

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ПРОКОП РОМАН ІВАНОВИЧ

УДК 665.6; 665.664 (043.5)

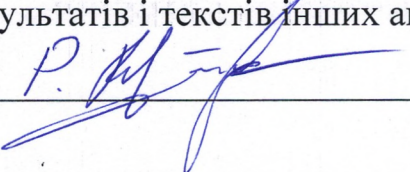
ДИСЕРТАЦІЯ
РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ
МОТОРНИХ ОЛИВ

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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


_____/Р.І. Прокоп/

Науковий керівник: Гринишин Олег Богданович, д.т.н., професор

ЛЬВІВ - 2023

АНОТАЦІЯ

Прокоп Р.І. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2023.

Дана дисертаційна робота присвячена актуальній технолого-екологічній проблемі – регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив (ВНСМО), одержаних після їх експлуатації в бензинових та дизельних двигунах внутрішнього згоряння. Внаслідок проведених процесів регенерації ВНСМО було отримано очищені напівсинтетичні моторні оливи, які можуть слугувати компонентами до базових олив, або ж можуть бути використані у виробництві товарних моторних олив. На сьогодні регенерація відпрацьованих олив, зокрема моторних, є надзвичайно актуальною для нашої держави. Це пов'язано з тим, що значна більшість товарних олив імпортується в Україну з-за кордону та після її експлуатації утилізується вкрай нераціонально.

Мета даної дисертаційної роботи полягала у розробленні основ технології регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив, що дозволить повернути їх у вторинне використання для виробництва товарних олив. У роботі було виконано наступні поставлені завдання:

- досліджено основні закономірності зміни експлуатаційних властивостей та хімічного складу напівсинтетичних моторних олив (НСМО) в результаті їх експлуатації у бензиновому та дизельному ДВЗ;
- встановлено основні закономірності процесу вакуумної перегонки на експлуатаційні властивості очищених напівсинтетичних олив;
- встановлено можливість використання кристалічного карбаміду для очищення ВНСМО від кисневмісних продуктів окиснення оливних вуглеводнів;
- встановлено можливість, оптимальні параметри процесу термоокисної регенерації ВММО та здійснено аналіз отриманих продуктів регенерації;

- запропоновано комплексний метод регенерації ВНСМО;
- здійснено необхідні випробування з метою підтвердження достовірності отриманих результатів проведених наукових досліджень.

У першому розділі дисертаційної роботи було розглянуто загальні відомості про накопичення та використання відпрацьованих олив. Наведено аналітичну інформацію щодо кількості утворених відпрацьованих олив в Україні та світі, описано різноманітні сучасні шляхи їх утилізації. Відпрацьовані оливи відносяться до надзвичайно токсичних продуктів з вкрай низьким ступенем їх біорозкладу у довкілля, кількість яких у світі постійно щорічно зростає. Доведено, що найбільш ефективним методом їх утилізації є саме регенерація. Як відомо, правильно обраний метод регенерації відпрацьованих олив забезпечує досить високий вихід регенерованих олив, вартість яких на 45-80 % дешевша за вартість товарних олив. В огляді літератури подано узагальнену класифікацію сучасних методів регенерації відпрацьованих олив. Здійснено аналіз різноманітних сучасних технологій регенерації відпрацьованих олив. Було встановлено, що значна більшість з відомих на сьогоднішні технологій регенерації не може бути використана як самостійний процес, що вимагає залучення додаткових проміжних стадій очищення регенерованих олив для покращення значень їх експлуатаційних властивостей. Однак, як було неодноразово доведено, поєднання декількох технологій регенерації відпрацьованих олив в єдиний комплексний процес забезпечує високий вихід якісних регенерованих олив з незначним виходом побічних продуктів процесу.

У другому розділі дисертаційної роботи подано загальну характеристику нових та відпрацьованих олив, допоміжних речовин й реагентів, які були використані у проведених наукових дослідженнях. Подано опис методик проведення аналізів та експериментів нових й відпрацьованих напівсинтетичних олив, а також отриманих продуктів їх регенерації.

У третьому розділі даної дисертаційної роботи було вивчено закономірності процесів старіння НСМО в наслідок їх експлуатації у бензиновому та дизельному ДВЗ. Проведеними дослідженнями було

встановлено зміну значень експлуатаційних властивостей як нових, так і відпрацьованих напівсинтетичних олив до та після експлуатації їх у ДВЗ. Методом диференційно-термічного аналізу ВНСМО визначено їх термічну стійкість. Проведеними рентгенофлуоресцентним та ІЧ-спектральним методами аналізу було встановлено та доведено зміну неорганічної та органічної частин ВНСМО. На основі отриманих результатів проведених наукових досліджень було запропоновано механізм перетворень компонентів моторних олив внаслідок їх експлуатації в ДВЗ. Отримані результати наукових досліджень підтверджують інформацію про зміну якісного та кількісного складу ВНСМО, що було використано для підбору оптимальної технології їх регенерації.

У четвертому розділі дисертаційної роботи була встановлена можливість залучення процесу вакуумної перегонки для очищення ВНСМО. Отримана, таким чином, оливна фракція НСМО відзначалась незначним зростанням значення індекса в'язкості, зниженням значень кислотного числа, вмісту механічних домішок, коксивності, відсутності вмісту води й асфальто-смолистих речовин. Рентгенофлуоресцентним аналізом встановлено зниження вмісту неорганічних елементів в оливній фракції НСМО після її вакуумної перегонки. ІЧ-спектральним аналізом підтверджено зниження кількості кислотних та кисневмісних сполук в отриманій оливній фракції очищеної НСМО. Однак, отримана оливна фракція НСМО вимагає залучення додаткових методів доочищення для повного видалення кисневмісних продуктів старіння ВНСМО. Запропонований метод вакуумної перегонки ВНСМО не може бути використаний як окремий процес.

Запропоновано метод очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом. Для успішного здійснення запропонованого процесу було встановлено оптимальні умови даного процесу. Використання кристалічного карбаміду забезпечує видалення з ВНСМО кисневмісні продукти старіння, зменшити вміст механічних домішок та незначно покращити значення в'язкісно-температурних властивостей. Отримані результати проведених досліджень були підтверджені рентгенофлуоресцентним

та ІЧ-спектральним методами аналізів. Запропонований метод використання кристалічного карбаміду не забезпечив повного відновлення експлуатаційних властивостей регенованих напівсинтетичних олив. Однак, цей спосіб може слугувати окремою стадією комбінованого процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

Запропоновано можливість використання методу термоокиснення для регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. Проведеними дослідженнями було вивчено вплив чинників процесу на експлуатаційні властивості очищених НСМО та встановлено оптимальні умови здійснення даного процесу.

Використання запропонованого методу термоокисної регенерації відпрацьованих олив дозволило отримати регеновану напівсинтетичну оливу, яка за значенням своїми експлуатаційних властивостей наближається до товарних олив. Доведено, що застосування даного методу забезпечує покращення в'язкісно-температурних властивостей, зниження кислотного числа, вмісту води та механічних домішок, зольності та коксивності регенованих олив. Рентгенофлуоресцентним та ІЧ-спектральним методами аналізу встановлено зміну складу неорганічної та органічної частин регенованих олив. Доведено, що даний запропонований метод регенерації відпрацьованих олив не може використовуватись як самостійний процес, а лише як проміжна стадія комбінованого процесу регенерації відпрацьованих олив.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи запропоновано основи технології регенерації ВНСМО. У даному розділі розроблено та запропоновано поточну схему комплексного методу регенерації ВНСМО, який включає послідовне здійснення термоокисної регенерації, вакуумної перегонки та доочищення кристалічним карбамідом. Для запропонованої поточної схеми комплексного методу регенерації ВНСМО розроблено технологічну карту процесу; розраховано матеріальний баланс процесу, а також собівартість отриманої регенованої оливи. Запропонованою технологією комплексної регенерації ВНСМО було здійснено регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних

олив Castrol 10W-40 і Elf Evolution 700 STI та підтверджено ефективність запропонованої технології.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» для підготовки студентів наукового напрямку 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних та лабораторних заняттях з дисципліни «Регенерація та утилізація відпрацьованих нафтопродуктів», що підтверджено актом впровадження.

Ключові слова: моторні оливи, відпрацьовані напівсинтетичні оливи, регенерація відпрацьованих олив, старіння олив, рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ-спектральний аналіз, регенована олива, термічна стійкість, карбамід, вакуумне розділення, термоокисна регенерація.

ANNOTATION

Prokop R.I. Regeneration of exhausted semi-synthetic motor oils. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 - chemical technologies and engineering. - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

This dissertation work is devoted to an actual technological and ecological problem - the regeneration of used semi-synthetic motor oils (USMO), obtained after their operation in gasoline and diesel internal combustion engines. Purified semi-synthetic motor oils were obtained as a result of the regeneration processes of USMO, which can serve as components for base oils, or can be used in the production of commercial motor oils. Today, the regeneration of used oils, in particular motor oils, is extremely relevant for our country. This is due to the fact that the vast majority of commercial oils are imported into Ukraine from abroad and are disposed of in an extremely irrational manner after their use.

The purpose of this dissertation work was to develop the basics of the regeneration technology of used semi-synthetic motor oils, which will allow them to be returned to secondary use for the production of commercial oils. The following tasks were performed in the work:

- the main regularities of changes in the operational properties and chemical composition of semi-synthetic motor oils as a result of their use in gasoline and diesel engines were investigated;
- the main regularities of the process of vacuum distillation for the operational properties of refined semi-synthetic oils have been established;
- the possibility of using crystalline carbamide for the purification of used USMO from oxygen-containing oxidation products of oil hydrocarbons has been established;
- the possibility and optimal parameters of the thermo-oxidative regeneration process of USMO were established and the analysis of the obtained regeneration products was carried out;

- a complex method of regeneration of USMO is proposed;
- the necessary tests were carried out to confirm the reliability of the results of the conducted scientific research.

In the first chapter of the dissertation, general information about the accumulation and use of used oils was considered. Analytical information on the amount of used oils generated in Ukraine and the world is given, and various modern ways of their disposal are described. Waste oils are extremely toxic products with an extremely low degree of biodegradation in the environment, the number of which is constantly increasing in the world every year. It has been proven that the most effective method of their disposal is regeneration. As you know, the correctly chosen method of regeneration of used oils ensures a fairly high yield of regenerated oils, the cost of which is 45-80% cheaper than the cost of commercial oils. The literature review presents a generalized classification of modern methods of regeneration of used oils. An analysis of various modern technologies for the regeneration of used oils was carried out. It was established that a significant majority of regeneration technologies known today cannot be used as an independent process, which requires the involvement of additional intermediate stages of purification of regenerated oils to improve the values of their operational properties. However, as it has been repeatedly proven, the combination of several waste oil regeneration technologies into a single complex process ensures a high yield of high-quality regenerated oils with a negligible yield of by-products of the process.

The second chapter of the dissertation provides a general description of new and used oils, auxiliary substances, and reagents that were used in the conducted scientific research. A description of the methods of conducting analyses and experiments of new and used semi-synthetic oils, as well as the obtained products of their regeneration, is provided.

In the third chapter of this dissertation, the regularities of the aging processes of semi-synthetic motor oil as a result of their use in gasoline and diesel internal combustion engines were studied. The conducted studies established the change in the values of the operational properties of both new and used semi-synthetic oils before

and after their use in internal combustion engines. Their thermal stability was determined by the method of differential thermal analysis of USMO. X-ray fluorescence and IR spectral methods of analysis were used to establish and prove the change in the inorganic and organic parts of USMO. On the basis of the obtained results of the conducted scientific studies, a mechanism for the transformation of motor oil components as a result of their use in internal combustion engines was proposed. The obtained results of scientific research confirm the information about the change in the qualitative and quantitative composition of USMO, which was used to select the optimal technology for their regeneration.

In the fourth chapter of the dissertation, the possibility of involving the process of vacuum distillation for the purification of USMO was established. The oil fraction of USMO obtained in this way was characterized by a slight increase in the value of the viscosity index, a decrease in the values of the acid number, the content of mechanical impurities, coxivity, the absence of water content and asphalt-resinous substances. X-ray fluorescence analysis established a decrease in the content of inorganic elements in the oil fraction of USMO after its vacuum distillation. IR spectral analysis confirmed the decrease in the number of acidic and oxygen-containing compounds in the obtained oil fraction of purified USMO. However, the obtained oil fraction of USMO requires the involvement of additional purification methods for the complete removal of oxygen-containing aging products of USMO. The proposed method of vacuum distillation of USMO cannot be used as a separate process.

A method of cleaning USMO with crystalline urea is proposed. For the successful implementation of the proposed process, the optimal conditions of this process were established. The use of crystalline urea ensures the removal of oxygen-containing aging products from USMO, reduces the content of mechanical impurities, and slightly improves the value of viscosity-temperature properties. The obtained results of the research were confirmed by X-ray fluorescence and IR spectral analysis methods. The proposed method of using crystalline urea did not ensure full restoration of the operational properties of regenerated semi-synthetic oils. However, this method

can serve as a separate stage of the combined process of regeneration of spent semi-synthetic motor oils.

The possibility of using the thermal oxidation method for the regeneration of USMO is proposed. The conducted studies studied the influence of process factors on the operational properties of purified USMO and established the optimal conditions for the implementation of this process.

The use of the proposed method of thermo-oxidative regeneration of used oils made it possible to obtain regenerated semi-synthetic oil, which in terms of its operational properties is close to commercial oils. It has been proven that the application of this method provides an improvement in the viscosity-temperature properties, a decrease in the acid number, the content of water and mechanical impurities, ash content, and coxivity of regenerated oils. X-ray fluorescence and IR spectral methods of analysis determined the change in the composition of the inorganic and organic parts of the regenerated oils. It is proved that this proposed method of regeneration of used oils cannot be used as an independent process, but only as an intermediate stage of the combined process of regeneration of used oils.

In the fifth chapter of the dissertation, the basics of the regeneration technology of USMO are proposed. In this section, the current scheme of the complex method of regeneration of USMO is developed and proposed, which includes the sequential implementation of thermo-oxidative regeneration, vacuum distillation, and purification with crystalline urea. A technological process map has been developed for the proposed current scheme of the integrated method of regeneration of USMO, the material balance of the process was calculated, as well as the cost price of the obtained regenerated oil. The proposed technology of complex regeneration of USMO was used to regenerate used semi-synthetic motor oils Castrol 10W-40 and Elf Evolution 700 STI, and the effectiveness of the proposed technology was confirmed.

The results of the conducted research were implemented in the educational process at the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing of the National University "Lviv Polytechnic" for the training of students of the scientific direction 161 "Chemical Technologies and Engineering" in theoretical and laboratory

classes in the discipline "Regeneration and utilization of spent petroleum products", which was confirmed act of implementation.

Keywords: motor oils, used semi-synthetic oils, regeneration of used oils, aging of oils, X-ray fluorescence analysis, IR spectral analysis, regenerated oil, thermal stability, urea, vacuum separation, thermo-oxidative regeneration.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних науко метричних базах даних (Scopus та Web of Science)

1. Study on the Properties of Semi-Synthetic Motor Oil Castrol 10W-40 after Use in a Diesel Engine / Chervinsky T., Grynysyn O., **Prokop R.**, Shapoval P., Korchak B. // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – Vol.15, № 3. – P. 432–437. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача: визначення зміни експлуатаційних властивостей відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після її використання у дизельному ДВЗ.*
2. Study on the Purification Process of Used Motor Oils in the Presence of Crystalline Urea / Taras Chervinsky, Oleg Grynysyn, **Roman Prokop**, Bohdan Korchak // Chemistry & Chemical Technology. – 2023. – Vol.17, № 2. – P. 460–468. (*Scopus та Web of Science*). *Особистий внесок здобувача: проведення наукових досліджень стосовно очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів кристалічним карбамідом. Визначення впливу кількості кристалічного карбаміду на експлуатаційні властивості очищеної напівсинтетичної моторної оливи.*

Статті у наукових фахових виданнях України

3. Вивчення зміни експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після використання у бензиновому двигуні легкових автомобілів / **Р.І. Прокоп**, О.Б. Гринишин, Т.І. Червінський // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2022. – Vol. 5, No. 2. – С. 79-87. *Особистий внесок здобувача: визначення зміни експлуатаційних властивостей відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після її використання у дизельному ДВЗ.*
4. Використання карбаміду для очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів / Т.І. Червінський, **Р.І. Прокоп**, О.Б. Гринишин // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: «Хімія, хімічна технологія та екологія». – 2023. – № 1. – с. 42-48. *Особистий внесок здобувача: проведення наукових досліджень стосовно очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів кристалічним карбамідом. Визначення впливу температури процесу на експлуатаційні властивості очищеної напівсинтетичної моторної оливи.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

5. Застосування тіокарбаміду для регенерації відпрацьованих нафтових олиव / Червінський Т., Корчак Б., **Прокоп Р.** // Матеріали II Міжнародного наукового симпозиуму «Сталий розвиток – стан та перспективи» (SDEV'2020), 12-15 лютого 2020 р., Львів-Славське, Україна, С. 469-472. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

6. Дослідження змін в експлуатаційних властивостях напівсинтетичної моторної оливи підчас її використання у дизельному двигуні вантажних автомобілів / **Прокоп Р.**, Гринишин О., Червінський Т. // Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні виклики і актуальні проблеми науки, освіти і виробництва». – 2021 р., М. Харків. – С. 764-767. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

7. Вивчення відмінностей термічної стійкості мінеральних та напівсинтетичних моторних олив / Червінський Т.І., **Прокоп Р.І.**, Нікітіна Н.В. // Тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин». – 16-17 квітня 2020 р., м. Харків. – С. 79-80. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

8. Вплив зміни експлуатаційних властивостей напівсинтетичних моторних олив підчас їх використання на стан дизельних двз комерційного класу застосування / **Прокоп Р.**, Гринишин О., Червінський Т. // Матеріали X Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – 18-23 травня 2020 р., м. Львів. – С. 98-99.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.

9. Changes in the properties of semi-synthetic motor oil Castrol 10W-40 during its use in the diesel engine of commercial vehicles / **Prokop R.**, Hrynyshyn O., Chervinskyu T. // 3rd International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering». –Ukraine, Lviv, June 21-24th, 2021. – ISSN: 2664-1275. – P. 94–97.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.

10. Дослідження термічної стійкості напівсинтетичних моторних олив для дизельних двигунів автомобілів регулярних перевезень / **Прокоп Р.І.**, Романюк Т.О., Червінський Т.І. // X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-

конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей. – 23-24 листопада. – У 6-и томах. – Т. II. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2021. – 170 с. – С. 131-132. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

11. Вивчення процесу старіння напівсинтетичної моторної оливи під час її використання у дизельному двигуні автомобіля комерційного класу. / **Прокоп Р.І.**, Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції, 2021 р., м. Харків. – С. 72-73. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

12. Дослідження процесів зміни експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI для бензинових двигунів після використання у легковому автомобілі / **Прокоп Р.І.**, Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей V міжнародної науково-технічної конференції, 14–15 квітня 2022 року: [Електронний ресурс] / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХП», Видавництво «Крок», 2022. – 110 с. – С. 78–80. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

13. Вивчення зміни експлуатаційних властивостей напівсинтетичних моторних олив під час їх використання в бензинових ДВЗ. / **Прокоп Р.**, Гринишин О., Червінський Т., Пришляк А. // Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 16–20 травня 2022 р. – С. 84. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

14. Вивчення термічної стійкості напівсинтетичних моторних олив для бензинових двигунів / **Прокоп Р.**, Гринишин О., Червінський Т., Кочубей В. // Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 16–20 травня 2022 р. – С. 85–86. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

15. Нові методи регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив / **Роман Прокоп**, Олег Гринишин, Тарас Червінський // IX Міжнародна науково-

технічна конференція «Теорія & практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Збірник тез доповідей. – Київ, 03-07 липня 2023 р. – С. 108. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

16. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом / **Прокоп Р.І.**, Гринишин О.Б., Червінський Т.І. // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин». Збірник тез доповідей. – Харків, 11-12 квітня 2023 р. – С. 98-100. *Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і обробка результатів.*

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ОПИС СУЧАСНИХ МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	27
1.1. Стан виробництва, накопичення та використання відпрацьованих моторних олив. Огляд сучасного стану регенерації відпрацьованих моторних олив в Україні та світі.....	27
1.2. Деякі закономірності процесів старіння відпрацьованих моторних олив.....	42
1.3. Сучасні методи регенерації відпрацьованих олив.....	45
1.4. Сучасні фізичні методи регенерації відпрацьованих моторних олив	47
1.5. Опис хімічних методів регенерації відпрацьованих моторних олив	53
1.6. Опис фізико-хімічних методів регенерації відпрацьованих моторних олив.....	58
1.7. Опис комбінованих методів регенерації відпрацьованих моторних олив.....	63
1.8. Формулювання задачі досліджень.....	65
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИХ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ.....	67
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	67
2.2. Методики проведення аналізів	68
2.2.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей напівсинтетичних моторних олив.....	69
2.2.2. Методика проведення диференційно-термічного аналізу.....	69
2.2.3. Методика проведення рентгенофлуоресцентного аналізу.....	69
2.2.4. Методика проведення ІЧ-спектрального аналізу напівсинтетичних олив.....	70

2.3. Методики експериментів.....	70
2.3.1. Вакуумна перегонка відпрацьованих напівсинтетичних олив.....	70
2.3.2. Очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом.....	70
2.3.3. Термоокисна регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.....	71
РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ДВИГУНАХ АВТОМОБІЛЬНОГО ТРАНСПОРТУ.....	75
3.1. Вивчення зміни хімічного складу і експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після використання в дизельному двигуні.....	76
3.1.1. Вивчення зміни фізико-хімічних показників напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після використання в ДВЗ.....	77
3.1.2. Вивчення термічної стійкості напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після використання в дизельному ДВЗ.....	79
3.1.3. Вивчення вмісту неорганічних компонентів у напівсинтетичній моторній оливі Castrol 10W-40 після використання в дизельному ДВЗ...	84
3.1.4. ІЧ-спектральний аналіз напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40	87
3.2. Вивчення зміни хімічного складу і експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після використання в бензиновому двигуні.....	90
3.2.1. Вивчення зміни фізико-хімічних показників напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після використання в ДВЗ.....	90
3.2.2. Вивчення термічної стійкості напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після її використання у бензиновому ДВЗ.....	92

3.2.3. Вивчення вмісту неорганічних компонентів у напівсинтетичній моторній оливі ELF Evolution 700 STI після використання в бензиновому ДВЗ.....	97
3.2.4. ІЧ-спектральний аналіз напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI.....	100
3.3. Передбачуваний механізм перетворень напівсинтетичних моторних олив після їх використання у ДВЗ.....	102
3.4. Висновки до розділу.....	106
РОЗДІЛ 4. ВИБІР ОСНОВНИХ МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ.....	108
4.1. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив вакуумною перегонкою.....	109
4.1.1. Вивчення основних експлуатаційних властивостей оливних фракцій вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.....	110
4.1.2. Вивчення неорганічної частини в отриманих продуктах вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.....	112
4.1.3. ІЧ-спектральний аналіз оливних фракцій вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.....	114
4.2. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом.....	118
4.2.1. Встановлення оптимальних умов процесу регенерації ВНСМО кристалічним карбамідом.....	120
4.2.2. Вивчення неорганічної частини очищених кристалічним карбамідом напівсинтетичних моторних олив Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.....	124
4.2.3. ІЧ-спектральний аналіз очищених кристалічним карбамідом напівсинтетичних моторних олив Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI..	125

4.3. Регенерація ВНСМО Castrol 10W-40 та ElfEvolution 700 STI методом термоокиснення.....	129
4.3.1. Встановлення оптимальних чинників процесу термоокисної регенерації ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.....	131
4.3.2. Аналіз продуктів вакуумної перегонки регенованих термоокисним методом напівсинтетичних моторних олив Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.....	135
4.3.3. Визначення зміни неорганічної частини продуктів вакуумної перегонки регенованих термоокисним методом напівсинтетичних моторних олив Castrol 10W-40 та ElfEvolution 700 STI.....	137
4.3.4. ІЧ-спектральний аналіз відпрацьованих та регенованих методом термоокисної регенерації ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI	139
4.4. Висновки до розділу.....	140
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ.....	142
5.1. Обґрунтування та опис принципової схеми комплексного методу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.....	142
5.2. Застосування комплексного методу для регенерації ВНСМО ELF Evolution 700 STI та Castrol 10W-40.....	145
5.3. Технологічні параметри комплексного процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.....	148
5.4. Доцільність регенерації ВНСМО в сучасних ринкових умовах та вимогах до екологічних стандартів.....	150
5.5. Висновки до розділу.....	154
ВИСНОВКИ.....	156
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	158
ДОДАТКИ.....	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АСР – асфальто-смолисті речовини

ВНСМО – відпрацьована напівсинтетична моторна олива;

ВМО – відпрацьована моторна олива;

ВО – відпрацьована олива;

ДВЗ – двигун внутрішнього згорання;

ІВ – індекс в'язкості;

КПВ – канцерогенні поліциклічні вуглеводні;

КЧ – кислотне число;

НСМО – напівсинтетична моторна олива

ПАР – поверхнево-активна речовина;

ПАО – поліальфаолефіни.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Відомо, що у світі щорічно населенням планети споживається надзвичайно велика кількість нафтопродуктів. Їх умовно поділяють на невідновлювані: бензин, дизельне, авіаційне, реактивне, котельне палива, флотський мазут та відновлювані: відпрацьовані мастильно-охолоджувальні матеріали нафтового та ненафтового походження. До другої категорії нафтопродуктів належать мінеральні та напівсинтетичні моторні оливи – найпоширеніші змащувальні матеріали у світі. Ця категорія нафтопродуктів найбільше використовується при експлуатації будь-якої сучасної автомобільної, авіаційної та морської техніки. Однак, постійне виробництво та накопичення відпрацьованих моторних олив є вкрай гострою екологічною проблемою, яка вимагає вирішення практично у всіх країнах світу. Утворення й накопичення під час їх експлуатації у ДВЗ у їх вуглеводневому складі поліциклічних ароматичних вуглеводнів переводить їх у клас надзвичайно токсичних та канцерогенних відходів із дуже низьким ступенем біорозкладу у довкіллі. Сьогодні утилізація відпрацьованих олив є однією з найважливіших екологічних проблем, що постає перед людством. Вирішення цієї антропогенної проблеми можна здійснювати кількома найбільш ефективними методами: вторинне перероблення для отримання компонентів для базової сировини; регенерація відпрацьованих олив для отримання очищених олив з метою їх повторного застосування; перероблення різних сумішей відпрацьованих олив для одержання додаткової кількості котельного палива; використання як додаткових компонентів інших важких нафтових палив. Негайне вирішення цієї екологічної проблеми є важливим завданням для суспільства нашої держави, так як левову частку відпрацьованих мастильних матеріалів в Україні утилізують екологічно й економічно неналежним чином.

