

# Регенерація відпрацьованих нафтових олив термоокисним методом

© **Т.І. Червінський**  
канд. хім. наук  
chervinskij@gmail.com  
**О.Б. Гринишин**  
д-р техн. наук  
hrenik@yandex.ru  
**Б.О. Корчак**  
Національний університет «Львівська політехніка»

УДК:665.6; 665.664

*Установлено можливість регенерації відпрацьованої мінеральної моторної оливи термоокиснювальним методом. Вивчено вплив температури, тиску та тривалості процесу на властивості регенованої моторної оливи. Запропоновано використовувати термоокиснювальну регенерацію олив у поєднанні з відомими сорбційними або гідрогенізаційними методами.*

**Ключові слова:** відпрацьована олива, термоокиснювальна регенерація, окиснення, кислотне число, число омилення, естерне число.

*Показана возможность регенерации отработанного минерального моторного масла термоокислительным методом. Изучено влияние температуры, давления и продолжительности процесса на свойства регенерированного моторного масла. Предложено использовать термоокислительную регенерацию масел в комплексе с известными сорбционными или гидрогенизационными методами.*

**Ключевые слова:** отработанное масло, термоокислительная регенерация, окисление, кислотное число, число омыления, эфирное число.

*It is shown that spent mineral motor oil can be regenerated using the thermal-oxidative method. The effect of temperature, pressure and process duration on the properties of regenerated motor oil was studied. It is proposed to use the thermal-oxidative regeneration of oils in combination with known sorption or hydrogenation methods.*

**Key words:** spent oil, thermal-oxidative regeneration, oxidation, acid number, saponification number, ester number.

**В**ідпрацьовані нафтові оливи є одними з найбільш поширених техногенних відходів, що негативно впливають на всі об'єкти навколишнього середовища – атмосферу, гідросферу та літосферу [1]. Забруднення гідросфери відпрацьованими нафтовими оливами (ВНО) становить 20 % загального техногенного забруднення або 60 % забруднення нафтопродуктами. Тому проблема утилізації ВНО у наш час є надзвичайно актуальною [2]. Відомо, що за рік на території країн колишнього СРСР накопичується близько 1,7 млн т ВНО, однак переробляється всього 0,25 млн т, тобто 15 % [3]. Перероблення ВНО спільно з нафтою на НПЗ не здійснюють саме через наявність у них присадок, які негативно впливають на роботу технологічних установок із переробки нафти.

Відпрацьовані оливи містять близько 2–4 % твердих домішок та води, а також до 10 % світлих фракцій [3, 4]. Для регенерації ВНО застосовують різноманітні фізичні, фізико-хімічні і хімічні процеси, які полягають у видаленні з них продуктів старіння та забруднень і відновленні техніко-експлуатаційних властивостей. До таких процесів належать: термічні (піроліз, газифікація, спалювання), кислотне та лужне очищення, гідрогенізаційні процеси, коагуляція, адсорбційне, селективне, іонно-обмінне та біологічне очищення тощо [5–10]. Однак використання таких процесів пов'язане із застосуванням достатньо складного обладнання та великими енергетичними

та капітальними затратами. Тому актуальною проблемою є розроблення нових методів регенерації ВНО, які б характеризувалися високим виходом регенованої оливи та здатністю їх налагодження на вітчизняних НПЗ без значної модернізації існуючого устаткування [11–12]. Одним із таких процесів є оксидативне очищення. Цей метод розроблений для очищення гасових [13] та дизельних фракцій [14] від сірчистих сполук і смол. Саме тому метою роботи було встановлення принципової можливості використання цього методу для регенерації відпрацьованих олив.

Як вихідну речовину для досліджень використано відпрацьовану мінеральну моторну оливу з такими характеристиками: кінематична в'язкість  $v_{50}=21,38$  мм<sup>2</sup>/с,  $v_{100}=5,38$  мм<sup>2</sup>/с; індекс в'язкості (ІВ) 122; кислотне число (КЧ) 6,98 мг КОН/г; число омилення (ЧО) 116,24 мг КОН/г; естерне число (ЕЧ) 109,26 мг КОН/г [15]. Визначення кінематичної в'язкості за 50 та 100° С, КЧ, ЧО й ЕЧ здійснювали за стандартизованими методиками [15]. Схему лабораторної установки термоокиснювальної регенерації, створеної на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка», показано на рис. 1. Установка складається з реакторного блока, системи стиснення і очищення повітря, охолодження і вловлювання газоподібних продуктів реакції і приладів для регулювання та вимірювання температури, тиску і витрати окисника.

