,89	116
120	0,28	63,70	12,90	116

Примітка. Температура регенерації – 140 °С, кількість карбаміду – 5 % мас. на ВМО.

**Залежність зміни кислотного числа регенованих ВМО
від їх природи й тривалості регенерації у присутності карбаміду**

Тривалість, хв.	Кислотне число, мг КОН/г			
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4
0	2,27	2,26	1,13	3,97
30	0,79	0,79	0,61	3,84
60	0,57	0,65	0,42	3,63
80	0,28	0,57	0,33	3,52
100	0,26	0,54	0,32	3,41
120	0,24	0,53	0,31	3,30

Примітка. Температура регенерації – 140° С, кількість карбаміду – 5 % мас. на ВМО.

Як бачимо з табл. 2, зі збільшенням кількості карбаміду, що подається на регенерацію ВМО, зменшується кислотне число (КЧ) та зростають кінематична в'язкість та індекс в'язкості олив. Мінімального значення КЧ досягають у разі використання 5 % мас. карбаміду. Водночас із подальшим збільшенням кількості реагента від 5 % мас. до 12 % мас. значення КЧ залишається незмінним. Збільшення в'язкості регенованих карбамідом олив є, очевидно, результатом взаємодії продуктів розкладу карбаміду з кислотними речовинами ВМО та утворення речовин із високим значенням молекулярної маси. Отже, оптимальною кількістю карбаміду, що подається для процесу регенерації, є 5 % мас. в розрахунку на ВМО.

Вплив тривалості процесу хімічної регенерації ВМО на властивості одержаного продукту проводили в присутності 5 % мас. карбаміду за вищеописаною методикою. Отримані результати наведено в табл. 3.

Результати досліджень, подані у табл. 3, свідчать, що тривалість процесу регенерації ВМО у присутності карбаміду вагомо впливає на експлуатаційні показники регенованої моторної оливи. Із зростанням тривалості регенерації зменшується значення КЧ, зростає в'язкість та ІВ. Однак, за тривалості понад 80 хв властивості регенованої оливи змінюються незначно. Тому оптимальною тривалістю процесу взаємодії ВМО з карбамідом вважають 80 хв.

Сучасна нафтопереробна промисловість випускає широкий асортимент олив, які відрізняються між собою за походженням, наявністю пакетів присадок й областю використання. Для змащування ДВЗ використовують мінеральні, напівсинтетичні та синтетичні оливи. Перші три зразки досліджуваних олив мають спільну основу, отриману із нафтової сировини. Водночас синтетичні моторні оливи – це речовини, отримані синтезом органічних сполук з вуглеводневої сировини (поліальфаолефіни); окрім цього, до складу синтетичних олив входять естери багатоатомних спиртів, естери двоосновних карбонових кислот, полісилоксанові рідини (силікони), флуор- і хлорфлуорвуглеці тощо [12]. Залежно від їхньої природи, терміну й сфери використання, в їх хімічному складі відбуваються різні зміни, що зумовлює необхідність вивчення впливу їх природи на здатність до відновлення їх техніко-експлуатаційних властивостей у присутності карбаміду. Результати вивчення такої залежності наведено в табл. 4.

Як бачимо з результатів досліджень, поданих в табл. 4, тип відпрацьованої оливи суттєво впливає на процес регенерації. Найкращими експлуатаційними властивостями характеризується регенована олива зразка № 1 та № 2, а найгірші результати отримано під час регенерації оливи зразка № 4 (синтетична дизельна моторна олива). Це свідчить про те, що не всі типи відпрацьованих олив підлягають регенерації карбамідом. Крім цього, внаслідок регенерації карбамідом властивості оливи (зокрема кислотність) не відновлюються до початкового стану. Тому регенерацію олив карбамідом не можна використовувати як самостійний і завершений процес – це лише одна з послідовних стадій регенерації ВМО.

Отже, за результатами проведених досліджень встановлено принципову можливість використання безводного карбаміду для регенерації відпрацьованих олив, зокрема з метою зменшення їх кислотного числа.

Висновок. Вивчено можливість хімічної регенерації різних за природою й сферою використання відпрацьованих моторних олив у присутності безводного карбаміду. Експериментально встановлено, що оптимальною кількістю карбаміду є 5 % мас. у розрахунку на ВМО; оптимальна тривалість процесу становить 80 хв. Регеновані моторні оливи залежно від походження можна використовувати у різних галузях народного господарства, але за умови залучення додаткових процесів їх доочищення.

1. Чайка О. Г. *Екотехнологія утилізації відпрацьованих олив: дис... канд. техн. наук: 21.06.01. – Нац. ун-т “Львів. політехніка”. – Л., 2007. – 137 с.* 2. Шашкин П. И., Брай В. И. *Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970. – 307 с.* 3. Станьковский Л., Молоканов А. А., Чередниченко Р. О., Дорогочинская В. А. *Коагуляция отработанных смазочных масел как способ их подготовки к вакуумной перегонке // Мир нефтепродуктов: Вестник нефтяных компаний. – 2012. – №9. – С. 30–35.* 4. Степаненко Н. В. Гурець Л. Л. *Регенерация моторных олив природными сорбентами // Сучасні технології в промисловому виробництві: мат. II Всеукр. Міжвуз. наук.-техн. конф. – Суми: СумДУ, 2012. – Ч.2. – С. 85.* 5. Бутовский М. Э. *Пути утилизации отработанных моторных масел // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 1. – С. 53–57.* 6. Школьников В. М., Гордукалов А. А., Юзефович В. И., Петросова М. Р. *Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2004. – №1. – С. 36–40.* 7. Пат. 2078127 Россия, МПК С 10 М 175/02. *Способ очистки отработанного масла / Гуцин В. А.; Остриков В. В.; Гуцина А. И.; Калюжный С. В.; патентообладатель: Гуцин В. А., Остриков В. В., Гуцина А. И., Калюжный С. В. – № 4820906/04; заявл. 02.04.1990; опубл. 27.04.1997.* 8. Пат. 2476589 Россия, МПК С 10 М 175/02. *Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / Остриков В. В., Бусин И. В., Вязинкин В. С.; патентообладатель: Государственное научное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук”. – № 2011138661/04; заявл. 20.09.2011; опубл. 27.02.2013;* 9. Пат. 2528421 Россия, МПК С 10 М 175/02; С 10 G 21/20; С 10 G 49/18. *Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / В. В. Остриков, С. Ю. Попов, А. Г. Зимин; патентообладатель: Государственное научное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук”. – № 2013130794/04; заявл. 04.07.2013; опубл. 20.09.2014.* 10. Рыбак Б. М. *Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 347 с.* 11. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. *Органічна хімія: підручник для вищих навчальних закладів. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.* 12. Фукс И. Г., Лаихи В. Л., Гар О. Э. *Улучшение качества товарных масел смешением нефтяных и синтетических компонентов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 70 с.*