Сьогодні найбільш безпечним для екології довкілля та економічно оправданим є метод їх регенерації та повернення у повторне використання. Використання технології регенерації відпрацьованих олив (мінеральних, напівсинтетичних, синтетичних) дає можливість отримувати високоякісні

регенеровані оливи, вартість яких, за прогнозами технологів, на 50-80 % нижча від вартості нових товарних олив різного призначення. Технологічно й економічно правильно організована технологія регенерації різних за використанням відпрацьованих олив забезпечить достатньо високий вихід очищених олив, дозволить зменшити вихід побічних, інколи агресивних та важко утилізовуваних продуктів процесів регенерації та дозволить правильно вирішити екологічну проблему щодо їх утилізації без негативного впливу на довкілля.

Беручи до уваги значну кількість існуючих окремих процесів та цілих технологій регенерації відпрацьованих мастильних матеріалів, переважаюча більшість з них не забезпечує стовідсоткове одержання регенованих олив, як компонентів для базових олив. Це одна з багатьох причин, яка зумовлює вдосконалення існуючих та створення нових екологічно-безпечних технологій регенерації відпрацьованих олив, які б характеризувались високим виходом очищених олив й незначною кількістю побічних відходів цих процесів, що дозволить безперешкодно їх утилізувати без шкідливого впливу на довкілля.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана 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 була виконана 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 даної дисертаційної роботи є одним з виконавців цієї наукової теми.

Мета і завдання дослідження.

Мета дисертаційної роботи полягає у розробленні основ технології регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи для одержання високоякісної регенерованої напівсинтетичної оливи, яка може слугувати як базова олива, або як компонент базової оливи для виробництва товарних змашувальних оливи.

Для досягнення поставленої мети слід було розв'язати наступні завдання:

- вивчити основні закономірності процесів зміни якісного та кількісного складу відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи після їх експлуатації у бензинових та дизельних двигунах внутрішнього згорання;
- встановити вплив процесу вакуумної перегонки відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи на експлуатаційні властивості та неорганічну частину одержаних регенерованих оливи та залишкових продуктів процесу;
- встановити можливість використання кристалічного карбаміду для очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи від кисневмісних продуктів старіння вуглеводнів оливи;
- вивчити можливість та встановити оптимальні чинники здійснення процесу термоокисної регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи;
- запропонувати технологію комплексного методу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи;

Об'єкт дослідження – процеси регенерації відпрацьованих оливи.

Предмет дослідження – регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи методами вакуумного розділення, очищення карбамідом та термоокисним методом.

Методи досліджень. За стандартизованими методиками були визначені в'язкість, густина, кислотне число, вміст води та механічних домішок, зольність, коксівність, температура спалаху та застигання досліджуваних напівсинтетичних моторних оливи. Термографічні дослідження вихідних та відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливи здійснювали на дериватографі

Q-1500D System: F. Paulic, J. Paulic, L. Erdey. Рентгенофлуоресцентний аналіз здійснювали на мобільному прецизійному аналізаторі EXPERT 3L, який призначений для визначення масової частки неорганічних елементів в однорідних монолітних та порошкоподібних об'єктах. ІЧ-спектральний аналіз вихідних й відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів здійснювали на приладі SpectrumTwo FT-IR spectrometer фірми Perkin Elmer.

Наукова новизна одержаних результатів.

- вперше з використанням методів диференційно-термічного, рентгенофлуоресцентного та ІЧ-спектроскопічного аналізу детально вивчено основні закономірності процесу старіння напівсинтетичних моторних олів марок Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI після їх експлуатації у дизельному та бензиновому ДВЗ;
- встановлено доцільність застосування кристалічного карбаміду у регенерації ВНСМО для зниження значення кислотного числа. Підтверджено, що застосування кристалічного карбаміду є кращим варіантом, ніж використання водних розчинів карбаміду, що запобігає під час здійснення процесу регенерації ВНСМО утворенню олівних емульсій, які вкрай негативно впливають на експлуатаційні властивості очищуваних олів;
- доведено ефективність застосування методу термоокисної регенерації ВНСМО та підтверджено, що під час здійснення даного методу мають місце хімічні процеси доокиснення первинних продуктів старіння, які можна вилучати методом вакуумної перегонки.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновано метод очищення ВНСМО кристалічним карбамідом від кисневмісних продуктів окиснення (старіння) олівних вуглеводнів. Експериментально встановлено, що в очищеній напівсинтетичній оліві відбувається зниження вмісту кисневмісних продуктів окиснення олівних вуглеводнів на 14-16 % порівняно з вихідною ВНСМО. Оптимальними

параметрами процесу є температура 140-145°C, тривалість 80-85 хв., кількість кристалічного карбаміду 5,0-5,5 % мас. у розрахунку на відпрацьовану оливу.

Запропоновано метод термоокисної регенерації ВНСМО. Експериментально встановлено оптимальні чинники здійснення процесу: температура 195-205°C, тиск 2,0-2,5 МПа, тривалість 2,0-2,1 год. Запропонований метод термоокисної регенерації ВНСМО дає змогу покращити в'язкісно-температурні властивості, зменшити значення КЧ, вміст води, механічних домішок, зольності й коксівності. Після здійснення запропонованого методу очищення ВНСМО отримано якісний компонент для базових олив.

Запропоновано принципову схему установки комплексної регенерації ВНСМО та технологічну карту даного процесу, складено матеріальний баланс запропонованого процесу й здійснено наближений економічний розрахунок комплексного процесу.

Практична значимість дисертаційної роботи підтверджена актом впровадження у навчальний процес.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі періодичної та патентної літератури за темою дисертаційної роботи, безпосередній участі у постановці проблеми, формулюванні та обґрунтуванні мети й задач наукових досліджень, у самостійному виконанні експериментальної частини, обробці та трактуванні отриманих результатів, формулюванні основних теоретичних положень й висновків дисертаційної роботи. Рентгенофлуоресцентний аналіз неорганічної частини напівсинтетичних моторних олив був проведений на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з д.х.н., професором Шаповалом П.Й. та к.х.н., доцентом Полюжином І.П.. Дериватографічні дослідження ВНСМО були проведені на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з к.х.н., доцентом Кочубей В.В. ІЧ-спектральний аналіз ВНСМО був проведений на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з д.х.н., професором Шаповалом П.Й.

Обговорення отриманих результатів проведених наукових досліджень виконання дисертаційної роботи, написання наукових статей і тез доповідей на конференціях проводилось спільно з науковим керівником д.т.н., професором Гринишиним О.Б. і к.х.н., доцентом Червінським Т.І.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися і були опубліковані у матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, зокрема на: X, XI Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2020 р., 2022 р.); II Міжнародному науковому симпозиумі «Сталий розвиток – стан та перспективи» (м. Львів-Славське, Україна, 2020 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Chemical Technology & Engineering» (м. Львів, Україна, 2021 р.); X Ювілейній Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, Україна, 2021 р.); III, IV та V Міжнародних науково-технічних конференціях «Сучасні технології переробки паливних копалин» (м. Харків, Україна, 2020 р., 2021 р., 2022 р.); IX Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія і практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, Україна, 2023 р.).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи опубліковані у 4 наукових статтях у фахових виданнях України, з яких 2 входять до міжнародних наукометричних баз, та 12 матеріалах та тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та об'єм дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 1 додатку. Загальний обсяг дисертації 174 сторінки. Дисертація містить 31 таблицю, 26 рисунків, 134 найменування використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 18 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ОПИС СУЧАСНИХ МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Стан виробництва, накопичення та використання відпрацьованих моторних олив.Огляд сучасного стану регенерації відпрацьованих моторних олив в Україні та світі

В сучасному світі принципи сталого розвитку розглядаються як ведуча сила для промисловості, і тому енергозбереження, раціональне використання ресурсів та зменшення викидів стали центральними питаннями. Виробництво мастильних матеріалів і їх відновлення все більше привертають увагу громадськості, оскільки добрі практики можуть сприяти економічному використанню ресурсів та сталому розвитку. З підвищенням світової екологічної свідомості багато країн розробили регулятивні акти для керування небезпечними відходами. У Європейському Союзі (ЄС) вимогливі правила привели до використання найкращих доступних технологій щодо управління відходами мастильних матеріалів, а також до зростання показників їх збору та переробки протягом років у кількох країнах (GEIR, 2016). Однак деяким країнам-членам ще потрібно покращити роботу інтегрованих систем управління відходами мастильних матеріалів для досягнення цілей директив ЄС. Інші країни по всьому світу також намагаються впровадити надійні практики управління.

Звичайні мастильні матеріали базуються на мінеральних оливах, отриманих із нафти. Мінеральна олива складається з різних хімічних компонентів, таких як парафіни, нафтени, ароматичні та гетероатомні вуглеводні тощо. Склад оливи залежить від походження сировини. Сучасні процеси нафтопереробки спрямовані на видалення або зміну молекулярної структури для поліпшення мастильних властивостей, але обмежені у зміні складу оливи в значній мірі, щоб повністю оптимізувати вуглеводневу структуру і композицію. Мінеральні оливи з такою складною композицією підходять для загального змащення, але не є оптимальними. Основними перевагами мінеральних олив є їх

низька вартість, тривала історія використання і популярність серед користувачів. Однак, на сьогоднішній день, ця парадигма інтенсивно змінюється.

У сучасних машинах та обладнанні спостерігається тенденція до роботи в більш екстремальних умовах, тривалішого функціонування та зменшення необхідного обслуговування, а також до підвищення енергоефективності. Для досягнення максимальної продуктивності машини виникає потреба у використанні оптимізованих та більш ефективних мастильних матеріалів. Синтетичні мастильні матеріали були розроблені з метою максимізувати їх продуктивність в умовах високих вимог сучасних машин та обладнання, а також забезпечувати помітні переваги в продуктивності та економічних аспектах.

Синтетичні мастильні матеріали відрізняються від мінеральних мастильних матеріалів за типом використовуваних компонентів у їх рецептурі. Основним компонентом синтетичних мастил є синтетична основа. Синтетичні базові речовини виготовляються з ретельно підібраних і добре визначених хімічних сполук, шляхом специфічних хімічних реакцій. Кінцеві базові компоненти розробляються з метою оптимізації властивостей та значного покращення характеристик продуктивності, що відповідають конкретним вимогам обладнання.

Синтетичні мастильні матеріали почали активно розвиватися у комерційному плані з початку 1950-х років, коли поширювалось застосування реактивних двигунів. Реактивні двигуни вимагали належного змащення навіть при дуже високих або низьких температурах, коли звичайні мінеральні мастильні матеріали не забезпечували відповідну функціональність. Були синтезовані та вивчені естери з різноманітними хімічними структурами. Спочатку двоосновні ефіри використовувалися як базові компоненти. Пізніше були розроблені естери поліолів з покращеними термічними та окислювальними властивостями, стійкістю, змащувальністю та летючістю, щоб задовольнити ще більш жорсткі вимоги. Ці естери поліолів використовуються й до сьогодні.

З моменту введення синтетичних мастильних матеріалів в автомобільну та промислову сфери, багато компаній стали виробляти свої власні продукти. На

початку 1998 року загальний обсяг ринку синтетичних мастильних матеріалів становив близько 200 мільйонів галонів на рік, що складало приблизно 2% від загального обсягу змащувальних олів. Проте, очікується, що цей ринок буде зростати щорічно на 5-10%, що значно перевищує темпи зростання звичайних мастил (менше 2% щорічно). Хоча обсяг синтетичних мастильних матеріалів порівняно невеликий, у порівнянні з традиційними, загальний економічний вплив від синтетичних мастильних матеріалів значно перевищує самий обсяг, оскільки вони покращують енергоефективність, продуктивність, надійність та зменшують відходи та інші чинники.

Поліальфаолефіни (ПАО) мають відмінний хімічний склад, порівняно з базовими мінеральними оливами.

Американський інститут нафти (API) класифікує базові змащувальні оливи на п'ять категорій, позначених як групи I-V. Опис кожної групи базових олів поданий в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Класифікація базових змащувальних олів за категоріями API

Групи	Опис	Насичені сполуки, %	Вміст сірки, %	ІВ
Група I	Мінеральні	< 90	> 0,03	80-120
Група II	Гідроочищені	≥ 90	≤ 0,03	80-120
Група III	Сильно гідроочищені, або ізомеризовані	≥ 90	≤ 0,03	≥ 120
Група IV	Поліальфаолефіни			
Група V	Усі інші базові матеріали, які не входять до Груп I- IV (наприклад, естери, PAG, алкілароматичні, тощо).	--	--	--

Мінеральні оливи отримують в результаті глибокого очищення оливних фракцій нафти, вони мають стабільні характеристики, добрі змащувачі властивості та добре розчиняють присадки. Однак, мінеральні оливи мають

невисоку термостабільність, а їх характеристики дуже сильно залежать від температури.

Напівсинтетичні (частково-синтетичні) оливи – це, за своєю сутністю, мінеральні оливи, експлуатаційні властивості котрих були покращені шляхом додавання до 30 % синтетичних олив третьої чи, значно рідше, четвертої групи.

Гідрокрекінгові оливи третьої групи відносяться до синтетичних олив, хоча й виробляються з нафти. В процесі каталітичного гідрокрекінгу базові мінеральні оливи зазнають низку хімічних перетворень, внаслідок чого суттєво змінюється молекулярна структура оливи та її властивості. В результаті хімічного впливу з мінеральної оливи видаляються сполуки азоту та сірки, випрямляється та очищується його молекулярна решітка. В результаті зміни молекулярної структури, гідрокрекінгова олива за комплексом характеристик максимально наближається до хімічно-синтезованих олив, а за рядом параметрів і перевершує їх, зберігаючи, при цьому, всі плюси мінеральних олив – високу здатність до розчинення присадок та добрі змащуючі властивості.

Оливи 4 та 5 груп є хімічно-синтезованими «ненафтовими» базовими мастильними матеріалами. Повністю синтетичні базові оливи вирізняються дуже високою термостабільністю, високою плинністю (текучістю) та проникаючою спроможністю за від'ємних температур, хорошими антиокиснювальними властивостями, низькою випаровуваністю та витратою на угар. Однак, синтетичні базові оливи мають два критичні недоліки: низьку змащувальну спроможність та низьку здатність до розчинення присадок. Для забезпечення добрих змащувальних властивостей та, що вкрай важливо, розчинення присадок, в товарні «повністю синтетичні» оливи додають оливи першої, другої чи третьої групи.

Тож, якщо «повністю синтетична» та напівсинтетична олива – це суміш синтетичних та мінеральних базових олив, то в чому ж тоді різниця? Основна різниця полягає в пропорціях компонентів, адже 80/20 – це не те саме, що 20/80. Крім того, «повністю синтетичні» оливи можуть виготовлятися з суміші олив

четвертої та третьої груп, а напівсинтетичні – із суміші олив другої та третьої груп.

На сьогоднішній день найкращі експлуатаційні властивості мають оливи, створені на суміші базових олив третьої з четвертою або п'ятою груп. Такі оливи мають добрі змащувальні та антиокиснювальні властивості, добре розчиняють присадки, мають високу термічну стабільність та низьку витрату на угар. Також в синтетичних оливах застосовуються досконаліші та сучасніші пакети присадок.

Поліальфаолефіни (ПАО) відносяться до базової IV групи у вище наведеній класифікації. На відміну від базових олив I, II і III груп, ПАО не містять циклічних парафінів, нафтенів або ароматичних вуглеводнів. Вміст ароматичних вуглеводнів в базових оливах I, II і III груп може варіювати від менше 1% до більше 40%. Збільшення кількості ароматичних сполук і/або нафтенів, зазвичай, призводить до погіршення окиснювальної стабільності і низькотемпературних властивостей цих рідин. Крім того, ПАО мають виразну лінійну структуру з визначеною кількістю вуглецевих атомів, тоді як мінеральні базові оливи мають більш різноманітну кількість вуглецевих атомів. Це призводить до зниженої волатильності у ПАО.

В табл. 1.2 наведено порівняння основних властивостей низьков'язких і високов'язких ПАО з базовими мінеральними оливами I-III груп.

Дані, подані в табл.1.2, свідчать про те, що ПАО має вищий індекс в'язкості (IV) і нижчу температуру застигання, порівняно з базовими оливами I і II групи. Порівняно з базовими оливами III групи, ПАО має схожий IV, але значно нижчу температуру застигання і покращену низькотемпературну в'язкість, виміряну за -20°C . У реальних рецептурах моторних олив ця низька в'язкість при низьких температурах призводить до ширшого діапазону класифікації SAE (наприклад, 5W-40) для ПАО, порівняно, з базовими оливами III групи (наприклад, 10W-40). Це означає, що при роботі двигуна в теплий період з використанням ПАО досягається краща паливна економічність.

Таблиця 1.2

Порівняння властивостей ПАО з мінеральними оливами I-III груп

Показники	Низька в'язкість				Висока в'язкість	
	Гр. I	Гр. II	Гр. III	ПАО	Світлі базові оливи	ПАО
Кінематична в'язкість за 100° С, сСт	3,8	5,4	4,1	4,1	30,5	100
Кінематична в'язкість за 40° С, сСт	18	30	19	19	470	1240
Індекс в'язкості	92	115	127	126	94	170
Температура застигання, °С	-18	-18	-15	-66	-18	-30
Волатильність, % мас.	32	15	14	12	–	–
Анілінова точка, °С	100	110	118	119	97	>170

Згідно з даними в табл. 1.2, ПАО має меншу волатильність в порівнянні з базовими оливами I-III груп. Ця нижча волатильність є результатом унікального хімічного складу ПАО, який складається на 100% з лінійних парафінів з молекулярною масою вуглеводнів менше С₃₀. Низька волатильність є корисною для зниження споживання нафти та зменшення викидів.

Авторами роботи [1] було показано, що вихідна поліальфаолефінова основа до якої було додано 0,5% антиоксиданту, здатна протистояти окисненню понад 2500 хв. у стандартному тесті на визначення антиокиснювальних властивостей (RBOT, метод D2272). У порівнянні з цим, подібні базові оливи II і III груп з додатком такої ж кількості антиоксиданту, почали окиснюватися значно раніше, (менше ніж 800 та 1700 хв. відповідно).

ПАО може мати в'язкість від 2 до 100 сСт при 100 °С. Висока в'язкість ПАО підтримує високий індекс в'язкості і низьку температуру застигання, що перевершує найвищу в'язкість мінеральних базових олив. Висока в'язкість ПАО має важливе значення при змішуванні з базовими оливами низької в'язкості для

створення високов'язких промислових напівсинтетичних олив. Крім того, висока в'язкість ПАО суттєво покращує окиснювальну стабільність у поєднанні з базовими мінеральними олівами, порівняно з використанням виключно мінеральної оливи.

Згідно з табл. 1.2, ПАО низької в'язкості має вищу анілінову точку, ніж мінеральні оливи I–III груп. Вищі значення анілінової точки у ПАО означають, що вони мають меншу полярність, ніж оливи I групи. Зазвичай, присадки та побічні продукти окиснення оливи є хімічними речовинами високої полярності. Оскільки ПАО має низьку розчинність, у таких оливах, для покращення розчинності ПАО в базових оливах, зазвичай, додають спільні основи, наприклад естери, або алкілароматичні вуглеводні. Ці спільні оливні основи також можуть сприяти покращенню інших характеристик, таких як сумісність з ущільненням та покращена змащувальна здатність.

ПАО має інші важливі властивості, залежно від його застосування:

- висока сумісність з мінеральними олівами на будь-якому рівні концентрації без утворення фазового розділення або шкідливих ефектів при перехресному забрудненні;
- ПАО має теплопровідність і теплоємність на 10% вищі, ніж у мінеральних олив, що дозволяє обладнанню працювати при нижчих температурах і покращує стійкість до зношування;
- ПАО має нижчі коефіцієнти зчеплення, ніж звичайні рідини, що призводить до покращеної енергоефективності для багатьох промислових застосувань оливних продуктів.

Підсумовуючи, ПАО володіють кращим значенням ІВ, температури застигання, низькотемпературної в'язкості, летючості, окиснювальної стабільності і доступні в широкому діапазоні в'язкостей порівняно зі звичайними олівами груп I, II або III.

Після успіху з ПАО, компанія Exxon Mobil Chemical Co презентувала нове покоління продуктів на основі ПАО під торговою назвою Spectra Syn Ultra TM. Spectra Syn Ultra TM виготовляється з того ж сировинного матеріалу, що й ПАО

- 1-декен, за допомогою власної каталітичної технології. У табл. 1.3 наведено характеристики комерційних продуктів Spectra Syn Ultra TM.

У порівнянні з традиційним ПАО, ПАО Spectra Syn Ultra має ще вищий ІВ, нижчу температуру застигання і доступні в більш широкому діапазоні в'язкості. Цей унікальний клас рідин використовують у складі автомобільних моторних оливо та промислових змашувально-охолоджуючих рідин, щоб забезпечити переваги, пов'язані з хімічною стабільністю, в'язкісно-температурними властивостями, здатністю до загущення і покращеною товщиною мастильної плівки.