Таблиця 1

## Вплив температури термоокиснювальної регенерації на властивості регенованої мінеральної моторної оливи

Температура процесу, °С	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	КЧ, мг КОН/г	ЧО, мг КОН/г	ЕЧ, мг КОН/г
	v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
140	21,38	5,38	122	6,98	116,24	109,26
160	21,09	5,54	115	2,68	90,64	87,96
180	20,98	5,45	114	1,97	60,55	58,58
200	20,78	5,24	112	1,41	39,95	38,54

Примітка: тривалість процесу – 2 год; тиск – 2,0 МПа

Тривалість експлуатації моторної оливи в двигуні внутрішнього згоряння (ДВЗ) становить у середньому від кількох місяців до року залежно від умов експлуатації автомобіля. Упродовж цього терміну відбувається постійне перетворення вуглеводневих компонентів оливи у продукти окиснення: кислоти, оксикислоти, смоли. Тому тривалість є одним із визначальних факторів процесу термоокиснювальної регенерації відпрацьованих оливи. Установлено (табл. 2), що зі збільшенням тривалості процесу спостерігається зменшення кінематичної в'язкості, кислотного, естерного чисел і числа омилення, пов'язане з перетворенням продуктів старіння моторної оливи в продукти ущільнення та відділення останніх вакуумною перегонкою. Вуглеводневі компоненти при цьому практично не перетворюються (має місце індукційний період) [17]. Тривалість індукційного періоду залежить від умов проведення процесу термоокиснювальної регенерації. Важливою умовою є дотримання тривалості регенерації меншої, ніж індукційний період, оскільки після закінчення цього періоду починають окиснюватися вуглеводневі компоненти оливи.

Таблиця 2

## Вплив тривалості термоокиснювальної регенерації на властивості регенованої мінеральної моторної оливи

Тривалість процесу, год	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	КЧ, мг КОН/г	ЧО, мг КОН/г	ЕЧ, мг КОН/г
	v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
0	21,38	5,38	122	6,98	116,24	109,26
1,5	21,01	5,34	113	3,95	73,57	69,62
2,0	20,78	5,24	112	2,60	51,68	49,08
3,0	20,68	5,12	110	2,21	35,42	33,97

Примітка: температура процесу – 200 °С; тиск – 2,0 МПа

Відомо, що тиск має значний вплив на процес оксидативного очищення дизельної фракції [18]. Тиск процесу термоокиснювальної регенерації відпрацьованих оливи, очевидно, буде також впливати на глибину цього процесу, оскільки збільшення тиску сприятиме кращому контакту окисника з відпрацьованою оливою та безпосередньо інтенсифікуватиме процес регенерації.

Установлено (табл. 3), що збільшення тиску позитивно впливає на процес регенерації оливи, що свідчить про зниження естерного й кислотного чисел та числа омилення. Водночас у ході вилучення регенованої оливи з реакційної суміші вакуумною перегонкою спостеріга

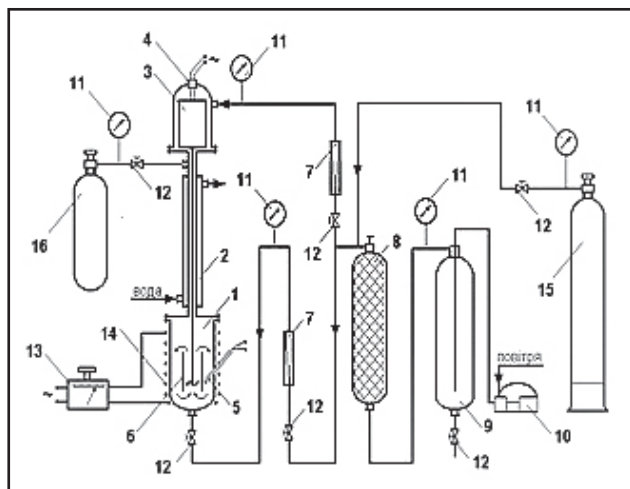


Рис. 1. Схема лабораторної установки: 1 - реактор, 2 - холодильник, 3 - електродвигун, 4 - ущільнення, 5 - термопара, 6 - труба, 7 - ротаметр, 8 - ресивер, 9 - ресивер, 10 - компресор, 11 - манометр, 12 - вентиль, 13 - ЛАТР, 14 - електронагрівач, 15 - балон з азотом, 16 - балон для збору газів, 17 - реометр

У ході використання оливи в них накопичуються кисневмісні продукти окиснення (органічні кислоти, оксикислоти, альдегіди, кетони, смоли тощо), здатні до подальшого окиснення та ущільнення. Схему перетворень компонентів оливи в процесі окиснення показано на рис. 2 [16].