Таблиця 1.3

Характеристики нового покоління ПАО Spectra Syn Ultra TM

Продукт	Spectra Syn Ultra 150	Spectra Syn Ultra 300	Spectra Syn Ultra 1000
Кінематична в'язкість за 100° С, сСт	150	300	1000
Кінематична в'язкість за 40° С, сСт	1500	3100	10000
Індекс в'язкості	218	241	307
Температура застигання, °С	-33	-27	-18
Температура спалаху, °С	> 265	> 265	> 265

ПАО використовується як основа для більшості синтетичних та напівсинтетичних мастильних матеріалів. Низькі в'язкості ПАО застосовуються у синтетичних та напівсинтетичних автомобільних й трансмісійних оливах, а також у промислових оливах і пластичних мастилах. У таких випадках ПАО використовується як компонент для змішування, що покращує леткість, низькотемпературну в'язкість, окиснювальну стабільність та інші властивості мінеральних оливо [2].

Саме додавання до мінеральної оливної основи ПАО в кількості до 40 % дозволяє значно покращити наступні експлуатаційні властивості таких оливо:

- покращений захист двигуна;
- збільшений інтервал заміни оливи;

- підвищена ефективність при холодному запуску ДВЗ;
- покращується економічність палива;
- зменшення споживання оливи;
- забезпечення хорошої плинності оливи за низьких температур;
- висока стійкість до окиснення за високих температур.

Це також підтверджується тим, що багато автовиробників використовують напівсинтетичні моторні оливи як заводські оливи для своїх високопродуктивних автомобілів комерційного класу та цивільного транспорту, автобусів для регулярних перевезень сільськогосподарської техніки тощо.

Як відомо, нафтові оливи є одними з найбільш широко використовуваних мастильних матеріалів у світі. Вони широко використовуються під час експлуатації будь-якої сучасної колісної, гусеничної, чи будь-якої іншої наземної, водної, повітряної техніки тощо. Згідно ДСТУ 3437-96 нафтова олива – це суміш парафінових, нафтових, парафіно-нафтових та алкілароматичних вуглеводнів, які містять від 20 до 60 атомів вуглецю з молекулярною масою в межах від 300 до 750 г-моль, які мають межі википання в 300-650°C та використовуються як змащувальні, електроізоляційні, консерваційні матеріали й робочі змащувально-охолоджувальні рідини [2].

З багатьох джерел літератури відомо, що вуглеводнева частина нафтових олив містить парафінові вуглеводні нормальної та розгалуженої структури, поліциклічні циклоалкани з бічними алкільними замісниками, моно- та поліциклічні арени з алкільними замісниками та значну кількість вуглеводнів змішаної будови. Водночас, в неуглеводневій частині олив містяться сірко-, азото-, кисне- й металовмісні сполуки [3]. До вуглеводневого складу мінеральних олив входять такі групи вуглеводнів:

- алканові вуглеводні в кількості від 5 до 20% мас., (з врахуванням вуглеводнів ізобудови від 0,5 до 1,5 % мас., та нормальної будови до 4 % мас.);
- циклоалканові вуглеводні в кількості від 50 до 80 % мас.;

- аренові вуглеводні в кількості від 15 до 50 % мас.

Загалом, усі оливи класифікують за такими основними ознаками: по-перше, за походженням (методом одержання) та по-друге, за основним призначенням. Відомо, що за походженням оливи поділяються на мінеральні (нафтового походження), синтетичні та напівсинтетичні (є сумішшю мінеральних та синтетичних олив у певних співвідношеннях). Водночас, за основним призначенням більшість олив поділяються на моторні, трансмісійні, енергетичні, газотурбінні, індустріальні та оливи для іншого застосування.

У продукції переробки нафти мастильні матеріали становлять лише 1,2 %, однак мають доволі широкий асортимент та широке коло споживачів. Загальний обсяг світового ринку мастильних матеріалів оцінюється в 41,5 мільйонів тонн [3,4]. Серед країн СНД та Східної Європи споживання моторних олив складає 20-25% від загального світового споживання.

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

Моторні оливи для бензинових та дизельних двигунів є джерелом значних обсягів відпрацьованих олив. Це підкреслює важливість проблеми відновлення ресурсу моторних та індустріальних олив.

У процесі роботи двигуна внутрішнього згоряння якісні та кількісні характеристики моторної оливи змінюються. Якісні зміни обумовлені фізичними та хімічними процесами, що відбуваються в двигуні, наприклад, старіння оливи. Кількісні зміни полягають у зменшенні запасу оливи в картері двигуна (частковому вигоранні оливи) та накопиченні продуктів зносу в оливі.

Процес старіння мастильних олив можна пояснити двома основними причинами: внутрішніми та зовнішніми. Внутрішні причини пов'язані з порушенням хімічної стабільності оливи, таким як випаровування, окиснення, розклад та полімеризація. Зовнішні причини пов'язані з забрудненням олив механічними домішками, водою та паливом [6,7].

Необхідність заміни змащувальної оливи в різних механізмах та агрегатах пов'язана зі старінням оливи, яке полягає у поступових, незворотних змінах

хімічних і фізичних властивостей змащувальних матеріалів з часом. Ці зміни можуть негативно впливати на тривалість та якість виконання функцій оливи, спричиняють знос деталей механізмів та утворення відкладень на них. Це може призвести до скорочення міжремонтного періоду експлуатації обладнання, підвищення ризику аварійності та збільшення витрат на ремонт [8,9].

Під час старіння змащувальних олив відбуваються процеси окиснення вуглеводнів, накопичення продуктів неповного згоряння палива, зносу деталей, присутності води, пилу та спрацьовування присадок. Кількість часу, необхідного для старіння мастильної оливи, залежить від різних факторів, таких як: інтенсивність експлуатації двигуна, температура його деталей, якість палива і оливи, ступінь зношення вузлів та деталей, та інші.

Моторні оливи, які вже пройшли експлуатацію, називають відпрацьованими моторними оливами (ВМО). Такі оливи втрачають свої первинні властивості та стають менш ефективними через погіршення їх якості під час роботи в транспортних засобах.

Відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи (ВНСМО) є складними багатокомпонентними системами, які формуються під час експлуатації ДВЗ. Вони складаються з нафтової базової оливи, синтетичного компонента, присадки, а також містять продукти розкладу цих присадок і домішки, що потрапляють в оливу з зовнішнього середовища.

Відпрацьовані моторні оливи (ВМО) мають токсичні властивості та невисокий ступінь біорозкладу (10-30 %). У складі ВМО знаходиться понад 140 видів канцерогенних поліциклічних вуглеводнів (КПВ), кількість яких прямопропорційно збільшується зі збільшенням терміну експлуатації оливи. Для середньорозмірних автомобілів з інжекторним двигуном, які мають від 4 до 7 кілець, збільшення кількості канцерогенних поліароматичних вуглеводнів становить 26,8 мг/кг на кожні 1000 км пробігу. Після пробігу автомобіля від 10 до 15 тисяч кілометрів, відпрацьована моторна олива містить від 270 до 400 мг/кг КПВ, які утворюються внаслідок згоряння палива та його потрапляння в оливу. [10,11].

Тому відпрацьовані моторні оливи були віднесені до категорії небезпечних відходів, а за своєю токсичністю вони відносяться до 4-го класу небезпечних речовин. Україна та інші країни світу повинні дотримуватися рішень Стокгольмської та Базельської конвенцій [12], які передбачають контроль за утворенням та утилізацією ВО. Ці конвенції накладають на країни-учасниці обов'язки щодо мінімізації виробництва небезпечних відходів, забезпечення адекватних установок для їх утилізації, а також забезпечення екологічно безпечного управління відходами, що містять канцерогенні речовини.

Згідно з рекомендаціями Європейської асоціації промисловості повторного очищення (GEIR), при регенерації відпрацьованих олив слід надавати перевагу тим, що не містять поліароматичних сполук з хлором в їх складі [13].

У Європейському Союзі діє директива Ради 75/439/ЕЕС, яка має на меті створення уніфікованої системи збору, переробки, зберігання та утилізації відпрацьованих олив. Згідно з цією директивою, країни, в яких проводиться регенерація відпрацьованих олив, повинні надавати компаніям, що займаються цією діяльністю, пільги та дотації за збір та переробку відпрацьованих олив [14].

Згідно з дослідженням [15], з 1 тонни нафти можна отримати 250-300 кілограмів свіжої базової оливи, тоді як з 1 тонни відпрацьованої моторної оливи можна одержати від 700 до 850 кілограмів регенованого продукту, який може використовуватись як базовий компонент при виробництві комерційних моторних олив.

Україна імпортує переважну кількість мастильних матеріалів, тому збір і вторинна переробка відпрацьованих мастильних матеріалів є важливим завданням. За даними авторів [14, 15], в Україні щорічно накопичуються значні кількості ВМО, які становлять одну з найбільш гострих екологічних проблем через недостатньо розвинену систему їх збору та практично відсутню регенераційну потужність [15].

Україна стикається з проблемою некваліфікованого використання або скидання до довкілля близько 75% відпрацьованих олив, оскільки відсутні

потужності для використання сучасних технологій регенерації цих матеріалів. У той же час, у розвинутих країнах світу досягається регенерація понад 70% відпрацьованих олив, що дозволяє повертати їх у вторинний товарний обіг [16].

В Україні були спроби впровадження технологій регенерації ВО, але вони не були успішними. Не вдалося запуснути в роботу другу заплановану установку на Дрогобицькому НПЗ, а перша установка на ПАТ «Укртатнафта» була модернізована під виробництво товарних олив. Це свідчить про те, що в Україні відсутня або недостатня законодавча підтримка технологій регенерації ВО і попит на товарні оливи більший, ніж на регенований продукт. Однак, з огляду на гостру екологічну проблему утилізації ВО, важливо розвивати технології регенерації та створювати сприятливі умови для їх впровадження в Україні. [15].

Європейський Союз, в цілому, також активно працює над зменшенням кількості відпрацьованих мастильних матеріалів, які потрапляють у довкілля. В рамках державної політики щодо зменшення забруднення навколишнього середовища ЄС регулює обіг ВМО в країнах-членах ЄС і встановлює стандарти щодо їх переробки та використання. Національні уряди країн-членів ЄС зобов'язані виконувати ці стандарти, а також забезпечувати фінансову підтримку підприємствам, що займаються регенерацією ВО. В Німеччині, державна політика спрямована саме на це – фінансову підтримку підприємств, що займаються регенерацією ВО з метою одержання базових олив [15].

В Італії існують різні підприємства, які займаються регенерацією використаних мастильних матеріалів, і загальна потужність цих установок становить близько 239 тис. тонн на рік. Також, за деякими даними, близько 18% зібраних використаних олив у Італії підлягає спалюванню як паливо [15].

Бельгія досить успішно розвиває галузь регенерації відпрацьованих олив. Протягом останніх трьох років введено в експлуатацію дві установки регенерації загальною продуктивністю 45 тис. тонн на рік, що дозволило збільшити кількість регенованих олив до 75% від збору використаних олив. Це свідчить про те, що Бельгія активно працює над екологічними питаннями та впровадженням новітніх технологій в галузі регенерації відпрацьованих олив [16].

Франція має одну установку для регенерації відпрацьованої оливи з потужністю 110 тис. тонн на рік. 28% зібраної відпрацьованої оливи підлягає регенерації, а близько 54% йде на спалювання як паливо [16].

У Іспанії працює 8 установок з регенерації відпрацьованих мастильних матеріалів загальною продуктивністю 190 тис. тонн на рік, 46 % від загального обсягу відпрацьованих олив направляється на регенерацію [17].

В інших країнах Європейського Союзу зазвичай використовують ВО як паливо, але не завжди використовують методи попереднього очищення [17].

Регенерація відпрацьованих олив залежить від їхнього стану забруднення та вмісту продуктів старіння. Наприклад, деякі ВО можуть бути очищені від механічних домішок, тоді як інші потребують глибокої переробки з використанням певних реагентів.

Україна використовує ряд нормативно-правових документів для визначення якості відпрацьованих нафтопродуктів (ВО), включаючи ДСТУ 21046-2019, Класифікатор відходів України ДК 005-96 та "Жовтий список" Базельської конвенції. ДСТУ 21046-2019 застосовується до олив, рідин спеціального призначення та інших нафтопродуктів, призначених для регенерації та утилізації з урахуванням екологічних вимог. Згідно з цим стандартом, відпрацьовані оливи поділяються на три групи в залежності від їх характеристик.

Перша група відпрацьованих нафтопродуктів – це відпрацьовані моторні оливи (ВМО). Вона включає в себе високолеговані моторні оливи, які сильно окиснені, а також оливи, що використовуються в трансмісіях, але придатні для регенерації. Згідно з ДСТУ 21046-2019, ці оливи містять до 4-8% присадок та продуктів їх розкладу, до 3% смол та інших продуктів окиснення, до 2% органічних сполук цинку, барію, кальцію, сірки та фосфору, а також продукти неповного згоряння палива та продукти зносу деталей двигуна, які можуть бути канцерогенними [18].

До другої групи належать відпрацьовані індустріальні оливи (ВІО). Це нелеговані оливи, які використовуються в "м'якому" температурному режимі. До

них відносяться оливи, які виділяються з відпрацьованих емульсій, суміші індустріальних олив, турбінні, компресорні, гідравлічні, вакуумні, приладові, трансформаторні, конденсаторні, кабельні та суміші їх з індустріальними оливами, що підлягають регенерації [18].

Третя група – це суміш відпрацьованих нафтопродуктів, які не можуть бути перероблені з метою виготовлення базових олив. До цієї групи входять нафтопродукти, які використовуються як промивні рідини, такі як бензин (включаючи "Уайт-спірит"), гас, дизельне паливо та нафтові оливи, які не відповідають вимогам груп ВМО і ВІО, а також трансмісійні оливи, суміші нафти та нафтопродуктів, що зібрані при зачистці резервуарів, трубопроводів, залізничних цистерн, нафтоналивних суден та іншого обладнання, що можуть бути перероблені в суміш з нафтою. Крім того, у цій групі можуть міститися органічні та неорганічні сполуки, які не передбачені за складом та кількістю, через наявність верхнього шару з очисних споруд [18].

На жаль, наявні ДСТУ не завжди відповідають сучасним технологіям і практиці збору та переробки відходів. Наприклад, приймальні пункти можуть збирати ВО з декількох джерел, де склад і властивості відходів можуть суттєво відрізнятися. Також часто виявляється, що окремі складові відходів, які відповідно до ДСТУ відносяться до певних груп, містять небезпечні домішки, які не передбачені вимогами ДСТУ. В цьому випадку потрібна індивідуальна оцінка і відповідний аналіз, щоб визначити, які заходи потрібно вжити для безпечної обробки відходів.

У роботі [19] запропонована класифікація відпрацьованих нафтопродуктів, яка дозволяє краще розуміти їх характеристики та можливості подальшої переробки. Зокрема, перші дві групи сировини дозволяють одержувати основу мастильної оливи та технологічних рідин без застосування вакуумної дистиляції, що є більш економічним та менш енергоємним процесом. Групи 3 та 4 потребують вакуумної дистиляції, але можуть бути використані для виробництва різних видів нафтопродуктів. Група 5 відображає відпрацьовані нафтопродукти, які не підходять для подальшої переробки та потребують

утилізації. Ця класифікація може бути корисною для планування та оптимізації процесів переробки відпрацьованих нафтопродуктів.

1.2. Деякі закономірності процесів старіння відпрацьованих моторних олив

Під час використання автотранспортного засобу моторна олива піддається різним факторам, таким як висока температура, окиснення, термічний розклад, забруднення зовнішніми речовинами та каталізаторами (зношуванням металевих поверхонь). Ці фактори спричиняють накопичення в оливі продуктів зносу ДВЗ та розкладу присадок, продуктів окиснення вуглеводневої частини, асфальто-смолистих речовин, залишків неповного згорання палива, що призводить до незворотної зміни її хімічного складу[20].

Загалом, всі процеси, що ведуть до старіння моторних олив, можна розділити на кілька основних етапів, таких як окиснення вуглеводнів [21, 22], термічний розклад і ущільнення вуглеводнів [23], спрацьованість присадок та втрата їх активності [24, 25, 26], а також забруднення продуктами згорання палива та олив, пилом, продуктами зношування деталей двигуна. Кожен з цих етапів відбувається під впливом різних чинників, які виникають під час експлуатації автомобіля. Наприклад, висока температура, зношення деталей та наявність каталізаторів можуть сприяти окисненню та розкладу мінеральних моторних олив. Результатом цих процесів є накопичення продуктів зносу та інших забруднень у оливі, що змінює її якісний хімічний склад.

Сучасні моторні напівсинтетичні оливи містять високоефективні антиокиснювальні присадки і виготовляються з глибокоочищених базових компонентів. Ці оливи відрізняються високою стійкістю до окиснення, але повністю уникнути процесу окиснення не можливо.

Напівсинтетичні моторні оливи складаються з різних сполук, переважно вуглеводнів, включаючи парафіно-нафтенів та ароматичні сполуки, а також деяку кількість кисневих, сіркових та азотних сполук. Кожна з цих сполук має свої хімічні властивості та впливає на експлуатаційні характеристики моторної

оливи. Під час експлуатації автотранспортного засобу, моторна олива у ДВЗ піддається окисненню вуглеводнів, що є неминучим процесом [22].

Як відомо, оливні вуглеводні окиснюються по різному з утворенням значної кількості продуктів окиснення. Так, ароматичні вуглеводні, які містять бензольне кільце без бокових ланцюгів, мають стійку молекулярну структуру, що забезпечує їхню високу стійкість до окиснення. З іншого боку, короткі бокові ланцюги відкривають бензольне кільце, що збільшує активність молекул при взаємодії з киснем повітря. Такі ароматичні вуглеводні можуть утворювати феноли, альдегіди, кетони, кислоти, смоли, а також продукти ущільнення. Ароматичні вуглеводні з боковими парафіновими або ізопарафіновими ланцюгами, або з нафтовими циклами, також можуть бути схильні до окиснення й утворення значної кількості сполук – продуктів «старіння» моторних олив.

Дійсно, продуктів ущільнення у парафіно-нафтових вуглеводнях утворюється дуже мало, порівняно з ароматичними вуглеводнями. Це пов'язано з тим, що парафіно-нафтова складова моторної оливи має просту структуру та низьку активність до окиснення, тому утворення продуктів окиснення вони стримують. Але, як вже зазначалось, зі збільшенням молекулярної маси та числа бокових ланцюгів стабільність парафіно-нафтових вуглеводнів знижується, що може привести до збільшення швидкості їхнього окиснення. Оксикислоти та кислоти, що утворюються при окисненні парафіно-нафтових вуглеводнів, можуть взаємодіяти з металами, що знаходяться в двигуні, і спричинити корозію, тому важливо обирати відповідну моторну оливу з урахуванням умов експлуатації автомобіля [22].

Під час окиснення суміші вуглеводнів відбувається взаємодія кількох різних компонентів, що призводить до спряженої автоініційованої реакції. Нестабільність суміші насичених та ароматичних вуглеводнів не відображається на стабільності компонентів, що складають її. Рівень стійкості моторної оливи до окиснення залежить від кількості та структури ароматичних вуглеводнів, що містяться в ній [22].

Відомо, що наявність окремих металів та їх органічних солей у вуглеводнях оливи призводить до збільшення швидкості процесу її окиснення [22]. У вихідній товарній оливі метали присутні як складові присадок, а у відпрацьованій оливі вони потрапляють туди через продукти зношування металевих деталей двигуна, механічні домішки, пил тощо.

В дослідженнях [22], було вивчено процеси окиснення мінеральних олив. За отриманими закономірностями, можна виділити загальну схему перетворень компонентів олив під час окисних процесів у ДВЗ. Ця схема наведена на рис. 1.1.

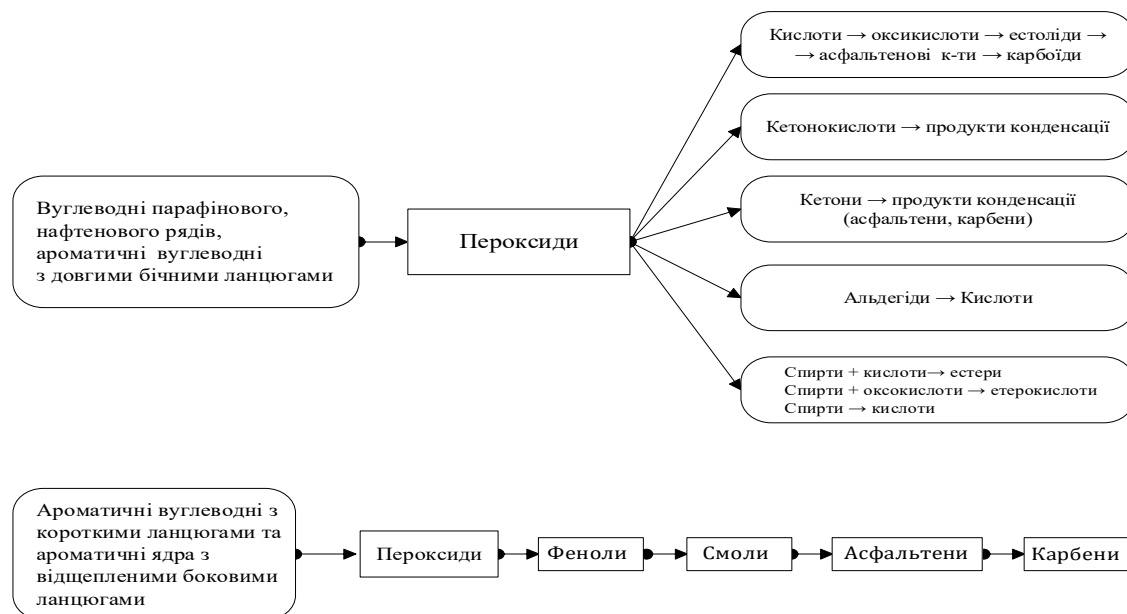


Рис. 1.1. Опис перетворень оливних вуглеводнів під час їхнього окиснення киснем повітря

За допомогою рис. 1.1 можна зрозуміти, що кінцеві продукти у цій схемі є високомолекулярні сполуки, які нерозчинні в оливах. Ці сполуки формуються під час процесів полімеризації та поліконденсації проміжних продуктів окиснення, або внаслідок зміни структурного складу вуглеводнів, що містяться в оливі.

Після використання в ДВЗ оливи підлягають накопиченню продуктів окиснення, термодеструкції, ущільнення, розкладу присадок, механічних домішок та іншим видам старіння. Тому для відновлення експлуатаційних

властивостей мастильних оливо необхідно використовувати технології їх регенерації, які забезпечують максимально можливе видалення продуктів старіння з оливо. У світі існує багато різних методів регенерації мастильних оливо, які дозволяють відновити певні експлуатаційні властивості оливо. Нижче наведена класифікація цих методів.

1.3. Сучасні методи регенерації відпрацьованих оливо

Як відомо, експлуатація моторних оливо у ДВЗ призводить до зміни їх вуглеводневого складу, зміни фізико-хімічних властивостей та втрати їх первинних експлуатаційних властивостей, що вимагає їх заміни. Однак, було встановлено, що якісний вуглеводневий склад оливо змінюється незначно. Продукти вуглеводневих перетворень оливо та домішки, які потрапляють ззовні, призводять до їх непридатності. Ці забрудники складають лише незначну частину від загальної маси оливи (20-30%), водночас, 70-85% вуглеводневих компонентів оливи залишаються незмінними.

Вилучаючи продукти старіння з моторної оливи, можна отримувати оливу, яка відповідає, або ж наближається до значень первинних експлуатаційних властивостей нової оливи, отриманої з нафтової сировини. В наш час існують різні сучасні методи регенерації відпрацьованих оливо, які дозволяють досягти цього результату. Огляд цих методів розглянуто нижче.

На сьогоднішній день, поруч з технологіями отримання товарних нафтопродуктів, є проблема утилізації відпрацьованих нафтопродуктів, за рахунок їх низького рівня біорозкладу та пагубного впливу на довкілля [4, 27]. У всіх технологічно розвинутих країнах світу утилізацію відпрацьованих нафтопродуктів здійснюють за декількома напрямками: вторинна переробка відпрацьованих нафтопродуктів з метою отримання базових нафтових компонентів; регенерація відпрацьованих оливо для отримання оливо, або їх компонентів певного призначення внаслідок видалення продуктів старіння та додавання певних присадок; переробка з метою отримання компонентів котельного палива тощо.

Окрім вище перелічених варіантів переробки ВО, існують інші варіанти переробки таких відпрацьованих нафтопродуктів для одержання компонентів дизельного палива [28, 29]. Також ВО можуть бути перероблені для отримання високоефективних консерваційних матеріалів [30], інгібіторів корозії обладнання тощо [31]. Відомі методи їх використання як модифікаторів нафтових бітумів [32], або ж як реагентів для збагачення вугільних шламів [33].

Однак, не зважаючи на цінність вище перелічених методів утилізації відпрацьованих олив (ВО), найефективнішим й економічно-доцільним є метод їх регенерації. Такий підхід до ВО дозволяє, по-перше, зменшити значну кількість шкідливих викидів у довкілля, а по-друге, дає можливість повторного використання вже очищених олив у різних галузях промисловості, що вже вигідно з фінансової точки зору. На рис. 1.2 зображено загальну класифікацію методів регенерації відпрацьованих нафтових олив.

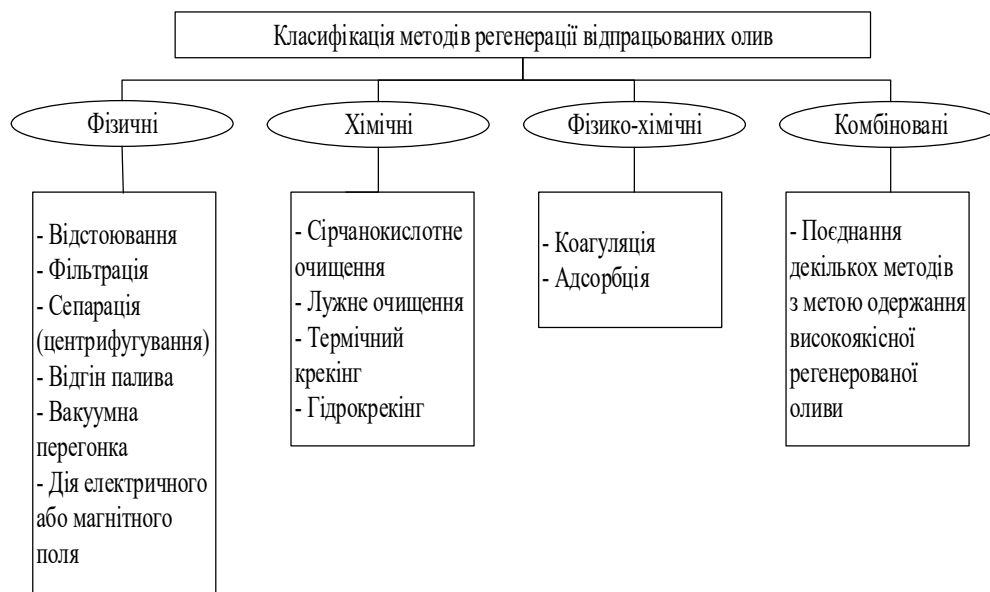


Рис. 1.2. Сучасні методи регенерації відпрацьованих олив

З рис. 1.2 можемо помітити, що сьогодні існує значна кількість методів регенерації ВО, які засновані на фізичних, хімічних та фізико-хімічних процесах для відновлення експлуатаційних властивостей ВО. Водночас, більшість з цих процесів дозволяють відновлювати лише деякі експлуатаційні властивості відпрацьованих олив. Однак, використання гідрогенізаційних процесів вимагає

високих капіталовкладень та енергозатрат. Саме тому розроблення нових технологій для регенерації ВО, які б відзначались невисоким капіталовкладеннями, енергетичними затратами й високою екологічністю, стає вкрай важливою та актуальною проблемою теперішній час.

1.4. Сучасні фізичні методи регенерації відпрацьованих моторних олив

Як відомо, практично усі фізичні методи регенерації ВО призначені для видалення забруднень з таких олив: пилу, механічних домішок, продуктів спрацювання та розкладу присадок, продуктів зносу деталей ДВЗ, води, смолистих речовин, продуктів неповноти згорання палива без зміни їх якісного вуглеводневого складу. Фізичні методи очищення ВО використовують відстоювання, фільтрацію, сепарацію, центрифугування, відгін залишків незгорівшого палива, вакуумну перегонку, застосування електричного або магнітного полів тощо.

Відомо, що процес відстоювання відпрацьованих нафтопродуктів ґрунтується на осіданні механічних домішок та води під дією сили земного тяжіння [34]. Тривалість такого процесу залежить від багатьох чинників: температури нагріву, висоти товщі рідини, швидкості осадження частинок (за рівнянням Стокса, швидкість осадження збільшується із збільшенням розміру та питомої ваги частинок домішок й зменшення значення в'язкості очищуваної оливи). Тривалість даного процесу відстоювання ВО може бути в межах від кількох діб до кількох тижнів, що залежить від природи самої відпрацьованої оливи, ступеня її забрудненості, швидкості нагріву тощо. З метою прискорення процесу відстоювання технологи рекомендують використовувати відстійники з конічним днищем (для кращого осадження механічних забруднень) й підігрівати відпрацьовану оливу до 85-90 °С.

Метод відстоювання ВО є найбільш простим та доступним методом у технології регенерації й не рідко є обов'язковим у комбінованому процесі регенерації відпрацьованих олив. Даний процес не завжди відзначається

позитивним результатом щодо видалення механічних домішок й води з відпрацьованих олив. Інколи при довготривалому відстоюванні не вдається повністю видалити механічні домішки, які залишаються в оливі у зваженому стані. [34].

Поруч з процесом відстоювання, на особливу увагу заслуговує метод фільтрації ВО [34]. Даний метод базується на розділенні неоднорідних систем за допомогою пористих матеріалів. Цей метод безпосередньо реалізований у системах змащування усіх ДВЗ з допомогою спеціальних фільтруючих елементів під час експлуатації моторної оливи у картері. Тип фільтруючих елементів залежить від умов експлуатації ДВЗ та оливи у ньому, а також від типу механічних забруднень.

На сьогодні використовують широкий спектр фільтрувальних матеріалів, для очищення моторних олив. Вони відрізняються фільтруючою здатністю, способом виготовлення, фізико-хімічними властивостями тощо [35].

У науковій праці [35] авторами запропоновано метод очищення моторних олив, який складається з попереднього нагрівання оливи перед її очищенням, відстоювання, фільтрації через фільтри. Для цього ВО слід завантажити у відстійну ємність, підігріти до певної температури, прокачувати через ситчасті фільтри й після цього зливати у ємність для очищеної оливи. Запропонований метод дозволяє здійснювати очищення оливи від механічних домішок із низькими затратами енергоресурсів. Однак, запропонований метод не дозволяє вилучити з ВО кисневмісні продукти старіння, смоли тощо.

Авторами роботи [36] була розроблена та запропонована модульна установка, яка забезпечує багатоступеневу фільтрацію ВО та часткове відновлення певних значень експлуатаційних властивостей відпрацьованих олив.

Фільтрувальна установка відомої компанії Purifiner складається з фільтра з бавовняного матеріалу, що підігрівається з метою зниження в'язкості оливи, що забезпечує видалення забруднення розміром до 1 мкм та невеликого випарника для видалення води [37]. Водночас, запропонована технологія відзначається

жорсткими вимогами очищеної сировини та неможливості регенерації різних типів відпрацьованих олив.

Нещодавно, у технології очищення відпрацьованих моторних олив значної популярності набули мембранні фільтри. Водночас, широкого поширення у процесах мікрофільтрації набули фільтрувальні елементи з полімерних [38,39], керамічних [40] матеріалів та наномембран [41]. Однак, було встановлено, що полімерні фільтрувальні мембрани є нестійкими до хімічного впливу та можуть використовуватись до 70 °С та тиску 1 МПа [42]. Серед мембранних фільтрувальних елементів найбільш ефективними вважаються наномембрани. Використання таких наномембран дозволяє ефективно здійснювати вилучення найдрібніших домішок [41].

Як відомо, сепарація являє собою процес, для більш глибокого очищення різних типів олив. Основа цього процесу полягає у центрифугуванні за якого оливні продукти розділяються в залежності від значення густини. Результат такого процесу полягає в утворенні трьох шарів. Перший утворений шар – це стійкі забруднення, які під дією відцентрової сили відтискаються до стінок центрифуги. Другий шар являє собою відділену воду, третій шар – це прошарок очищеної оливи. Очищену таким способом оливу можна повторно скеровувати на процес сепарації, або застосовувати за потреби інші методи доочищення [34].

Відомо, що більшість сучасних центрифуг мають конструкції для забезпечення безперервного процесу очищення ВО. В залежності від ступеня забруднення ВО їх очищення може відбуватись за методом освітлення (кларифікація), або методом сепарації (пурифікації) [42, 43].

Ефективність роботи сепаратора зазвичай залежить від кількості води, яка міститься у ВО. Відповідно, зниження вмісту води в очищуваній оливі призводитиме до пониження ефективності її відділення. Для майже повного видалення води з товщі оливи може бути задіяна повторна сепарація ВО. Для досягнення найвищої чистоти оливи після її центрифугування в системах очистки найчастіше застосовують фільтр-прес. Такий фільтрувальний елемент

дозволяє відділяти від сепарованої оливи залишки води, механічних домішок [44-45].

Авторами роботи [46] було вдосконалено процес сепарації ВО відцентровими реосепараторами. Їх використання дозволяє більш ефективно видаляти з ВО дрібнодисперсні механічні домішки. На основі цього була розроблена установка з реоцентрифугою, яка була рекомендована для використання у системах змащення ДВЗ автомобілів.

Досить відомим методом сепарації є використання кожухотрубних плівкових випарників [47]. Головним елементом запропонованої установки є такий тип випарника, що здатен сформувати оливну паро-рідинну суміш, яка надалі поступає на фільтрацію для вилучення механічних домішок й наступного розділення у сепараторі. Після завершення цієї стадії, отримана очищена олива не містить у своєму складі продуктів розкладу присадок, механічних домішок, води. Однак, запропонований метод не забезпечує повного вилучення кисневмісних продуктів старіння оливних вуглеводнів.

Окрім вище зазначених методів очищення ВО на увагу заслуговують кілька методів очищення, які містять стадії магнітної сепарації, центрифугування та фільтрацію [48]. У цих запропонованих процесах певний реагент та очищувана олива змішуються, після чого перемішуються впродовж 40 хвилин. Надалі суміш відстоюється у відстійниках до повної прозорості [49]. Результатом таких процесів є зменшення значень кислотного числа в оливі.

Відомий метод вилучення з ВО водорозчинних кислот, лугів, солей органічних кислот внаслідок промивання ВО водою [50]. Згідно запропонованої методики метод вимагає підігрів ВО до 65-85°C та перемішування впродовж 25 хв., й подальшим відстоюванням очищеної оливи впродовж двох годин [50]. Однак, слід відзначити, що температура очищуваної оливи має вагомий вплив на ефективність процесу регенерації. При температурі нижче 60°C процес відділення оливи від води стає більш складнішим. За температури 80°C і вище в оливі зростає розчинність шламів [51]. Тому, промивання ВО водою зазвичай використовують як проміжний етап регенерації. Самостійне використання

запропонованого процесу не забезпечує повного відновлення техніко-експлуатаційних властивостей оливо.

Нещодавно дослідниками й технологами були розроблені та запропоновані нові методи очищення ВО. Особливої уваги заслуговує метод з використанням силових полів. Вагомою перевагою запропонованих методів є відсутність змінних фільтрувальних елементів та незначний гідравлічний опір. В залежності від природи використовуваного силового поля, були розроблені різні типи очисних установок з використанням магнітних, електричних, гравітаційних, відцентрових та комбінованих силових полів. Однак, вагомим недоліком запропонованих методів очищення ВО є їх значна вага, громіздкість обладнання й необхідність задіювання спеціальних джерел енергії [52, 53].

Так, авторами праці [52] запропоновано метод регенерації ВО з використанням неоднорідного електромагнітного поля. На основі численних експериментів дослідниками було запропоновано малогабаритну установку для вилучення механічних забруднень в умовах підприємств технічного обслуговування автотранспорту. У запропонованій установці основним елементом є потужний магнітний блок для відокремлення механічних домішок з ВО, а магнітний фільтр застосовується для подальшого очищення ВО.

У науковій праці [53] дослідниками були запроєктовані та запропоновані параметри магнітного концентратора електромагнітної установки для очищення ВО. Запропонований концентратор складався з стержня спіральної форми. Розроблений процес очищення ВО здійснював видалення механічних забруднень з ВО, однак вуглеводневі кисневмісні продукти старіння залишались у складі оливи.

Як відомо, підчас використання моторних оливо у бензинових, чи дизельних ДВЗ, до їх складу потрапляють залишки неповного згорання палива. Це призводить до розрідження оливи в картері ДВЗ, зменшення її в'язкості, мастильних, миючих та охолоджувальних властивостей [34]. Це обумовлює необхідність у процесах очищення ВО здійснювати операцію відгону залишків незгорілого палива. Це здійснюють за рахунок того, що температура кипіння

залишків паливних фракцій значно нижча, ніж оливних фракцій, а тому вони випаровуються першими за нижчої температури [50].

Для відгону залишків оливних фракцій з ВО є два методи, що описані у праці [50]:

- перший метод полягає в одноразовому випаровуванні за якого утворені пари паливних фракцій нагріваються разом з рідкою фазою до кінцевої температури;
- другий метод полягає у поступовому випаровуванні. Утворені пари паливних фракцій безперервно виводяться з установки, водночас у системі залишається тільки рідка фаза, яка знаходиться у рівновазі з утвореними парами.

Однак, додавання до ВО води в кількості $\sim 5\%$ мас. приводить до утворення водо-оливної емульсії, а це, у свою чергу, сприяє зниженню температури кипіння паливних фракцій на $50-70^{\circ}\text{C}$, підвищується швидкість руху оливи та скорочується тривалість процесу самої регенерації ВО [50].

Як відомо, використання розрідження разом з перегрітою водяною парою дозволяє ефективно понизити температуру процесу відгону паливних фракцій з ВО.

Використання вакуумної перегонки забезпечує більш ефективне вилучення присадок з ВО та покращення їх забарвлення. Процес вакуумної перегонки може здійснюватись у плівкових, роторно-плівкових, або випарниках циклонного типу [54], у ректифікаційних колонах за $330-350^{\circ}\text{C}$ й залишкового тиску в межах 1-10 мм рт. ст. однак, небажана присутність навіть незначної кількості продуктів розкладу мийно-диспергуючих присадок у ВО може призвести до спінення оливи в колоні, а це вкрай негативно впливатиме на чіткість та якість розділення ВО у вакуумній колоні.

Процес вакуумного розділення був успішно залучений для очищення ВО у США системою Aguanetics Inc. Запропонована технологія використовує тонке фільтрування разом з низькотемпературним вакуумуванням. Водночас, компанія Booth Oil Co проводить регенерацію ВО у тонкоплівковому випарнику. Запропонована установка включає відділення твердих механічних забруднень з

допомогою сітчастого фільтра, випаровування води, вакуумне розділення низькокиплячих паливних фракцій, вакуумне тонокоплівкове випаровування оливних фракцій, адсорбційне й контактне очищення очищеної оливи та її фільтрацію.

Комбінована установка регенерації ВО компанії Esoil поєднала у собі систему очищення VPH Top. Запропонована система очищення включає в себе вакуумну установку, теплообмінник, дегазатор, декілька фільтрів, сепараторів-коагуляторів для видалення механічних забруднень та води.

У новому технологічному процесі, що був розроблений у Канаді компанією Mohawk Lubricants, задіяно одноразове випаровування вуглеводневої сировини, надалі її вакуумне розділення, подальша двоступенева перегонка в тонкоплівкових випарниках, гідроочищення та кінцеве оброблення очищеної оливи гідроксидом натрію [55-58].

Отож, на основі здійсненого аналізу фізичних методів регенерації ВО, можна констатувати, що фізичні процеси очищення ВО належать до методів переднього очищення. Олива, очищена фізичними методами, потребує залучення додаткових процесів доочищення для відновлення її експлуатаційних властивостей. Слід окремо відзначити, ще серед вище перелічених фізичних методів регенерації ВО, найбільш ефективним та широковживаним є метод вакуумної перегонки.

1.5. Опис хімічних методів регенерації відпрацьованих моторних олив

Як відомо, практично усі хімічні методи регенерації ВО полягають у хімічній взаємодії забрудників олив із спеціально доданими реагентами з утворенням нових сполук. Ці нові утворені сполуки можна легко видаляти з товщі оливи. За допомогою хімічних методів регенерації ВО можна досить ефективно вилучати асфальто-смолисті речовини, органічні кислоти та їх похідні, деякі гетероорганічні сполуки та воду. Водночас, слід відмітити, що на

відміну від вище описаних фізичних методів, хімічні методи регенерації ВО здатні змінювати вуглеводневий склад регенерованої оливи [34, 50].

На сьогодні у промисловості досить широко застосовують різні хімічні методи регенерації ВО. Серед них є кислотне та лужне очищення, окиснення, гідроочищення, очищення за участю оксидів, карбідів та гідридів металів тощо.

Найбільш поширений у світовій практиці метод регенерації ВО сульфатною кислотою займає важливе місце серед інших хімічних методів регенерації. Як відомо, сульфатна кислота є одним з основних реагентів, який має здатність взаємодіяти з реакційноздатними речовинами, зокрема асфальто-смолистими речовинами, карбоновими та оксикислотами, фенолами та іншими продуктами окиснення вуглеводнів. Під дією сульфатної кислоти нейтральні вуглеводневі смоли полімеризуються з утворенням сульфоокислот та асфальтенів, частина яких має здатність розчинятись в кислоті. Водночас, частка асфальтенів, карбенів і карбоїдів, що не розчинились в кислоті, можуть приймати участь у реакціях ущільнення та утворювати кислі гудрони, які є токсичними залишками, які важко піддаються утилізації [34].

У минулому саме сульфатнокислотне очищення було найпопулярнішим методом регенерації, який успішно використовувався у світовій практиці регенерації ВО та його частка участі становила близько 80% від загального обсягу переробки використаних нафтових матеріалів. Окрім цього, існує низка інших відомих методів очищення ВО, зокрема, кислотно-контактне очищення, процеси Французького університету нафти (IFP), процеси компанії Matthis/Garap (Франція), Meinken та ENTRA (Німеччина) тощо [27, 50, 59, 60].

Відомий метод очищення відпрацьованих моторних оливо, який включає послідовну обробку водооливорозчинними алкілбензолсульфоокислотами та аміноспиртами з подальшим вилученням очищеної оливи. Вилучення очищеної оливи відбувається з участю концентрованої сульфатної кислоти у кількості від 2 до 5% мас. Надалі відбувається видалення кислого гудрону внаслідок термічного відстоювання у присутності триетаноламіну, який слугує для

нейтралізації оливи кислої основи. Запропонований метод описаний у науковій праці [61].

Автори наукових праць [62, 63] проводили дослідження щодо впливу кислот різної природи (мінеральної сульфатної, нітратної, органічної оцтової, мурашиної, фосфорної) на деякі експлуатаційні властивості очищених нафтових олив із залученням процесів доочищення відбілюючими глинами або бентонітами. Відповідно до отриманих експериментальних даних очищення ВМО сульфатною, оцтовою або мурашиною кислотами із залученням відбілюючої глини сприяє покращенню значень температури спалаху та кінематичної в'язкості очищених олив. Водночас було встановлено, що очищення ВО фосфорною кислотою із доочищенням глиною не дало помітного впливу на зміну значень кінематичної в'язкості й температури спалаху очищуваних олив.

Слід зазначити, що вагомим недоліком процесів сульфатнокислотного очищення є утворення небезпечних кислих гудронів, які вкрай важко утилізуються. Окрім цього, вище описані методи є не ефективними при видаленні з ВО поліциклічних ароматичних вуглеводнів та високотоксичних хлоровмісних сполук.

На противагу кислотному очищенню лужне очищення інколи може бути використане як окремий процес регенерації ВО, або як завершальний етап процесу сульфатнокислотного очищення, що дозволяє нейтралізувати сульфонафтової органічні кислоти. У процесі лужного очищення найчастіше використовують реагенти, як тринатрійфосфат, каустичну або кальциновану соду [34], водні розчини аміноспиртів з алкілбензосульфокислотою [64], або водний розчин поліетиленоксиду [65].

Відомо, що розчин лугу має здатність реагувати з різними кислими сполуками, зокрема нафтовими кислотами, фенолами, дикарбоновими кислоти й утворювати з ними натрієві солі, які легко можуть розчиняються у воді. Надалі можна проводити стадії відстоювання та промивання гарячою водою для видалення певної частки лужних відходів та натрієвих солей.

Водночас, під час процесу лужного очищення може мати місце реакції гідролізу з утворенням емульсій, що достатньо ускладнює процес очищення [34, 50].

Встановлено, що очисні реагенти лужної основи можуть бути використані як ефективні коагулянти у певних процесах очищення відпрацьованих олив [34].

На сьогодні у світовій практиці регенерації ВО все більше використовують гідрогенізаційні процеси – гідрокрекінг, гідроочищення. Такі процеси мають широкі можливості щодо виготовлення високоякісних олив і є екологічно безпечними, порівняно з кислотним та адсорбційним очищенням [59, 66]. Гідрогенізаційні процеси мають здатність видаляти з ВО асфальто-смолисті речовини, гетероатомні й металовмісні сполуки. В результаті отримують очищені оливи, які якісно відповідають базовій оливі, отриманій з нафтової сировини [59].

Найчастіше установки гідроочищення відпрацьованих олив поєднують з відповідним нафтопереробним виробництвом, яке повинно мати надлишок водню та можливість його повторного використання [67]. Зазвичай гідрогенізаційні процеси можуть бути поєднані іншими процесами, таким як вакуумна перегонка [27, 60, 67], селективна екстракція розчинників або ж використовуватись для додаткового очищення регенованих олив з інших процесів регенерації [27].

Корпорації, такі як Французький інститут нафти (IFP) і компанії UOP, Snamprogetti, Mainken, KTI та Mohawk Lubricants, розробили промислові методи відновлення вживаних моторних олив. Головна мета цих технологій – збільшити виробництво високоякісних базових олив, які можна використовувати для виготовлення нових моторних олив [27, 60, 67]. Однак слід відзначити, що техніко-економічні характеристики цих процесів є досить високими, і існують питання щодо виробництва та використання водню в цьому контексті. Для досягнення економічної доцільності такого процесу, його необхідно використовувати для обробки великих обсягів використовуваних моторних олив – не менше 50-60 тис. тонн щорічно [27].

Для ефективного вилучення поліциклічних речовин, хлорованих сполук, продуктів окиснення та присадок із вживаних моторних олив використовують процеси, які включають в себе металевий натрій [68]. Під час цих процесів виникають полімери та натрієві солі, які легко можна видалити під час перегонки, і внаслідок цього, чистота очищеної оливи перевищує 80%. Важливо підкреслити, що цей метод не вимагає високого тиску або застосування каталізаторів [66]. У Франції та Німеччині функціонує кілька таких технологічних установок.