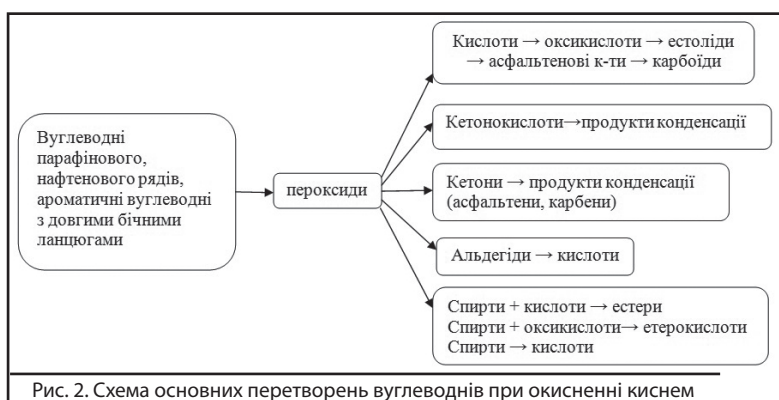


Рис. 2. Схема основних перетворень вуглеводнів при окисненні киснем

Ідея процесу термоокиснювальної регенерації полягає в доокисненні цих продуктів у жорстких умовах до утворення асфальтово-смолистих речовин і відділення їх вакуумною перегонкою. Унаслідок цього передбачається зменшення вмісту у відпрацьованих оливах первинних продуктів окиснення та відновлення їхніх експлуатаційних показників.

Для встановлення оптимальних умов процесу термоокиснювальної регенерації відпрацьованої мінеральної моторної оливи вивчали вплив температури, тривалості окиснення, тиску та присутності води на в'язкість і функційні числа оливи. Установлено (табл. 1), що з підвищенням температури процесу спостерігається зменшення в'язкості, кислотного, естерного чисел, а також числа омилення регенованої оливи. Збільшення температури термоокиснювальної регенерації інтенсифікує процес ущільнення первинних продуктів окиснення. Мінімального значення КЧ (1,41 мг КОН/г) досягнуто при температурі 200 °С. За вищих температур процесу спостерігається зниження виходу регенованої оливи.

Таблиця 3

### Вплив тиску термоокиснювальної регенерації на властивості регенованої мінеральної моторної оливи

Тривалість, год	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	КЧ, мг КОН/г	ЧО, мг КОН/г	ЕЧ, мг КОН/г
	v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>				
Тиск процесу 1,0 МПа						
0	21,38	5,38	122	6,98	116,24	109,26
1,5	21,00	5,35	113	3,95	73,57	69,62
2,0	20,78	5,24	112	2,60	51,68	49,08
3,0	20,68	5,12	110	2,21	35,42	33,97
Тиск процесу 2,0 МПа						
1,5	18,14	4,96	121	2,02	69,13	67,11
2,0	17,48	4,65	98	1,40	39,95	38,54
3,0	17,26	4,55	96	1,32	34,57	33,25

Примітка: температура процесу – 200 °С; тривалість процесу – 3 год

ється збільшення кількості кубового залишку, що також підтверджує цей факт. Крім цього, підвищення тиску процесу термоокиснювальної регенерації відпрацьованих олив дає змогу отримати задовільні ха-