На сьогоднішні промислові технології, які використовують суспензію металевого натрію для очищення ВО від різних забруднень, є процеси Esuclon (Швейцарія) та Lubrex, який працює з використанням гідроксиду і бікарбонату натрію. Ці процеси мають високі показники щодо виходу регенованої оливи, та сягає а ж до 95% для будь-яких типів ВО [60, 66]. Однак, недоліками цих процесів є вкрай високі капіталовкладення та складність технологічного обладнання. Слід зазначити, що використання металевого натрію вимагає вкрай обережної обробки та зберігання, що обумовлено його небезпечністю у використанні та транспортуванні [60].

Інколи, для відновлення властивостей відпрацьованих олив застосовують технологію термічного крекінгу, яка є більш гнучкою, порівняно з іншими відомими методами переробки вуглеводневої сировини [27]. Так в Іспанії а Бельгії працюють дві установки термічного крекінгу відпрацьованих олив. Водночас, цей процес є економічно вигідним лише при продуктивності установки регенерації ВО від 30 тис. тонн на рік і більше [27, 69].

Отож, за проведеним аналізом хімічних методів регенерації ВО, можна стверджувати, що ці методи зазвичай спрямовані для отримання базової оливи, яка може бути використана для виробництва товарних олив. Однак, ці методи володіють певними недоліками, зокрема вкрай значними капіталовкладеннями та низьким рівнем екологічності. Серед вище перелічених хімічних методів регенерації ВО, найбільш перспективним є гідрогенізаційний процес, який

відзначається високою екологічністю й можливістю отримання високоякісної регенерованої нафтової оливи.

1.6. Опис фізико-хімічних методів регенерації відпрацьованих моторних олив

Як відомо, фізико-хімічні методи очищення знайшли досить широке застосування в технології регенерації відпрацьованих олив. Застосування таких методів може мати вплив на хімічні зміни вуглеводнів олив. Не зважаючи на складність виконання й значних енергетичних та капітальних затрат, порівняно з фізичними методами очищення, даний процес забезпечує досить глибоке очищення ВО від різних забрудників [70].

Фізико-хімічні методи регенерації ВО включають адсорбційні процеси очищення, коагуляцію й селективне розчинення різних забруднень [66, 68, 71, 72].

Відомо, що адсорбційне очищення ВО полягає в здатності адсорбентів затримувати на своїй поверхні, або у внутрішній структурі певні забруднення. Відповідно, ефективність такого процесу залежить від значення величини поверхні пор адсорбентата від значень розміру адсорбованих молекул. Найчастіше, для адсорбційного очищення ВО застосовують природні адсорбенти, зокрема відбілюючі глини, бентоніти, природні цеоліти, силікагель, окис алюмінію, алюмосилікатні сполуки, синтетичні цеоліти тощо. Правильний вибір адсорбента, в першу чергу, залежить від ступеня забруднення ВО а також від деяких технічних й економічних обмежень [72-75].

На сьогодні процес адсорбційного очищення здійснюють трьома різними шляхами: контактним методом, перколяційним методом та методом протитоку [66, 76-79]. Першим методом (контактним) ВО тривало перемішують з дрібно подрібненим адсорбентом; у перколяційному методі відпрацьовану оливу пропускають через товщу нерухомого адсорбента, а протиточний метод передбачає рух ВО та адсорбента вздовж одного напрямку у

стаціонарному апараті [66]. Цими методами можна видаляти з відпрацьованих олив різні за природою забруднення, зокрема АСР, органічні кислоти та їх похідні, етери, естери, первинні продукти старіння вуглеводнів оливи [34].

Вагомим недоліком контактного очищення ВО є потреба у великій кількості адсорбенту, що створює нову проблему щодо правильної регенерації відпрацьованого адсорбента та утилізації продуктів його регенерації. У перколяційному методі очищення зазвичай використовують як адсорбент досить дорогий силікагель. Порівнюючи вище описані два методи очищення ВО з процесом рухомого шару адсорбента, останній є самим перспективним. Саме даний процес може працювати без зупинок щодо періодичної заміни, очищення, або регенерації використовуваного адсорбента. Однак, використання даного методу вимагає використовувати досить складне технологічне обладнання, що досить сильно обмежує його широке застосування у технології регенерації ВО [50, 66, 71, 79].

Як відомо, процес коагуляції – це процес укрупнення до певних розмірів дрібнодисперсних або колоїдних частинок механічних забруднень відпрацьованих олив тощо. Його використовують для відновлення якості питної води, яка містить механічні домішки тощо [34, 50].

Явище коагуляції може бути реалізоване низкою факторів, зокрема механічним впливом (перемішування, струшування), термічним ефектом (нагрівання, охолодження), електричним струмом або застосуванням коагулянтів [51].

Нещодавно, процеси коагуляції почали широко використовувати для очищення оливних емульсій. Ефективність такого процесу залежить від певних чинників, зокрема кількості використаного коагулянта, тривалості процесу, температури і інтенсивності перемішування коагулянта з очищуваною речовиною [80].

Відповідно до джерел літератури [34, 50, 72] речовини, які проявляють коагулюючі властивості, умовно можна розділити на чотири типи. До першого типу належать неорганічні електроліти (кальцінована сода, тринатрій фосфат та

сульфатна кислота тощо). До другого типу належать органічні електроліти, зокрема аніоногенні ПАР, алкілсульфонати, алкіларилсульфонати тощо. До третього типу належать неелектроліти, зокрема неіоногенні ПАР, диефірдиетиленгліколі тощо. До четвертого типу належать поверхнево-активні колоїди, зокрема, крохмаль, лужні витяжки торфу, карбоксиметилцелюлоза, гідрофільні високомолекулярні речовини тощо.

Відома можливість використання коагуляції як окремого самостійного процесу очищення водної області, або ж як одна із проміжних стадій комбінованого процесу регенерації водної області. До прикладу, у дослідженнях, описаних у праці [81] дослідники рекомендують застосування коагуляції у присутності карбонату натрію для очищення водної області як проміжну стадію перед процесом вакуумної перегонки.

Відоме застосування коагуляції для очищення ВО у присутності етоксильованого лаурилсульфату натрію в кількості 2% масових з перемішуванням та наступним центрифугуванням. Таке використання коагуляції дозволяє значно зменшити ступінь забрудненості оливи та досить збільшити вихід очищеного продукту [82].

Відомі методи коагуляції ВО, у яких для очищення відпрацьованих олив використовують водні розчини ПАР. Такі коагулянти у своєму складі містять алкілбензосульфатний аміноспирти у кількості в межах 0,5-2,0% мас. [83]. Також певною популярністю користується метод коагуляції, в якому як коагулянти застосовують водорозчинні алкілбензолсульфо кислоти в кількості 0,5-1,0% мас., а також аміноспирти у кількості 0,5-1,0% мас. [84]. Після закінчення процесу коагуляції очищена нафтова олива вилучається з установки, а скоагульовані відходи очищеної оливи можуть бути використані як добавки при утворенні бітум-мінеральних дорожніх покриттів в кількості 4-7% мас.

Відомий метод коагуляції з використанням як коагулянтів неіоногенних ПАР. Такі коагулянти являють собою суміш оксіетильованого моноалкілфенолу (2,7-2,8% мас.) кислотного реагента (0,7-1,0% мас.) [85]. Окрім цього, непоганими результати щодо очищення ВО характеризується спосіб коагуляції з

використанням водного розчину луку з добавкою розчину неіоногенних ПАВ в кількості 1,0-3,0% мас. від кількості завантаженої сировини. Надалі залишки реагенту піддають нейтралізації 20%-ним розчином сульфатної кислоти [86].

На сьогодні поруч з традиційними методами коагуляції ВО, на увагу заслуговують методи з використанням розчину карбаміду. Зазвичай процес коагуляції ВО передбачає її нагрів до певної робочої температури та подальше змішування з певною кількістю водного розчину сечовини [87], або розчину сечовини разом з моноетиламіном та хлоридом алюмінію [88]. Однак, слід заважити, що цей процес є досить тривалим за рахунок процесів коагуляції та седиментації частинок дисперсної фази.

Відомий метод очищення ВО внаслідок змішування попередньо нагрітої до 85-100°C відпрацьованої оливи з водним розчином сечовини (30-50%), наступним в центрифугуванням для вилучення забруднень й очищення відпрацьованої оливи [89].

Авторами наукової праці [90] запропоновано очищення ВО внаслідок попереднього нагріву оливи до певної температури й наступне її змішування з водним розчином сечовини (концентрація 30-50 %). Після перемішування розчину сечовини з ВО, до суміші додають 2-2,5% мас. етанолу, отриману суміш витримують за певної встановленої температури впродовж 1 год. з безперервним перемішуванням. Після завершення перемішування реакційну суміш скеровують на центрифугування для вилучення забруднень.

Поруч з вище описаним методом очищення ВО, автори праці [91] запропонували спосіб очищення ВО від деяких продуктів старіння та механічних забруднень внаслідок змішування нагрітої до певної встановленої температури оливи з 0,5-0,1% 40 %-ним аміачним розчином сечовини та подальшим розділенням оливи від скоагульованих забруднень у центрифюзі ДВЗ.

Однак, способи очищення ВО розчинами сечовини мають вагомий недолік, який полягає в утворенні стійкої водо-оливної емульсії при змішуванні цих реагентів з відпрацьованою оливою. Потрапляння води до очищеної оливи може

призвести до піноутворення оливи та погіршення її експлуатаційних характеристик.

Відомо, що процес селективного очищення відпрацьованих олив від різного роду забруднень ґрунтується на вибіркового розчиненні окремих компонентів, які мають здатність погіршувати деякі експлуатаційні властивості оливи (кисне-, сірко- і нітрогенвмісні сполуки, поліциклічні вуглеводні з короткими бічними ланцюгами) [68, 72].

У процесі селективного очищення нафтових олив зазвичай використовують вибіркові розчинники, зокрема фурфурол, фенол, крезол, нітробензол, певні спирти, метилетилкетон тощо [66]. Цей процес здійснюють в апаратах типу змішувач-відстійник, що поєднанні із випарниками для відгонки використуваного розчинника (так звана ступенева екстракція). Другий варіант реалізації даного процесу – в двох колонах: екстракційній (для видалення забруднення з оливи), та ректифікаційній, (для випарювання розчинника (так звана безперервна екстракція)). Дослідники зазначають, що останній запропонований спосіб є економічнішим та набув досить широкого застосування у промисловості та технології регенерації ВО [66, 80].

Відомий метод селективного очищення ВО зрідженим пропаном. Ідея методу полягає у розчиненні в пропані бажаних оливних вуглеводнів, а асфальто-смолисті речовини, які перебували у ВО в колоїдному стані, випадають як осад [66].

Отож, на основі короткого аналізу фізико-хімічних методів очищення ВО, можемо констатувати, що ці методи є доволі ефективними для видалення забруднень та небажаних компонентів з ВО, однак, вагомим їх недоліком є надто висока вартість сорбентів, та значні економічні витрати, затрачені на очищення однієї одиниці відпрацьованої оливи. Поруч з цим, є деякі складнощі щодо правильного вибору коагулянтів та встановлення оптимальних умов для найбільш ефективного та продуктивного здійснення процесу коагуляції відпрацьованих олив.

1.7. Опис комбінованих методів регенерації відпрацьованих моторних олив

Проводячи підсумковий аналіз вище описаних фізичних, хімічних та фізико-хімічних методів регенерації ВО, можемо констатувати, що більшість з них не є достатніми для успішного проведення процесу регенерації таких олив. Для досягнення високих результатів щодо якості та виходу цільового продукту – регенованої оливи, слід використовувати певні комбінації вище перелічених методів регенерації ВО. Водночас, при виборі такої оптимальної комбінації, слід враховувати низку факторів, зокрема обсяг відпрацьованих олив, аналіз їх ступеня зміни експлуатаційних властивостей, вимоги щодо якості регенованої оливи, забезпечення високої економічної доцільності процесу регенерації ВО, екологічність комбінованого процесу та якомога менші кількості побічних продуктів, або ж їх наступну утилізацію тощо.

Відомі у промисловості такі комбіновані методи регенерації ВО як відстоювання й фільтрація, відгін залишків палива, адсорбційне очищення та наступна фільтрація, обробка ВО кислотою, адсорбентом та подальша фільтрація, обробка ультразвуком з наступним адсорбційним очищенням, екстракція та адсорбційне очищення регенованих олив, деасфальтизація, поєднана з коагуляцією, набули досить широкого застосування в технології регенерації ВО [34, 50, 92-94]. Такі комбіновані методи дозволяють належним чином здійснити очищення ВО та досягти високий вихід регенованих олив із врахуванням вимог щодо економічної доцільності та екологічності процесу.

У науковій праці [95] була запропонована певна комплексна блок-схема для регенерації ВО, що складалась з декількох етапів: коагуляції, адсорбційного очищення, відстоювання, центрифугування та відгону залишків палива. Після здійсненн я усіх послідовно запропонованих процесів дослідниками було отримано компоненти базової оливи із задовільним значенням експлуатаційних властивостей.

У роботі [96] дослідниками був розроблений та запропонований метод комплексної переробки відпрацьованої оливи. Згідно цього методу, на

початковій стадії ВО очищується від механічних домішок та води за рахунок відстоювання або центрифугування. Надалі, здійснюється вакуумна перегонка очищеної оливи, яка розділяється на дві оливні фракції. Перший отриманий потік містить фракцій, які випаровуються за температури до 400 °С та містять залишки палива, яке потрапило в оливу під час її експлуатації у ДВЗ, а також легкі оливні фракції, що утворились в процесі вакуумної перегонки. Другий потік складається з оливних фракції, що википають за температури вище 400 °С, містить певну частку асфальто-смолистих речовин, які утворились в процесі експлуатації моторної оливи у ДВЗ внаслідок окиснення оливних вуглеводнів. Запропоновано отриманий другий потік використовувати як сировину для виробництва нафтового коксу, бітуму або коксування вугільної шихти.

Після завершення атмосферної перегонки, потік I розділяється на дві фракції: потік III – це фракція, що википає за температури до 360 °С та може бути використана як сировина для виробництва палива; потік IV – це фракція, що википає в температурних межах 360-420 °С, може бути використана як базовий компонент для виробництва моторних, або трансмісійних олив, за умови внесення до її складу різноманітних присадок для покращення експлуатаційних властивостей [96].

У науковій праці [97] була розроблена та запропонована установка для регенерації ВО з блоками відстоювання, центрифугування, виділення легкокиплячих вуглеводневих компонентів та води, подальшої ультразвукової обробки, мікрофільтрації та компаундування. Після завершення запропонованого процесу регенерації ВО була отримана високоочищена олива, яка може бути використана як компонент до базової оливи для виробництва товарних олив.

Авторами праці [98] був розроблений новий метод регенерації ВО із залученням процесу коагуляції та мікрофільтрації з використанням полімерних, металокерамічних та вуглеводневих мембран із розміром в межах 0,03-0,10 мкм. Отримана запропонованим методом очищена олива, характеризувалась

відсутністю механічних домішок та може бути використана як компонент до базової оливи при виробництві товарних олив.

Отож, комбінованими методами регенерації ВО можна отримувати очищені високоякісні оливи, які можуть бути використані у виробництві товарних олив. Водночас, слід відмітити, що комбіновані методи стають економічно вигідними лише у регенерації доволі значних об'ємів відпрацьованих оливи.

1.8. Формулювання задачі досліджень

Вище проведений аналіз джерел літератури подав інформативні дані щодо проблеми регенерації відпрацьованих олив. У вище описаних джерелах літератури детально описано різноманітні процеси очищення та регенерації, які допомагають покращувати певні властивості відпрацьованих олив, або ж повністю відновити їхні техніко-експлуатаційні властивості. Однак, у вище зазначених джерелах літератури не міститься певні та чіткі відповіді на питання яким чином найкраще проводити процес регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. Значна кількість інформації торкається саме регенерації сумішей відпрацьованих олив. Як зазначалось вище, моторні оливи є найбільшою групою товарних олив, що виготовляється нафтопереробною промисловістю та найбільш широко вживаною. Саме тому наукові дослідження процесів регенерації відпрацьованих олив слід розпочинати саме з цієї групи нафтопродуктів. Водночас, глибоке розуміння процесів та явищ, які відбуваються у вуглеводневому складі моторних олив процесі їх експлуатації у бензинових та дизельних ДВЗ, дозволить з наукової точки зору обґрунтовано підійти до вирішення проблеми регенерації цих олив.

Правильно обираючи метод регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив слід враховувати наявний досвід вітчизняних та закордонних науковців і дослідників. Водночас, постійним завданням є пошук, або створення нових ефективних методів, які будуть успішно задіяні у технології регенерації

цих олив. Кінцевим результатом даних наукових досліджень мають бути встановлені технологічні рекомендації, які можуть бути використані при отриманні базових олив, або компонентів базових олив цієї групи з відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

Для вирішення проблеми регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив слід вирішити наступні нижче перелічені наукові завдання:

- провести обґрунтований вибір об'єктів досліджень – відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив різних найбільш широковживаних марок; провести відбір проб нових та відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив до та після експлуатації в двигунах внутрішнього згоряння;
- встановити закономірності зміни складу і властивостей досліджуваних напівсинтетичних моторних олив до та після експлуатації, що дозволить правильно вибрати методиї подальшої регенерації;
- вивчити можливість використання раніше запропонованого методу регенерації ВО в присутності кристалічного карбаміду та у встановлених оптимальних умовах процесу здійснити регенерацію обраних відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив;
- вивчити можливість використання та встановити оптимальні умови процесу термічного окиснення ВО, встановити можливість використання цього методу для регенерації обраних відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив;
- запропонувати технологію процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ВИХІДНИХ РЕЧОВИН, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИХ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА АНАЛІЗІВ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Для розроблення технології регенерації напівсинтетичних моторних олиव були вибрані марки найбільш поширених та широковживаних напівсинтетичних моторних олив Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI, які були в експлуатації у дизельних та бензинових двигунах відповідно. Для встановлення зміни експлуатаційних властивостей вище зазначених олив у процесі їх використання у ДВЗ, було вивчено експлуатаційні властивості нових (свіжих) олив та відпрацьованих олив відповідних марок:

- відпрацьована напівсинтетична моторна олива Castrol 10W-40– злита з картера двигуна автомобіля комерційного класу після регламентованого терміну її експлуатації. Основні характеристики: $v_{50} = 84,86 \text{ мм}^2/\text{с}$; $v_{100} = 11,97 \text{ мм}^2/\text{с}$; $IV = 60$; $\rho = 879,7 \text{ кг/м}^3$;
- товарна напівсинтетична моторна олива Castrol 10W-40, яка є всесезонною для нефорсованих та форсованих дизельних двигунів з турбонаддувом, чи без нього. Ця олива найбільш широко використовується у дизельних двигунах легкових автомобілів та вантажних автомобілів комерційного класу. Під час її експлуатації у дизельному ДВЗ вона зазвичай перебуває у різних температурних зонах двигуна: стінки циліндрів камер згорання, поршневі кільця (2500-3100°C), днища поршнів (250-350°C), кривошипно-шатунний механізм (~95-125°C) й картері двигуна (75-95°C) [99]. Основні характеристики: $v_{50} = 62,61 \text{ мм}^2/\text{с}$; $v_{100} = 12,46 \text{ мм}^2/\text{с}$; $IV = 120$; $\rho = 863,0 \text{ кг/м}^3$;
- відпрацьована напівсинтетична моторна олива Elf Evolution 700 STI – злита з картера двигуна автомобіля легкового, після пробігу автомобіля 9800-10000

км. Основні характеристики: $v_{50} = 50,74 \text{ мм}^2/\text{с}$; $v_{100} = 9,58 \text{ мм}^2/\text{с}$; $IV = 90$; $\rho = 874,0 \text{ кг/м}^3$;

- товарна напівсинтетична всесезонна універсальна моторна олива Elf Evolution 700 STI, призначена для використання у звичайних, чи високофорсованих бензинових і дизельних двигунах з турбонаддувом і без нього. Як заявлено виробником, за рахунок значного вмісту диспергуючих, миючих і протиокиснювальних присадок, ця олива забезпечує надійний захист та надійну роботу двигуна за будь-яких умов експлуатації; запобігає процесам утворення нагарів, лакових відкладень на поверхнях деталей камери згорання двигуна, шламів у картері двигуна, відмінно захищає від передчасного зношення ДВЗ [100] Основні характеристики: $v_{50} = 62,73 \text{ мм}^2/\text{с}$; $v_{100} = 12,13 \text{ мм}^2/\text{с}$; $IV = 120$; $\rho = 872,0 \text{ кг/м}^3$.

Для проведення аналізів та наукових експериментів нами були використані нижче перелічені реактиви:

- петролейний ефір – (фр. 40-65°C), використовували марки «ч.д.а.» без додаткового очищення;
- бензен – використовували марки «ч.д.а.» без додаткового очищення;
- 2-пропанол – використовували марки «х.ч.» без додаткового очищення;
- гідрооксид калію – використовували марки «х.ч.» без додаткового очищення;
- водний розчин хлоридної кислоти (непрекурсорний), використовували марки «х.ч.»;
- бензин «Галоша» – використовували марки «х.ч.» без додаткового очищення;
- кристалічний карбамід – використовували марки «х.ч.» без додаткового очищення.

2.2. Методики проведення аналізів

2.2.1. Аналіз фізико-хімічних властивостей напівсинтетичних моторних олив.

Аналіз фізико-хімічних властивостей напівсинтетичних моторних олив здійснювали згідно стандартних методик:

- визначення кінематичної в'язкості здійснювали згідно [101];
- визначення вмісту води визначали згідно [102];
- визначення коксівності олив визначали за [103];
- визначення зольності олив визначали за [104];
- визначення густини олив здійснювали згідно [105];
- визначення значень кислотного числа здійснювали згідно [106];
- визначення температури спалаху досліджуваних олив здійснювали згідно [107];
- визначення температури застигання досліджуваних олив здійснювали згідно [108];
- визначення вмісту механічних домішок у досліджуваних оливах здійснювали згідно [109].

2.2.2. Методика проведення диференційно-термічного аналізу.

Вивчення термічної стійкості зразків напівсинтетичних олив здійснювали за допомогою дериватографа Q-1500D системи «Паулік-Паулік-Ердей» з можливістю реєстрації аналітичного сигналу щодо втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютерної програми [110]. Зразки були проаналізовані у динамічному режимі із швидкістю їх нагрівання 10 град./хв. в середовищі повітря. Маса зразків досліджуваних олив становила 100 мг. Еталонною речовиною слугував оксид алюмінію.

2.2.3. Методика проведення рентгенофлуоресцентного аналізу.

З метою визначення елементного неорганічного складу досліджуваних олив був проведений рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз на

мобільному прецизійному аналізаторі марки EXPERT 3L. Даний прилад призначений для визначення масової частки певних хімічних елементів в однорідних (монолітних) порошкоподібних об'єктах. Перед проведенням аналізу були підготовлені зразки досліджуваних напівсинтетичних олив, які випалювались в муфельній печі впродовж чотирьох годин, надалі охолоджені в ексикаторі та перетерті в порошкоподібний стан [111].

2.2.4. Методика проведення ІЧ-спектрального аналізу напівсинтетичних олив.

ІЧ-спектральний аналіз нових та відпрацьованих олив здійснювали на приладі марки Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми Perkin Elmer у кюветі з селеніду цинку товщиною 0,1036 мм. Для запису й аналізу ІЧ-спектрів була використана програма Spectrum v.10.03.06.

2.3. Методики експериментів

2.3.1. Вакуумна перегонка відпрацьованих напівсинтетичних олив.

Як відомо, перегонку у вакуумі застосовують для розділення сумішей, або очищення висококиплячих речовин, які за температури кипіння за нормального атмосферного тиску окиснюються, термічно розкладаються, полімеризуються тощо. Процес вакуумної перегонки ВО на вузькі оливні фракції проводили на лабораторній установці, яка схематично зображена на рис. 2.1.

Вакуумну перегонку ВО здійснювали за 350°C та залишкового тиску 1,07-1,20 кПа згідно методики, описаної у [112].

2.3.2. Очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом.

Очищення ВНСМО кристалічним карбамідом здійснювали на лабораторній установці, яка схематично зображена на рис 2.2. У реактор, обладнаний механічним перемішуванням, термометром та дозатором для подачі

реагенту, завантажують ВНСМО, 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.

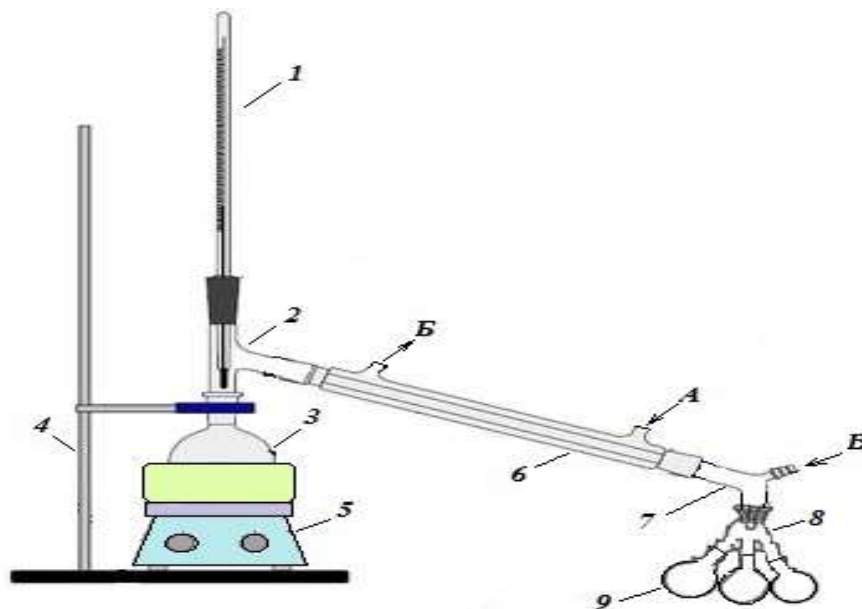


Рис. 2.1. Лабораторна установка вакуумної перегонки ВО
 1 – термометр, 2 – алонж, 3 – круглодонна колба для перегонки, 4 – штатив,
 5 – колбонагрівач, 6 – холодильник, 7 – алонж для вакууму,
 8 – «павук» для розділення; 9 – круглодонна колба-приймач.
 А – вхід холодної води, Б – вихід холодної води, В – під'єднання до
 вакуумної помпи

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 ділильну воронку для відстоювання, після чого нижній шар осаду вилучають, а верхній шар очищеної оливи подають на фільтрування.

2.3.3. Термоокисна регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

Термоокисну регенерацію ВНСМО проводили на лабораторній установці, принципова схема якої наведена на рис. 2.3. Установка складається з реакторного

блоку, системи стиснення і очистки повітря, охолодження і вловлювання газоподібних продуктів реакції і приладів для регулювання та вимірювання температури, тиску, витрат та ін.

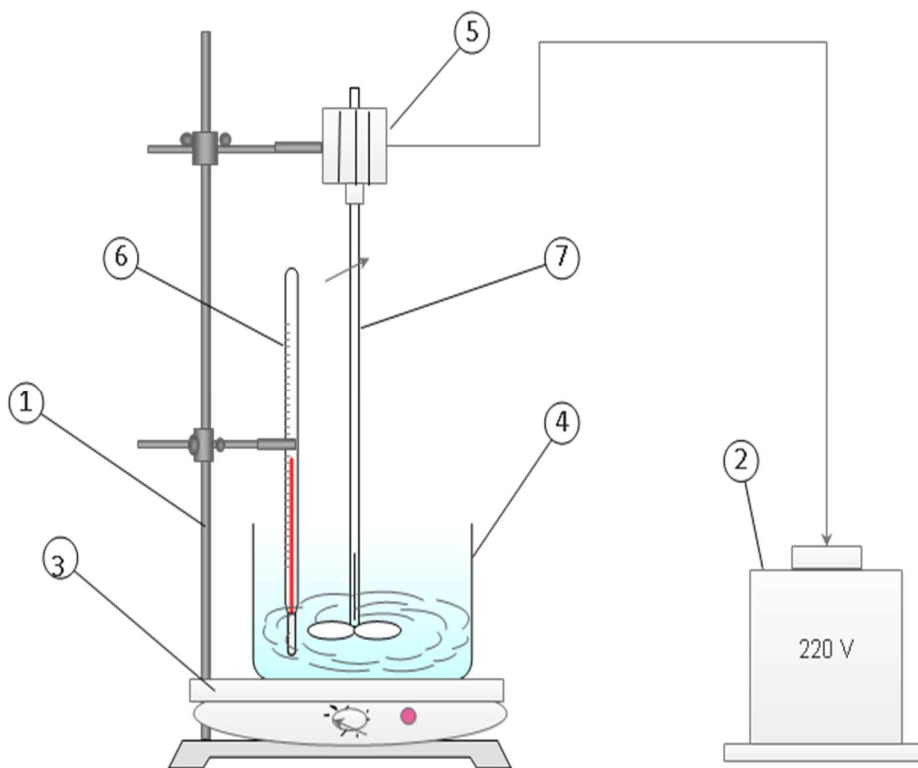


Рис. 2.2. Лабораторна установка для очищення ВНСМО кристалічним карбамідом: 1 – штатив; 2 – блок живлення; 3 – електронагрівач; 4 – ємність; 5 – електродвигун; 6 – термометр; 7 – перемішуючий пристрій

Реакційна суміш завантажується в реактор (1) барботажного типу об'ємом до 0,7 л, який виготовлений з нержавіючої сталі X18H10 і обладнаний штуцером для підводу повітря та фланцем, яким кріпиться до холодильника (2). Температура всередині реактора контролюється за допомогою термопари (5) і регулюється ЛАТРОМ (13). Відпрацьоване повітря, що виводиться з реактора, проходить холодильник (2), в який для охолодження подається вода. У холодильнику (2) в основному конденсуються пари палива і води, що виносяться з реактора. При потребі, перемішування реакційної суміші в реакторі

здійснюється за 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.

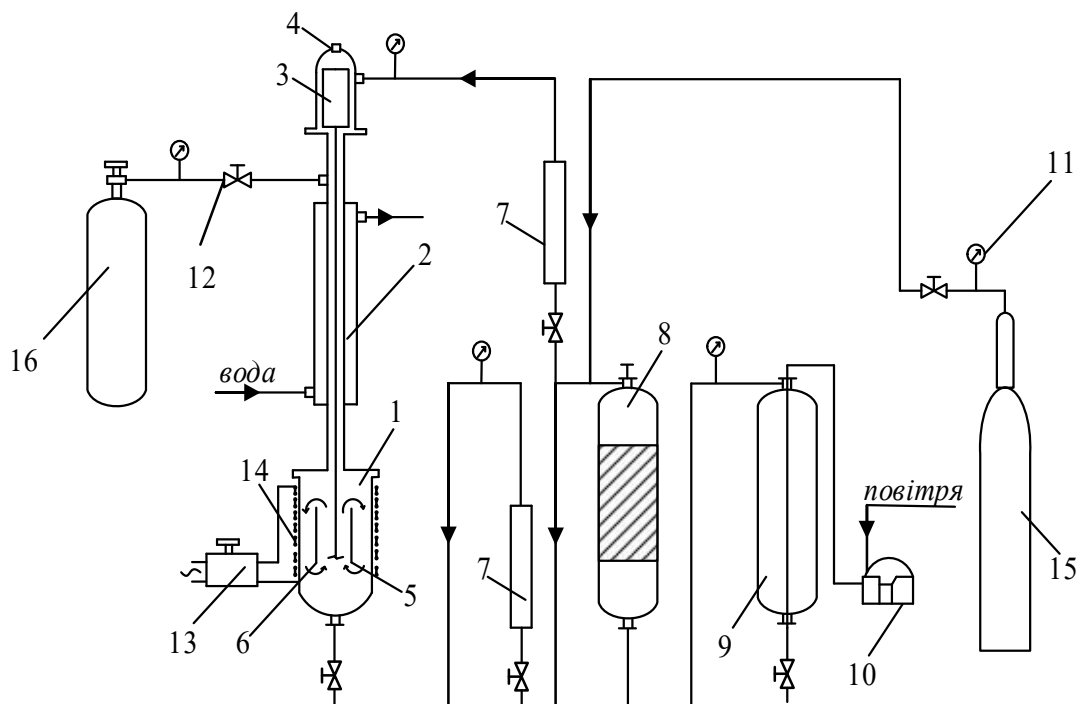


Рис. 2.3. Лабораторна установка термоокиснювальної регенерації ВНСМО

1 – реактор, 2 – холодильники, 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

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: вгору – по внутрішньому простору труби – вниз 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 заміряється термопарою (5) та регулюється ЛАТРом (13).

Після завершення досліду подача повітря в реактор (1) припиняється, вимикається нагрів 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 з низу 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 відділення бажаного оливного компоненту.

РОЗДІЛ 3

ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ДВИГУНАХ АВТОМОБІЛЬНОГО ТРАНСПОРТУ

Внаслідок експлуатації двигунів внутрішнього згорання, мінеральні моторні оливи зазнають змін у своєму складі та властивостях. Це призводить до необхідності регулярної заміни моторної оливи після певного пробігу транспортних засобів. Тривалість ефективної роботи моторної оливи залежить від її характеристик, а також від характеристик двигуна і умов, за яких він працює.

Для вибору оптимального методу регенерації використаних моторних напівсинтетичних олив (ВНСМО), потрібно провести дослідження зі змінами їх властивостей та складу після змащування двигуна впродовж регламентованого пробігу. Для цього було вибрано два типи найбільш поширених мінеральних моторних олив:

- Castrol 10W-40 – олива, призначена для середньофорсованих дизельних двигунів;
- Elf Evolution 700 STI – олива, призначена для середньофорсованих бензинових двигунів.

Дослідження властивостей та складу цих двох типів олив допоможе визначити їх ефективність після використання в ДВЗ і визначити оптимальний метод їх регенерації. Результати цього дослідження допоможуть підвищити тривалість ефективної роботи моторних олив і покращити продуктивність двигуна.

В деяких літературних джерелах [21-26] наведено основні закономірності процесів старіння відпрацьованих олив. Проте ця інформація переважно стосується сумішей змащувальних відпрацьованих олив (ВО). З метою вибору найбільш оптимальної технології регенерації моторних олив, необхідно детально дослідити зміну властивостей та складу саме моторних олив внаслідок тривалого

використання в двигунах внутрішнього згоряння. Для цього використовували стандартизовані методики, які описані в розділі 2.2.

Зокрема, на основі результатів досліджень і даних літератури необхідно встановити ймовірний механізм перетворень окремих компонентів напівсинтетичних моторних оливок під час їхньої експлуатації в двигунах внутрішнього згоряння. Це допоможе зрозуміти процеси, які відбуваються з олівами під час роботи в двигуні і, відповідно, допоможе визначити оптимальний підхід до регенерації моторних оливок для подальшого їх використання.

3.1. Вивчення зміни хімічного складу і експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після використання в дизельному двигуні.

Для проведення досліджень з вивчення зміни властивостей та хімічного складу було використано нову та відпрацьовану напівсинтетичну моторну оливу Castrol 10W-40. Загальна характеристика вибраної оливи подана в розділі 2.1.

Для розкриття механізму перетворень компонентів цієї моторної оливи під час експлуатації в двигунах внутрішнього згоряння, проведено ряд досліджень. В основі цих досліджень лежали такі методи:

- вивчення змін фізико-хімічних показників: досліджувалися зміни властивостей оливи, таких як густина, кінематична в'язкість, температура застигання, температура спалаху тощо. Ці показники допомагають оцінити ступінь зношеності оливи та її здатність забезпечувати ефективне змащення двигуна;
- диференційно-термічний аналіз (ДТА): цей метод дозволяє вивчати зміни теплових характеристик оливи під час її нагрівання або охолодження. Це допомагає виявити ендотермічні та екзотермічні реакції, які можуть вказувати на зміни структури та композиції оливи;
- інфрачервоний спектральний аналіз (ІЧ-спектральний аналіз): цей метод дозволяє досліджувати ідентифікацію та кількісну оцінку змін в молекулярній

структурі оливи. Використання інфрачервоного випромінювання дозволяє аналізувати зв'язки та групи функціональних груп, що присутні в оливі.

- рентгено-флуорисцентний аналіз: цей метод дозволяє точно визначити наявність різних металічних елементів у моторних оливах. Це особливо важливо, оскільки наявність деяких металів у оливі може свідчити про знос двигуна або інші проблеми, які впливають на роботу механізмів. Таким чином, рентгено-флуорисцентний аналіз доповнює інші методи дослідження, які були згадані раніше, і стає ще одним інструментом для більш комплексного аналізу моторних олиг та виявлення змін, що відбуваються під час їхньої експлуатації в двигунах внутрішнього згоряння.

Використання цих методів дозволить зрозуміти механізм перетворень окремих компонентів напівсинтетичних моторних олиг в процесі їх експлуатації в ДВЗ.

3.1.1. Вивчення зміни фізико-хімічних показників напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після використання в ДВЗ.

Для аналізу зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи Castrol 10W-40 під час її використання в дизельному двигуні використовували стандартизовані методики, які описані в підрозділі 2.2. У табл. 3.1 наведені характеристики нової та відпрацьованої оливи Castrol 10W-40.

Встановлено, що під час експлуатації відбувається погіршення в'язкісних характеристик мінеральної моторної оливи Castrol 10W-40, зокрема спостерігається зниження кінематичної в'язкості за 50°C та 100°C, а також індексу в'язкості (ІВ). Ці показники зменшуються настільки, що не відповідають вимогам. Крім того, спостерігається незначне збільшення густини оливи. Ці зміни, ймовірно, виникають як в результаті зміни групового вуглеводневого складу оливи, так і внаслідок присутності незначної кількості дизельного палива, яке потрапляє до оливи. Це підтверджується зниженням температури спалаху моторної оливи.

Зростання значення коксівності у ВНСМО є наслідком збільшення вмісту асфальто-смолистих речовин в оливі.

Велике значення має зміна кислотного числа. Як видно з отриманих результатів (табл. 3.1), кислотне число у відпрацьованій оливі значно перевищує значення нової оливи. Це може бути наслідком утворення окремих кислих сполук під впливом високих температур у дизельному двигуні й наслідком спрацювання мийно-диспергуючих присадок. Це, в свою чергу, може призвести до прискорення процесів корозії деталей кривошипно-шатунної та циліндрової груп ДВЗ.

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні властивості нової та відпрацьованої оливи
Castrol 10W-40

Показники	Castrol 10W-40	
	Нова олива	Відпрацьована олива
В'язкість, мм ² /с:		
за 50 °С	62,61	84,86
за 100 °С	12,46	11,97
v_{50}/v_{100}	5,00	7,09
ІВ	120	60
Густина, кг/м ³	863,0	879,7
Кислотне число, мг КОН/г	1,54	2,25
Вміст води, %	0,06	0,15
Вміст механічних домішок, %	0,0063	0,124
Коксівність, %	0,74	1,55
Показник заломлення, n_D^{20}	1,4692	1,4806
Температура застигання, °С	<-20	-19,5
Температура спалаху, °С (у відкр.тиглі)	217	201

Оцінюючи отримані результати, ми помічаємо, що більшість показників погіршується настільки, що вже не відповідає вимогам до моторної оливи М-10ДМ. Це означає, що олива не виконує своїх функцій і не може більше використовуватися у двигунах внутрішнього згорання.

3.1.2. Вивчення термічної стійкості напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 після використання в дизельному ДВЗ.

Як відомо, моторні оливи відіграють значну роль у забезпеченні надійної роботи двигунів внутрішнього згорання. Їх здатність протидіяти термічним, механічним та хімічним впливам є важливим фактором для забезпечення максимальної тривалості роботи двигуна. Особливо важливою є термічна стійкість оливок, оскільки температура, що виникає на поверхнях тертя та нагрітих деталях, має значний вплив на їх ресурс. Термічна стійкість оливи є одним із основних критеріїв під час вибору моторної оливи для двигунів з різними ступенями навантаження. Водночас, температура також впливає на процеси окиснення та деструкції присадок та основи оливи [113, 114].

Температурний метод випробування мастильних шарів є корисним інструментом для отримання даних про термічну стійкість практично будь-яких мастильних матеріалів під час тертя.

Визначення термічної стійкості напівсинтетичної оливи Castrol 10W-40 здійснювали диференційно-термічним аналізом, за методикою, яка описаною в підрозділі 2.2.3.

За результатами термогравіметричних (TG), диференційних термогравіметричних (DTG) досліджень та за даними диференційного термічного аналізу (DTA) термоліз зразків вихідної та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 відбувається впродовж трьох і чотирьох стадій відповідно (див. табл. 3.2; рис. 3.1, 3.2).

Як бачимо з результатів, поданих у табл. 3.2, термоліз зразка нової оливи Castrol 10W-40 відбувався впродовж трьох стадій. Перша стадія відбувається в інтервалі температур 20-150 °С. Впродовж цієї стадії відбувається незначна

втрата маси зразка, що відповідає виділенню вологи. На кривій ДТА (рис. 3.1) у вище зазначеному інтервалі температур з'являється неглибокий ендотермічний ефект.

Таблиця 3.2

Результати термічних досліджень зразків нової та відпрацьованої моторної оливи Castrol 10W-40

Зразки оливи	Стадії термолізу	Температурний інтервал, °С	Втрата маси зразка, % мас.	Максимум екзотермічного ефекту, °С
Нова олива	I	20-150	0,20	–
	II	150-410	90,10	334
	III	410-550	6,07	446
Відпрацьована олива	I	20-135	0,70	–
	II	135-366	85,13	321
	III	366-430	6,94	420
	IV	430-550	5,89	456

Як бачимо з результатів, поданих у табл. 3.2, термоліз зразка нової оливи Castrol 10W-40 відбувався впродовж трьох стадій. Перша стадія відбувається в інтервалі температур 20-150 °С. Впродовж цієї стадії відбувається незначна втрата маси зразка, що відповідає виділенню вологи. На кривій ДТА (рис. 3.1) у вище зазначеному інтервалі температур з'являється неглибокий ендотермічний ефект.

На другій стадії, що відбувається в інтервалі температур 150-410 °С К і супроводжується інтенсивною втратою маси (90,10%) зразка, має місце термоокисна деструкція компонентів оливи, яка завершується згоранням

залишків деструкції. На кривій DTA (рис. 3.1) у вище зазначеному інтервалі температур з'являється яскравий екзотермічний ефект з максимумом за 334 °С.

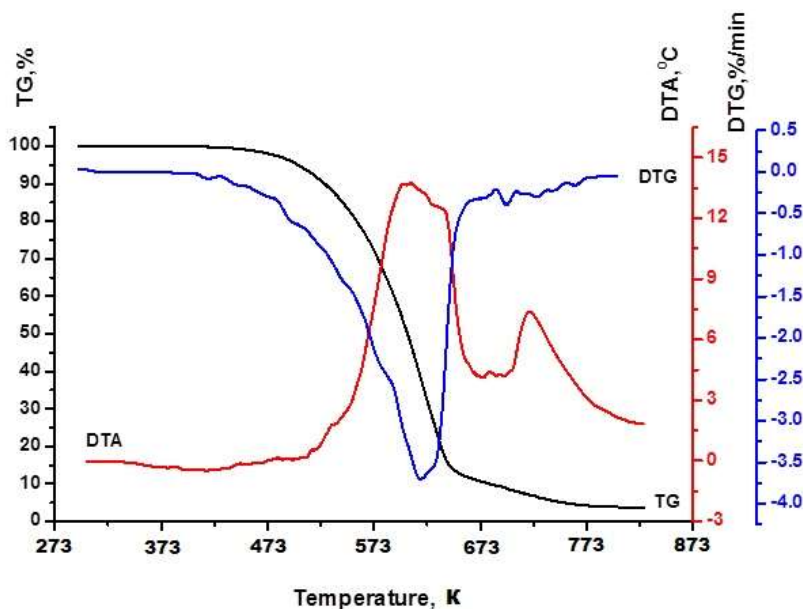


Рис. 3.1. Термограма зразка нової напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40

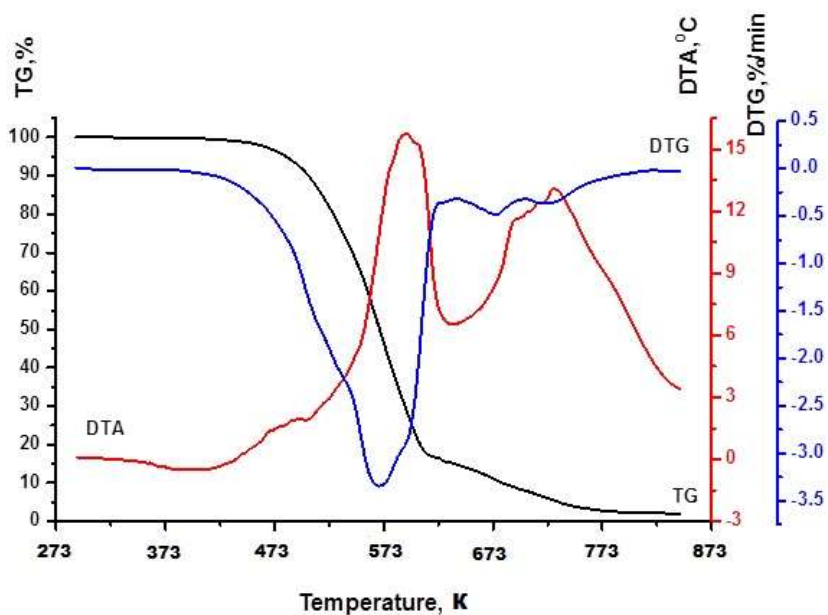


Рис. 3.2. Термограма зразка відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40

На третій стадії, яка відбувається в інтервалі температур 410-550 °С, відбувається згорання піролітичного залишку зразка. Цей процес супроводжується чітким екзотермічним ефектом на кривій ДТА з максимумом за температури 446 °С.

На відмінну від зразка вихідної напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40, термоліз зразка відпрацьованої оливи (рис. 3.2) відбувається впродовж чотирьох стадій.

На першій стадії, яка відбувається в інтервалі температур 20-135 °С, відбувається виділення частково присутньої у зразку ВНСМО вологи. У впродовж цього процесу відбувається незначна втрата маси зразка й поява ендотермічного ефекту на кривій ДТА (рис. 3.3).

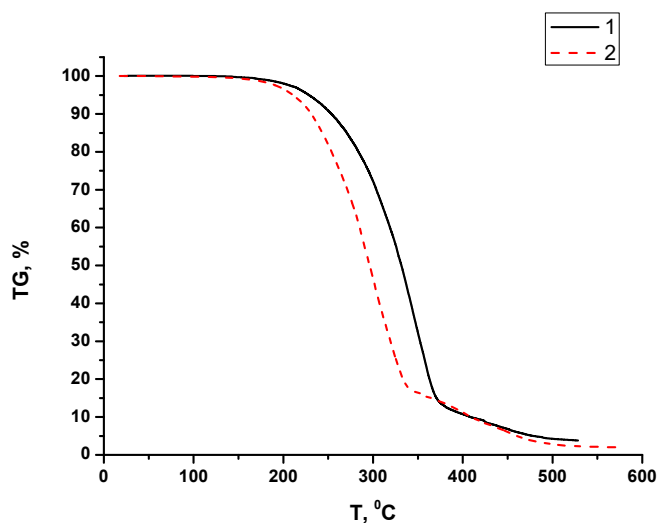


Рис. 3.3. Порівняння кривих TG зразків оливи:

1 – нова олива Castrol 10W-40; 2 – відпрацьована олива Castrol 10W-40

Друга стадія термолізу ВНСМО відбувається в інтервалі температур 135-366 °С. Цій стадії відповідає інтенсивна втрата маси зразка (85,13%) та поява яскравого екзотермічного ефекту на кривій ДТА, з максимумом за температури 321 °С. Впродовж цієї стадії має місце термоокисна деструкція зразка, яка завершується згоранням продуктів деструкції. Слід відмітити, що зразок ВНСМО має меншу термічну стійкість, у порівнянні із зразком вихідної нової

оливи Castrol 10W-40. Початок термоокисної деструкції зразка ВНСМО Castrol 10W40 за 135 °С, у порівнянні із початком термоокисної деструкції зразком нової оливи Castrol 10W-40 за 150 °С, має зміщення в область нижчих температур. Впродовж перебігу термоокисних та деструктивних процесів у зразку ВНСМО Castrol 10W-40 має місце інтенсивна втрата маси (рис. 3.3).