### Список використаних джерел

- Чайка О.Г.** Екотехнологія утилізації відпрацьованих олив: дис. канд. техн. наук: 21.06.01 / О.Г.Чайка. – Львів: Нац. ун-т «Львівська політехніка», 2007. – 137 с.
- Мітков Б.В.** Регенерація відпрацьованих олив з метою їх повторного використання / Б.В.Мітков, В.М.Болтянський, В.Б.Мітков, О.В. Михайлов // Праці ТДАТУ. – Вип. 11, Т. 6. – С. 159–165.
- Андрієшин М.П.** Газ природний, палива та оливи: монографія / М.П. Андрієшин, Я.С. Марчук, С.В. Бойченко, Л.А. Рябоконт. – Одеса: Астропринт, 2010. – 232 с.
- Дригулич П.Г.** Перспективи вдосконалення законодавства у сфері поводження з відходами у нафтогазовому комплексі України / П.Г. Дригулич, А.В. Пукіш, М.П. Шпек // Нафт. і газова пром-сть. – 2012. – № 3. – С. 55–58.
- Шашкин П.И.** Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, В.И. Брайт. – М.: Химия, 1970. – 307 с.
- Станьковский Л.В.** Коагуляция отработанных смазочных масел как способ их подготовки к вакуумной перегонке / Л.В. Станьковский, А.А. Молоканов, Р.О. Чердиченко, В.А. Дорогочинская // Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 9. – С. 30–35.
- Степаненко Н.В.** Регенерація моторних олив природними сорбентами / Н.В. Степаненко, Л.Л. Гурець // Сучасні технології в промисловому виробництві: Мат. II Всеукр. міжвуз. наук.-техн. конф. – Суми: СумДУ, 2012. – Ч. 2. – С. 85.
- Бутовский М.Э.** Пути утилизации отработанных моторных масел / М.Э. Бутовский // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 1. – С. 53–57.
- Школьников В.М.** Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов / В.М. Школьников, А.А. Гордукалов, В.И. Юзefович, М.Р. Петросова // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 1. – С. 36–40.

рактеристики регенованої оливи за короткий проміжок часу.

### Висновок

Проаналізувавши експериментальні дані, рекомендуємо проводити процес термоокиснювальної регенерації відпрацьованих олив протягом 3 год при температурі 200 °С, тиску 2,0 МПа. Регенована олива, отримана за таких умов, характеризується кислотним числом 1,32 мг КОН/г; числом омилення 34,57 мг КОН/г; естерним числом 33,25 мг КОН/г. Ці значення є дещо вищими, ніж існуючі вимоги до товарних моторних олив, але зниження функційних чисел відпрацьованих олив у 3,2–5,3 раза переконає нас у практичній доцільності використання цього методу регенерації в промислових масштабах.

Недоліком запропонованого методу регенерації олив є те, що його не можна використовувати як самостійний метод, доцільним є застосування як однієї зі стадій багатоступеневого процесу регенерації в поєднанні з відомими сорбційними або гідрогенізаційними методами.

- Isah, A.G.** Regeneration of Used Engine Oil / Isah, A.G., Abdulkadir, M., Onifade, K.R., Musa, U., Garba, M.U., Bawa, A.A and Sani, Y. / Proceedings of the world Congress on Engineering. – 2013. – Vol. 1. – P. 565–568.
- Безовська М.С.** Розробка загальної схеми регенерації відпрацьованих олив залізниць / М.С. Безовська, Ю.В. Зеленько, Л.О. Яришкіна, Л.В. Шевченко // Вісник ХНТУ. – 2011. – № 1 (40). – С. 32–36.
- Чайка О.Г.** Апроксимаційні залежності процесу регенерації відпрацьованої моторної оливи / О.Г. Чайка, І.М. Петрушка, Ю.О. Малик, Ю.А. Чайка / Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2012. – № 726. – С. 265–269.
- Панів П. М.** Оксидативна некаталітична очистка прямогонних газових фракцій: дис. канд. техн. наук: 05.17.07. / П.М. Панів. – Львів, Нац. ун-т «Львів. політехніка». – 2002. – 136 с.
- Pysh'yev S.** Oxidative Processing of Light Oil Fractions. A Review / Serhiy Pysh'yev, Olexander Lazorko, Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3. – № 1. – P. 1–5.
- Рыбак Б.М.** Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 347 с.
- Черножуков Н.И.** Окисляемость минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 385 с.
- Эммануэль Н.М.** Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эммануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – С. 291.
- Лазорко О.І.** Розроблення основ технології оксидативного знесірчування дизельних фракцій: дис... канд. техн. наук : 05.17.07. / О.І. Лазорко. – Л.: Нац. ун-т «Львів. політехніка», 2010. – 204 с.