Значення максимуму екзотермічного ефекту другої стадії термоокисної деструкції зразка відпрацьованої оливи Castrol 10W-40 (321°С), у порівнянні із зразком нової оливи Castrol 10W-40 (334°С), має зміщення в область нижчих температур (рис. 3.4). Таку нижчу термічну стійкість зразка ВНСМО можна пояснити зменшенням у ній концентрації присадок, здатних частково сповільнювати процеси термоокиснення працюючої у ДВЗ оливи.

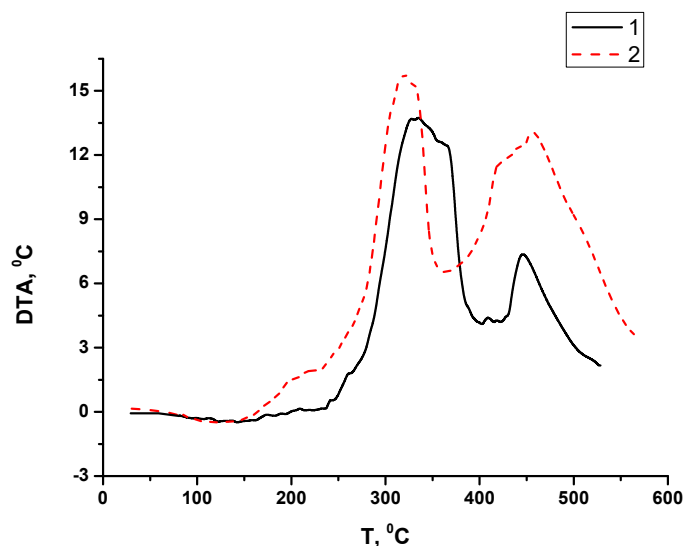


Рис. 3.4. Порівняння кривих ДТА зразків оливи Castrol 10W40:

1 – нова олива, 2 – відпрацьована олива

Отож, на основі отриманих результатів проведених дериватографічних досліджень встановлено, що відпрацьована олива Castrol 10W40 володіє значно нижчою термічною стійкістю, порівняно з термічною стійкістю нової оливи. На наш погляд, це результат зміни вуглеводневого та якісного хімічного складу напівсинтетичної моторної оливи за рахунок тривалого використання в дизельному двигуні.

3.1.3. Вивчення вмісту неорганічних компонентів у напівсинтетичній моторній оливі Castrol 10W-40 після використання в дизельному ДВЗ.

Товарні моторні оливи включають в своєму складі неорганічні компоненти, які складаються з присадок, що додаються в оливу для покращення її експлуатаційних характеристик. Протягом роботи оливи в двигуні внутрішнього згоряння присадки використовуються. Відомо, що ступінь витраченості присадок може служити показником тривалості роботи двигуна та терміну дії мастильних матеріалів [24].

Аналіз вмісту металів, що є індикаторами зносу деталей двигуна, та вивчення закономірностей зміни елементного складу моторних олив становить ефективний інструмент для контролю їх властивостей та діагностики несправних вузлів двигунів. Деякі автомобільні виробники, такі як Detroit Diesel, Caterpillar, Cummins, нормують вміст металів у моторних оливах. Наприклад, при перевищенні концентрації від 15 до 150 ppm таких неорганічних елементів, як залізо, свинець, мідь, олово, алюміній, кремній, бор, натрій, калій, рекомендується заміна моторної оливи [121]. Надмірне збільшення вмісту металів у моторних оливах є однією з причин, які призводять до необхідності періодичної заміни оливи в двигунах внутрішнього згоряння [122].

Переважаюча більшість промислових присадок мастильних матеріалів та їх складових містять різноманітні елементи, такі як кисень, сірку, фосфор, азот, хлор, кальцій, барій, цинк, магній, стронцій, а також різні органічні сполуки з функціональними групами, зокрема карбоксильними, гідроксильними, тіольними, амінними тощо [25].

Дослідники [122] зазначають, що практично всі задачі, пов'язані з визначенням елементного складу різних нафтопродуктів, можна успішно вирішити за допомогою фізичних методів аналізу, таких як атомно-емісійний, атомно-адсорбційний та рентгено-спектральний аналіз.

З точки зору селективності, швидкості, автоматизації, метрологічних характеристик, економічності та продуктивності, рентгено-флуоресцентний аналіз (РФА) є одним з провідних методів для визначення елементного складу

нафтопродуктів. Тому саме цей метод було обрано для дослідження складу нової та відпрацьованої моторної напівсинтетичної оливи Castrol 10W-40.

Визначення елементного складу нової та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 проводили рентгено-флуоресцентним аналізом за методикою, описаною в розділі 2.2.4, а отримані результати досліджень подано у табл. 3.3.

Як бачимо з результатів, поданих у табл. 3.3, у складі нової та відпрацьованої оливи Castrol 10W-40 присутні метали, які є невід'ємною складовою як присадок для мастильних матеріалів, так і важливою складовою деталей циліндро-поршневої групи ДВЗ.

Таблиця 3.3

Елементний склад неорганічної частини моторної напівсинтетичної оливи Castrol 10W-40

Хімічний елемент	Вміст, ppm	
	У новій оливі	У відпрацьованій оливі
Si	95	114
P	443	483
S	396	419
Ca	4180	3669
Cr	–	6
Fe	11	54
Cu	1	22
Zn	1463	1858
Mo	72	24
Pb	–	3

Аналізуючи отримані результати рентгенофлуоресцентного аналізу (табл. 3.3), можемо констатувати про наявність присадок, що входять до пакету комплексних присадок, у новій напівсинтетичній моторній оливі Castrol 10W-40 [15]:

- присутність фосфору, сірки, та цинку – свідчить про наявність в оливі антиокиснювальних та протизношувальних присадок (наприклад: Anti-Wear, ZDDP тощо);
- присутність кальцію, заліза, міді, – про наявність мийно-диспергуючих присадок;
- присутність молібдену – характеризує присутність модифікаторів тертя (наприклад, MoS₂, нафтенат свинцю), а також інгібіторів корозії, реметалізаторів та антифрикційних добавок.

У випадку зміни вмісту вище зазначених металів у ВНСМО може свідчити про наявність у її складі елементів зношування деталей циліндро-поршневої групи ДВЗ, а також про потрапляння в оливу сторонніх механічних забруднень. Наявна інформація про наявність металів у відпрацьованій оливі дозволяє оцінити технічний стан двигуна [14, 15].

Вище ідентифіковані метали у ВНСМО (залізо, молібден, свинець) є обов'язковими складовими металевих сплавів деталей будь-якого двигуна. Під час його експлуатації мікроскопічні частинки металу стираються з робочих поверхонь і потрапляють у моторну оливу. Так, залізо є основним конструкційним матеріалом і входить до складу найважливіших деталей: блоку циліндрів, головки блоку циліндрів, клапанів, колінчастого і розподільного валів, шатунів, поршневих пальців, оливної помпи. Підвищений вміст заліза у відпрацьованій оливі, зазвичай, свідчить про зношування одного або декількох вузлів двигуна. Титан, що характеризується своєю міцністю є основним елементом у складі сплаву для виготовлення турбін, пружин і клапанів. Молібден, як зносостійкий метал, найчастіше зустрічається в поршневих кільцях та підшипниках кочення. Свинець часто застосовується в покриттях на основі бабіту, а також для легування сплавів, що використовуються в шатунах і вкладишах корінних підшипників колінчастого вала. Його вміст у ВНСМО свідчить про зношування підшипників колінчастого вала тощо. Зменшення вмісту кальцію у ВНСМО свідчить про зношування мийно-диспергуючих присадок або інгібіторів корозії. Фосфор та сірка містяться в складі металевих

деталей у не значній кількості для надання поверхням деталей хімічної інертності. Підвищення їх вмісту свідчить про зношення металевих поверхонь тертя деталей ДВЗ. Водночас, однією з причин збільшення кількості неорганічних компонентів у працюючій моторній оливі є доливання нової порції оливи у картер ДВЗ між її замінами. Зазвичай, доливання нової оливи здійснюють на двигунах із значним пробігом (наближенням ремонтного періоду) з метою 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.

3.1.4. ІЧ-спектральний аналіз напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40.

Фізико-хімічні та технологічні характеристики нафтопродуктів, включаючи моторні оливи, значно залежать від процесів окиснення вуглеводневих компонентів. Оскільки склад кисневмісних сполук, що формуються в різних технологічних процесах, має низьку концентрацію та різноманітність типів структур та ізомерів, це область, яка потребує додаткових досліджень [115].

Для визначення складу вуглеводневих та неуглеводневих сумішей, метод інфрачервоної спектроскопії вважається одним з найбільш інформативних та чутливих методів. Його перевагою є висока чутливість та необхідність лише мінімальних хімічних реагентів для аналізу [116]. Дослідження нафтопродуктів здійснюються в різних діапазонах інфрачервоного спектра – ближній, середній та дальній областях [117].

Застосування ІЧ-спектроскопії для аналізу напівсинтетичних моторних олив дозволяє здійснювати контроль якості оливи, оцінювати ступінь її окиснення, визначати вміст присадок та інші характеристики. Зокрема, ІЧ-спектроскопія, спільно з структурно-груповим аналізом вуглеводневої частини оливи, дозволяє докладно вивчати склад напівсинтетичних моторних олив.

Цей метод рекомендовано використовувати для моніторингу стану робочої моторної оливи. Це досягається шляхом порівняння ІЧ-спектрів відпрацьованої оливи, взятої з картера двигуна, з товарною оливою тієї ж марки [118].

ІЧ-спектроскопічне дослідження нової та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 здійснювали за методикою, описаною в розділі 2.2.5, а записані ІЧ-спектри зображені на рис. 3.5 й 3.6.

На підставі отриманих ІЧ-спектрів (див. рис. 3.5, 3.6) було встановлено, що ІЧ-спектри свіжої та відпрацьованої напівсинтетичної оливи Castrol 10W-40 відрізняються, що свідчить про наявність змін у хімічному складі оливи в процесі її експлуатації.

В процесі використання оливи у ДВЗ відбувається утворення і накопичення продуктів старіння, до яких належать: спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо.

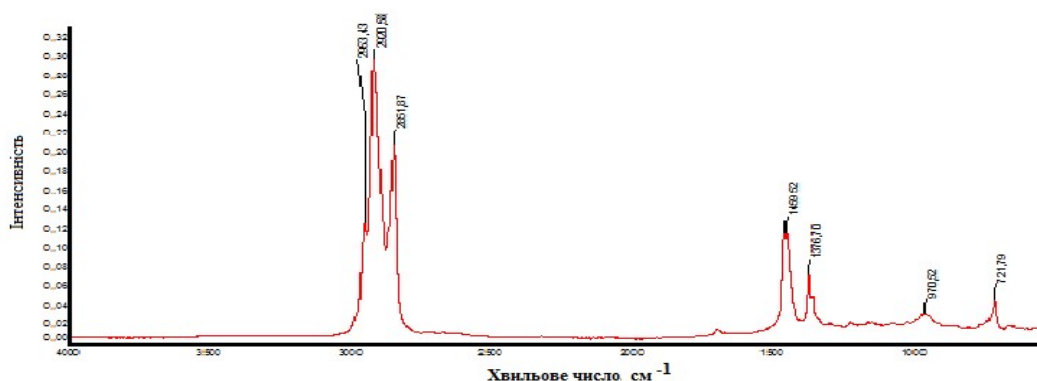


Рис. 3.5. ІЧ-спектр нової напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40

Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, які містять С=О групу підтверджені смугами поглинання при 1740-1690 cm^{-1} . Водночас, у спектрі вихідної оливи відсутні смуги поглинання, характерні для цих сполук. Карбонові кислоти у відпрацьованій оливі були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області 1720-1680 cm^{-1} , чого не

спостерігається в ІЧ-спектрі вихідної оливи. Це підтверджує також високе значення кислотного числа відпрацьованої оливи (табл. 3.1). Присутність естерів, як продуктів старіння оливи, підтверджується у відпрацьованій оливі Castrol 10W-40 в області 1740-1730 cm^{-1} , що відповідає смугі поглинання C=O групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання в області при 1235-1225 cm^{-1} , що характерно для валентних коливань C-O зв'язку. Аналізуючи ІЧ-спектри олив можемо констатувати відсутність естерів у вихідній оливі Castrol 10W-40. Наявність карбонільної групи C=O, яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах виявлена в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи Castrol 10W-40, та підтверджена смугами поглинання при 1725-1620 cm^{-1} , чого не спостерігається в ІЧ-спектрі вихідної оливи.

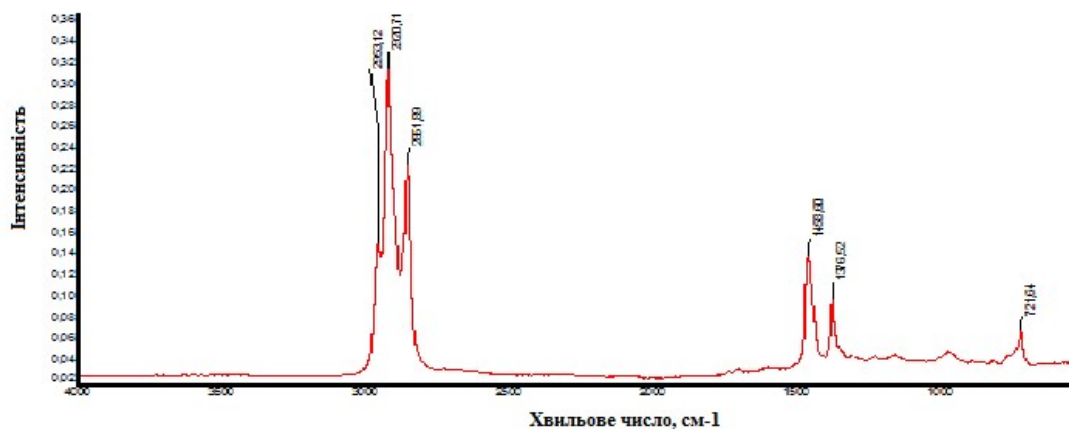


Рис. 3.6. ІЧ-спектр відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40

Присутність спиртів, як продуктів старіння оливи, була виявлена у відпрацьованій оливі в області 1725-1695 cm^{-1} , що підтверджується смугою поглинання C=O групи, а також смугою поглинання в області 1165-1125 cm^{-1} , що характерно для деформаційних коливань C-O групи. Порівнюючи ІЧ-спектр відпрацьованої оливи можемо констатувати відсутність спиртів у вихідній оливі Castrol 10W-40. Прості етери були ідентифіковані у відпрацьованій оливі в області 1125-1025 cm^{-1} асиметричними валентними коливаннями C-O-C зв'язку,

однак у вихідній оливі ці коливання відсутні. В ІЧ-спектрі вихідної оливи в області $1020-960 \text{ см}^{-1}$ виявлено смугу поглинання, характерну для протизношувальних присадок ZDDP. Інтенсивність смуги поглинання для цієї присадки в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи є дещо меншою, що вказує на спрацювання присадки.

3.2. Вивчення зміни хімічного складу і експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після використання в бензиновому двигуні.

З метою визначення зміни хімічного складу та експлуатаційних властивостей нами було обрано доступну та широко використовувану нову й відпрацьовану напівсинтетичну моторну оливу для бензинових двигунів Elf Evolution 700 STI. Загальна характеристика обраних олив наведена в підрозділі 2.1.

Для розкриття механізму перетворень компонентів даної оливи під час її використання в двигунах внутрішнього згоряння, проводили аналіз фізико-хімічних показників та використовували диференційно-термічний, рентгено-флуоресцентний та ІЧ-спектральний методи дослідження.

3.2.1. Вивчення зміни фізико-хімічних показників напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після використання в ДВЗ.

Для проведення аналізу зміни основних фізико-хімічних показників мінеральної моторної оливи Elf Evolution 700 STI внаслідок її використання в бензиновому двигуні, використовували стандартизовані методики, які описані у підрозділі 2.2. В табл. 3.4 наведена характеристика свіжої та відпрацьованої оливи Elf Evolution 700 STI.

Як бачимо з отриманих результатів, поданих у табл. 3.4, можемо констатувати, що відпрацьована моторна напівсинтетична олива характеризується нижчими значеннями в'язкості та індексом в'язкості, у

порівнянні із значеннями в'язкостей свіжої оливи. Таку зміну значень в'язкості ВНСМО можна пояснити тим, що під час роботи бензинового двигуна в різних режимах механічних та теплових навантажень в оливу переходить певна кількість палива, що не згоріла у циліндрі ДВЗ, і як наслідок – олива розріджується. Це підтверджується зниженням температури спалаху оливи через присутність залишків бензинового палива. Крім цього, у ВНСМО відбувається зміна групового вуглеводневого складу, що підтверджується зміною показника заломлення.

Таблиця 3.4

Характеристика нової та відпрацьованої оливи Elf Evolution 700 STI

Показники	Elf Evolution 700 STI	
	Нова олива	Відпрацьована олива
В'язкість, мм ² /с:		
за 50 °С	62,73	50,74
за 100 °С	12,13	9,58
v_{50}/v_{100}	5,74	5,30
ІВ	120	90
Густина, кг/м ³	872	874
Кислотне число, мг КОН/г	1,12	2,43
Вміст води, %	сліди	0,11
Вміст механічних домішок, %	0,0095	0,112
Зольність, %	0,017	0,600
Коксівність, %	1,04	1,83
Показник заломлення, n_D^{20}	1,4769	1,4784
Температура застигання, °С	≤ - 25	- 15
Температура спалаху, °С (у відкр.тиглі)	232	206

Водночас, відпрацьована олива ELF Evolution 700 STI характеризується вищим значенням вмісту води і механічних домішок, ніж свіжа олива, що

свідчить про роботу ДВЗ у різних теплових навантаженнях та зношення деталей циліндро-поршневої групи. Значення коксивності оливи в процесі експлуатації збільшується, що очевидно, також є результатом зміни групового складу. Однак, найбільш вагомим бракувальним показником старіння оливи є значення кислотного числа, який в процесі експлуатації оливи у ДВЗ зростає (табл. 3.4) в результаті чого олива набуває агресивних властивостей до металевих деталей ДВЗ, що призводитиме до хімічного руйнування поверхонь деталей та трибовузлів ДВЗ.

Отож, як і у випадку з моторною оливою Castrol 10W-40, основні характеристики якості погіршуються при використанні оливи марки Elf Evolution 700 STI і вона не відповідає діючим вимогам. Це перешкоджає подальшому її використанню в двигунах внутрішнього згорання.

3.2.2. Вивчення термічної стійкості напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI після її використання у бензиновому ДВЗ.

Термічну стійкість нової та відпрацьованої моторної напівсинтетичної оливи Elf Evolution 700 STI визначали за методикам, описаними в розділі 2, а отримані результати досліджень подано у табл. 3.5 та зображено на рис. 3.5-3.8.

Таблиця 3.5

Результати термічних досліджень зразків нової та відпрацьованої моторної оливи ELF Evolution 700 STI

	Стадія процесу	Температурний інтервал, °C	Втрата маси зразка оливи, %
Нова олива	I	164 – 269	3,58
	II	269 – 390	53,89
	III	390 – 550	19,33
Відпрацьована олива	I	20 – 164	1,70
	II	164 – 257	6,23
	III	257 – 380	74,91
	IV	380 – 550	17,18
	IV	380 - 550	17,18

За результатами термогравіметричних (TG), диференційних термогравіметричних (DTG) досліджень та за даними диференційного термічного аналізу (DTA) термоліз зразків вихідної та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI відбувається впродовж трьох і чотирьох стадій відповідно (табл. 3.5, рис. 3.5, 3.6).

Як бачимо з табл. 3.5, процес термолізу зразка свіжої напівсинтетичної моторної оливи відбувається впродовж трьох стадій.

У першій стадії процесу термолізу зразка нової напівсинтетичної оливи ELF Evolution 700 STI, в інтервалі температур 164-269°C, відбуваються початкові деструктивні та термоокисні процеси найменш термічно нестійких вуглеводневих компонентів зразка напівсинтетичної оливи. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразка оливи (3,58%) та появою незначного екзотермічного ефекту на кривій ДТА (рис. 3.5).

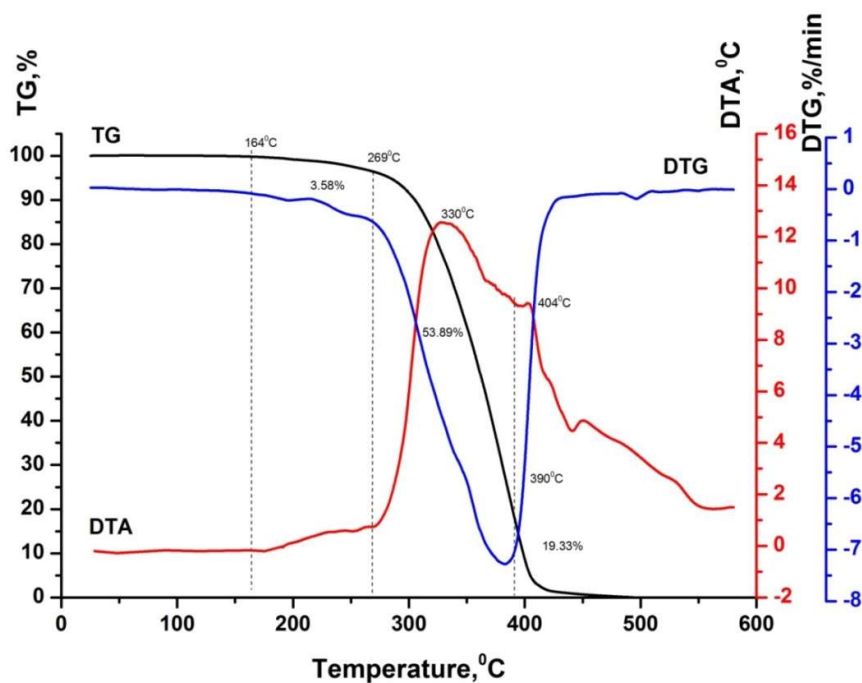


Рис. 3.5. Термограма зразка нової напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Водночас в інтервалі 269-390°C впродовж другої стадії процесу термолізу, відбуваються глибокі деструктивні та термоокисні процеси вуглеводневих

компонентів зразка нової оливи, які завершуються згоранням залишків після термічної деструкції. Цей процес відбувається з інтенсивною втратою маси зразка оливи ELF Evolution 700 STI (53,89%) та появою стрімкого екзотермічного ефекту з максимумом за температури 330°C, що зображено на кривій ДТА (рис. 3.5).

Впродовж третьої стадії процесу термолізу, в температурних межах 390-500°C має місце згорання карбонізованого залишку зразка нової оливи ELF Evolution 700 STI, яке відбувається з втратою маси зразка оливи 19,33% та екзотермічним ефектом, зображеним кривій ДТА (рис. 3.5).

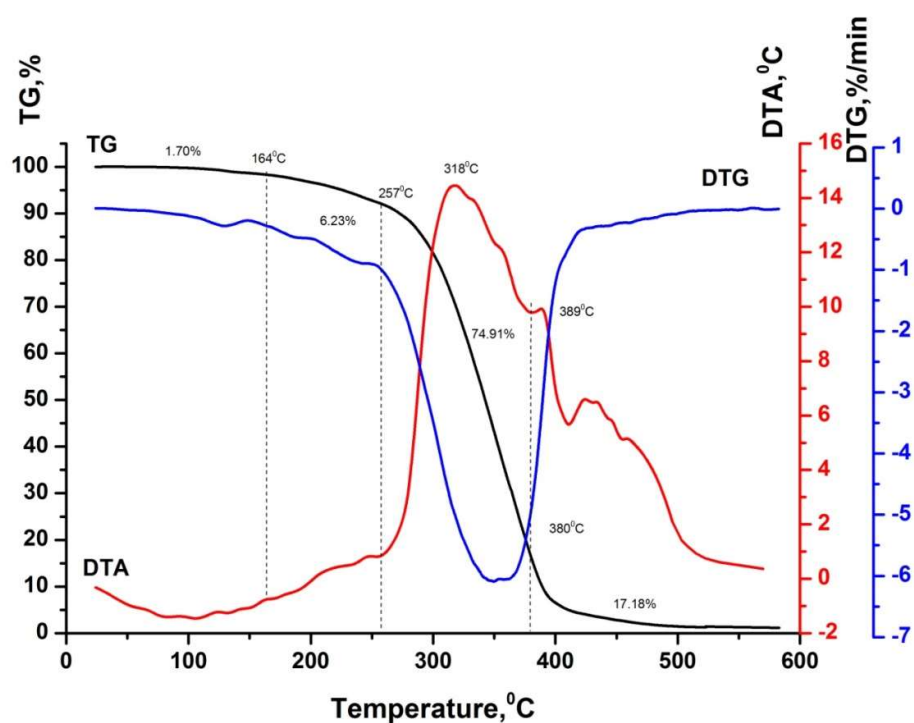


Рис. 3.6. Термограма зразка нової напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Слід зауважити, що на вигляд термограма зразка відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STA на певних стадіях процесу термолізу дещо відрізняється від термограми зразка нової оливи. Очевидь, це вказує на незначну відмінність в хімічному складі зразків цих оливи.

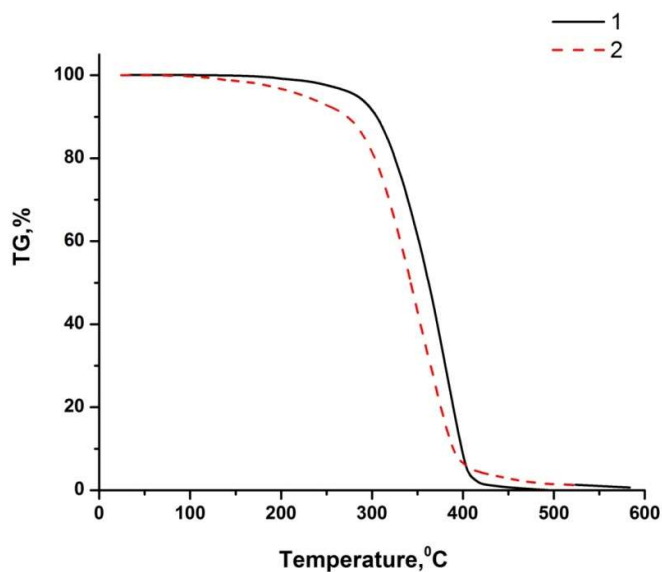


Рис. 3.7. Порівняння кривих TG зразків оливи ELF Evolution 700 STI:

1 – нова олива, 2 – відпрацьована олива

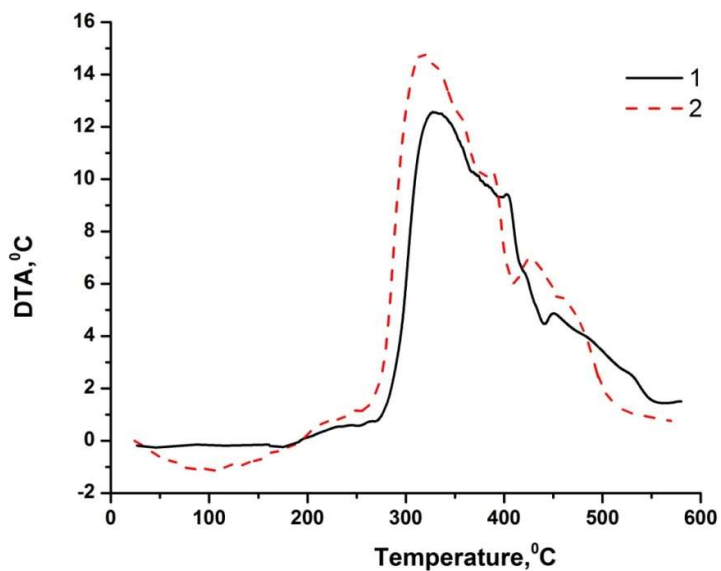


Рис. 3.8. Порівняння кривих DTA зразків оливи ELF Evolution 700 STI:

1 – нова олива, 2 – відпрацьована олива

На відміну від зразка нової оливи ELF Evolution 700 STI, зразок відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи у низькотемпературному інтервалі від 20 до 164°C впродовж першої стадії процесу термолізу відбувається

втрата летких вуглеводневих компонентів, які утворились впродовж експлуатації оливи у бензиновому ДВЗ. Це підтверджується незначною втратою маси зразка оливи (1,70 %) та появою незначного ендотермічного ефекту, що зображений на кривій ДТА (рис. 3.6).

Впродовж другої стадії процесу термолізу, в інтервалі від 164 до 257°C у зразку відпрацьованої оливи починають відбуватись деструктивні й термоокисні процеси. Вони супроводжуються втратою маси зразка відпрацьованої оливи (6,23%) та появою екзотермічного ефекту, що зображений на кривій ДТА (рис. 3.6). Слід зазначити, що у зразку відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI міститься більше вуглеводневих компонентів, здатних до термічного розкладу, порівняно із зразком свіжої оливи. Це підтверджується більш інтенсивною втратою маси зразка свіжої оливи.

Впродовж третьої стадії процесу термолізу, в температурному інтервалі від 257 до 380°C, у зразку відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI мають місце активні деструктивні та термоокисні процеси, які завершуються згоранням залишків продуктів деструкції вуглеводневої частини. Процес супроводжується стрімким екстремумом, що зображений на кривій ДТГ (рис. 3.6) та появою екзотермічного ефекту, що зображений на кривій ДТА. В інтервалі температур 380-600°C відбувається згорання залишків продуктів деструкції зразка відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI.

Слід відмітити, що зразок відпрацьованої оливи відзначається нижчою термічною стійкістю, у порівнянні із зразком нової оливи. Про це свідчить зміщення температури початку інтенсивної втрати маси зразка відпрацьованої оливи (257°C), у порівнянні із зразком нової оливи (269°C), в область нижчих температур. В процесі термоокиснення і горіння зразок відпрацьованої оливи більш інтенсивно втрачає масу (74,91%), ніж зразок свіжої оливи (53,89%). Максимум основного екзотермічного ефекту (318°C) зразка відпрацьованої оливи, у порівнянні із зразком свіжої оливи (330°C) зміщений в область нижчих температур.

Загалом, відпрацьована моторна олива має меншу термічну стабільність, порівняно із новою оливою. Це відбулось через зниження концентрації антиокиснювальних присадок у відпрацьованій оливі та зміни її хімічного складу внаслідок тривалого використання у двигуні внутрішнього згорання.

3.2.3. Вивчення вмісту неорганічних компонентів у напівсинтетичній моторній оливі ELF Evolution 700 STI після використання в бензиновому ДВЗ.

Як відомо, товарні моторні оливи своєму складі містять неорганічні компоненти, які входять до складу присадок, що вводяться в оливу для покращення її експлуатаційних властивостей. Під час активного використання оливи у ДВЗ присадки спрацьовуються, руйнуються та забруднюють оливу продуктами їх розкладу. Відомо, що за спрацьованістю присадок можна констатувати про довговічність роботи двигуна й термін використання змащувальних олив. [12]. А тому, аналізуючи вміст металів (індикаторів механічного зносу деталей ДВЗ) та закономірності зміни елементного складу оливи, можна ефективно контролювати властивості моторних олив й діагностувати несправні трибологічні вузли двигунів.

На сьогодні, виробники автомобілів, зокрема, Detroit Diesel, Caterpillar, Cummins та інші суворо нормують вміст металів у моторних оливах. Так, вище зазначені автомобілевиробники при перевищенні допустимого вмісту у працюючій оливі таких металів, як залізо, хром, свинець, мідь, олово, алюміній, натрій, калій й неметалів (кремній, бор) від 15 до 150 ppm рекомендують замінити працюючу моторну оливу на нову [15]. Понаднормове збільшення вмісту металів в моторних оливах є однією з причин їх періодичної заміни у ДВЗ.

Для вивчення елементного складу нової та відпрацьованої моторної напівсинтетичної оливи ELF Evolution 700 STI використано рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА), який є одним з провідних, селективних та швидких методів для визначення елементного складу нафтопродуктів, за методикою, описаною в розділі 2. Отримані результати проведених досліджень подано у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Елементний склад неорганічної частини моторної напівсинтетичної оливи
ELF Evolution 700 STI

Елемент	Вміст в оливі, ppm	
	Нова	Відпрацьована
S	208	208
Ca	3528,8	3266,6
V	0,1	0,1
Cr	1,9	1,9
Mn	0,1	0,1
Fe	0,9	10,0
Ni	0,4	0,4
Cu	10,4	12,2
Zn	1234,7	1169,2
Ba	0,1	0,1
Mo	115,1	111,3
Pb	0,5	1,0

Аналізуючи отримані результати рентгенофлуоресцентного аналізу (табл. 3.6) можемо констатувати про наявність присадок, що входять до пакету комплексних присадок, у вихідній напівсинтетичній моторній оливі ELF Evolution 700 STI [15]:

- присутність сірки та цинку свідчить про наявність в оливі антиокиснювальних та протизношувальних присадок (наприклад: ЛАНІ-317, Anti Wear, ZDDP тощо);
- присутність кальцію, хрому, заліза, міді, – про наявність мийно-диспергуючих присадок (наприклад: СК-3);
- присутність молібдену, свинцю – характеризує присутність модифікаторів тертя (наприклад, MoS₂, нафтенат свинцю), а також інгібіторів корозії, реметалізаторів та антифрикційних добавок.

У випадку змінив місту вище зазначених металів у ВНСО може свідчити про наявність у її складі елементів зношування деталей циліндро-поршневої групи ДВЗ, а також про потрапляння в оливу сторонніх механічних забруднень. Наявна інформація про наявність металів у відпрацьованій оливі дозволяє оцінити технічний стан двигуна [14, 15].

Вище ідентифіковані метали у ВНСМО (залізо, молібден, свинець) є обов'язковими складовими металевих сплавів деталей будь-якого двигуна. Під час його експлуатації мікроскопічні частинки металу стираються з робочих поверхонь і потрапляють у моторну оливу. Так, залізо є основним конструкційним матеріалом і входить до складу найважливіших деталей: блока циліндрів, головки блоку циліндрів, клапанів, колінчастого і розподільного валів, шатунів, поршневих пальців, оливної помпи. Підвищений вміст заліза у відпрацьованій оливі, зазвичай, свідчить про зношування одного або декількох вузлів двигуна. Молібден, як зносостійкий метал, найчастіше зустрічається в поршневих кільцях та підшипниках кочення. Свинець часто застосовується в покриттях на основі бабіту, а також для легування сплавів, що використовуються в шатунах і вкладишах корінних підшипників колінчастого вала. Його вміст у ВНСМО свідчить про зношування підшипників колінчастого вала тощо. Зменшення вмісту кальцію у ВНСМО свідчить про зношування мийно-диспергуючих присадок або інгібіторів корозії. Сірка міститься в складі металевих деталей у незначній кількості для надання поверхням деталей хімічної інертності. Підвищення їх вмісту свідчить про зношення металевих поверхонь тертя деталей ДВЗ. Водночас, однією з причин збільшення кількості неорганічних компонентів у працюючій моторній оливі є доливання нової порції оливи у картер ДВЗ між її замінами. Зазвичай, доливання свіжої оливи здійснюють на двигунах із значним пробігом (наближенням ремонтного періоду) з метою 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.

3.2.4. ІЧ-спектральний аналіз напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI.

В процесі використання оливи у ДВЗ відбувається утворення і накопичення продуктів старіння, до яких належать: спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо. З метою виявлення у ВНСО цих сполук були здійснені ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідної і відпрацьованої моторної напівсинтетичної оливи ELF Evolution 700 STI за методикою, описаною в розділі 2. Отримані результати досліджень зображено на рис. 3.9 та 3.10.

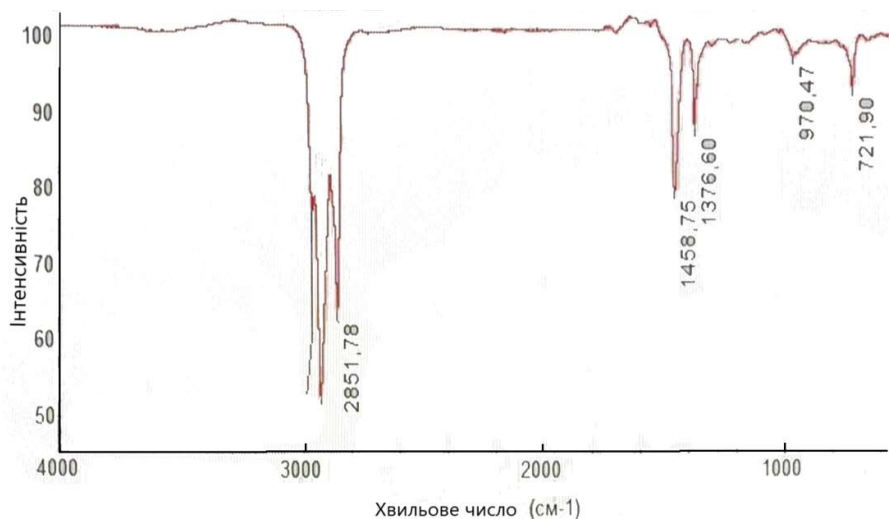


Рис. 3.9. ІЧ-спектр нової напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Аналізуючи ІЧ-спектри свіжої та відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI можна ідентифікувати первинні кисневмісні продукти «старіння»: альдегіди, кетони, спирти, етери, естери та органічні кислоти, що утворюються внаслідок перебігу процесів окиснення, полімеризації, термічного розкладу, рекомбінації, ущільнення вуглеводнів моторної оливи внаслідок її використання у ДВЗ. Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи що містять С=О групу, підтверджені смугами поглинання в області смуг поглинання при 1740-1690 см^{-1} . Однак, у спектрі вихідної НПСО відсутні смуги поглинання, що характерні для таких сполук. Органічні кислоти у відпрацьованій НСМО були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області смуг поглинання 1720-1680 см^{-1} , чого не виявлено в ІЧ-спектрі вихідної

напівсинтетичної моторної оливи. Це підтверджує завищене значення кислотного числа відпрацьованої НПСМО (табл. 3.4). Присутність естерів підтверджується в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI в області смуг поглинання при $1740\text{-}1730\text{ см}^{-1}$, що відповідає смузі поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання при $1235\text{-}1225\text{ см}^{-1}$, що є характерно для валентних коливань $\text{C}-\text{O}$ зв'язку [17].

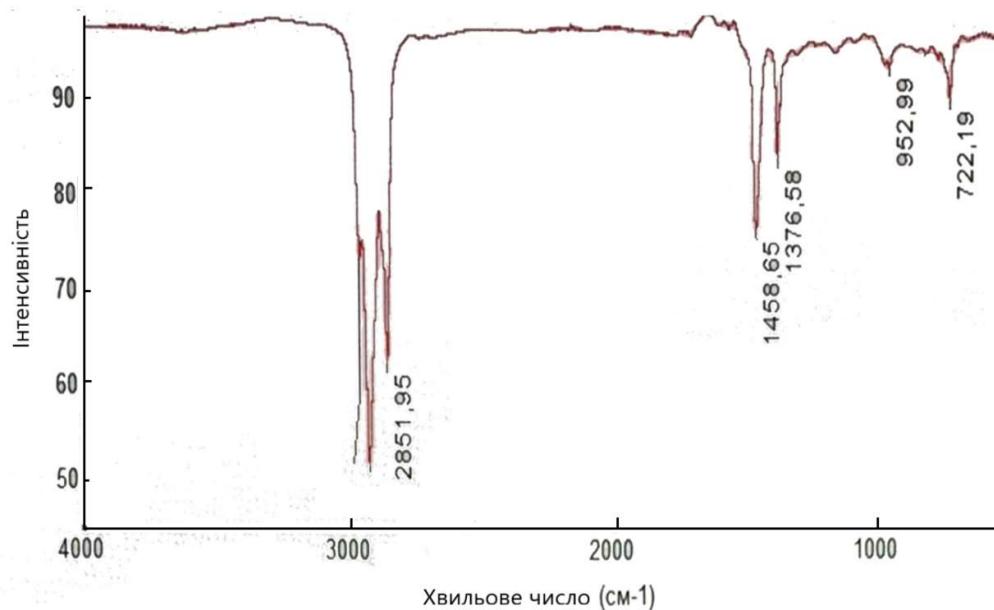


Рис. 3.10. ІЧ-спектр відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Аналізуючи ІЧ-спектри олив можемо констатувати про відсутність естерів у новій оливі ELF Evolution 700 STI. Наявність карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах виявлена в ІЧ-спектрі ВНСО та підтверджена смугами поглинання в області смуг поглинання $1725\text{-}1620\text{ см}^{-1}$. Водночас, в ІЧ-спектрі вихідної оливи не виявлено смуги поглинання, що характеризують присутність естерів [17].

Присутність спиртів, як одних з первинних продуктів старіння оливи, була виявлена у ВНСМО в області смуг поглинання при $1725\text{-}1695\text{ см}^{-1}$, що підтверджується смугою поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи, а також смугою поглинання при $1165\text{-}1125\text{ см}^{-1}$, що характерно для деформаційних коливань $\text{C}-\text{O}$ групи. Порівнюючи ІЧ-спектр ВНСМО можемо стверджувати про відсутність спиртів у

вихідній оливі ELF Evolution 700 STI. Етери у ВНСМО були ідентифіковані в області смуг поглинання при 1125-1025 cm^{-1} асиметричними валентними коливаннями С-О-С зв'язку, однак в ІЧ-спектрі вихідної оливи ці коливання відсутні.

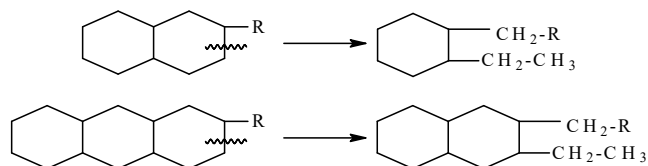
3.3. Передбачуваний механізм перетворень напівсинтетичних моторних олив після їх використання у ДВЗ.

У попередніх підрозділах 3.1 та 3.2 було досліджено основні закономірності, пов'язані з процесами старіння моторних олив. Встановлено, що при використанні олив у двигунах у їх складі відбуваються процеси окиснення, термічного розкладу, ущільнення, розкладу присадок, додавання механічних домішок тощо. З метою встановлення механізму, за яким компоненти моторних олив зазнають змін під час їх використання у двигунах, був проведений докладний аналіз вище вивчених олив (див. розділи 3.1 та 3.2 відповідно). Цей аналіз був проведений з використанням методик, що відповідають вимогам стандартів, наведених у розділі 2.

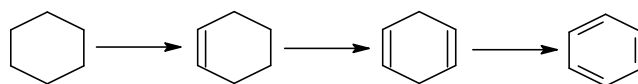
Підтвердженням процесів окиснення вуглеводневих компонентів олив є результати досліджень, які були описані вище в підрозділах 3.1 та 3.2. Конкретно, в ході ІЧ-спектрального аналізу відпрацьованої оливи були виявлені кисневмісні сполуки, яких не було присутніми у початковій оливі, і також спостерігається підвищення кислотного числа ВО. Крім цього, відбувається зміна групового складу оливи.

Окрім впливу кисню повітря на оливу, важливий вплив на неї під час експлуатації має висока температура ДВЗ, зокрема в циліндрах. Дослідники в роботі [119] дійшли висновку, що в процесі використання моторних олив відбуваються термодеструкція та ущільнення молекул їх вуглеводневих компонентів. Відповідно до отриманих результатів, була розроблена схема перетворень компонентів моторних олив.

Отже, процес розриву кільця в нафтових вуглеводнях протікає відповідно до наступних моделей, призводячи до створення моно- та біциклічних структур нафтових вуглеводнів:



Подальше перетворення отриманих моно- та біциклічних нафтенів відбувається через реакції дегідрування, які призводять до утворення моно- і біциклодіолефінових сполук, а також ароматичних вуглеводнів:



Сформовані нафтові структури різного типу - моно-, бі- та поліциклічні, відрізняються низькою стійкістю та можуть взаємодіяти між собою. Це призводить до зниження вмісту всіх нафтових сполук у використовуваній оліві та збільшення кількості асфальтено-смолистих речовин.

Можна висловити вплив структури вуглеводнів мінеральних олів на їх в'язкість наступним чином: [21]:

- нафтові та ароматичні вуглеводні однакової структури виявляють різну в'язкість: найбільш в'язкі - гомологи циклогексану, найменш в'язкі - гомологи бензолу, тоді як гомологи циклопентану розташовані в середньому діапазоні в'язкості. Отже, вуглеводні з послідовністю нафто-ароматичних властивостей, а також частково гідрогеновані двокільцеві ароматичні вуглеводні, проявляють вищу в'язкість порівняно з відповідними ароматичними сполуками;
- зі збільшенням кількості кілець у молекулі вуглеводнів спостерігається зростання в'язкості;
- розташування кілець у молекулах циклічних похідних парафінових вуглеводнів має вплив на величину їх в'язкості;

- включення бічних груп в молекулу циклічних вуглеводнів збільшує їх в'язкість.

Це підтверджується результатами дериватографічних досліджень, а також аналізом зміни ключових показників експлуатації масел під час їх використання у внутрішньому згоранні двигуна.

Наступний аспект "старіння" моторних оливок відноситься до впливу присадок. Однією з причин цього є зміна складу та концентрації активних домішок через їх використання для виконання відповідних функцій. Наприклад, мийно-диспергуючі присадки використовуються для видалення утворених твердих відкладень, що формуються під час роботи двигуна, та для підтримання їх у розчиненому стані у маслі. Змащувальні присадки використовуються для створення спеціальних адсорбційних шарів на поверхні тертя та інших процесів [120, 121]. Крім цього, процеси термодеструкції та термічного окиснення сприяють розкладу присадок і втраті їх активності. Внаслідок цього розкладені продукти присадок залишаються у маслі і погіршують його характеристики. Внаслідок цього певна частина присадок стає неефективною і вже не може виконувати свої функції у двигуні.

Водночас, зменшення ефективності присадок також спричиняються такими факторами:

- адсорбцією присадок на поверхнях фільтруючих елементів фільтрів;
- адсорбцію присадок на поверхнях механічних домішок з подальшим їх вилученням системою очищення в ДВЗ;
- адсорбцією на поверхнях деталей циліндро-поршневої та кривошипно-шатунних груп ДВЗ.

Поміж хімічних трансформацій складової частини оливи та зміни концентрації активних присадок, спостерігається також забруднення оливи побічними речовинами під час її використання у внутрішньому згоранні двигуна, включаючи легкі вуглеводні, механічні домішки та воду.

Малий обсяг пального може проникати до моторної оливи, яка циркулює в системі змащення ДВЗ, через неповне випаровування пального та недолики в

циліндро-поршневій групі двигуна. Це призводить до зміни складу оливи по фракціях, зниження її температури спалаху та погіршення змащувальних характеристик. Проникнення води до моторної оливи може виникнути через недоліки в окремих компонентах системи охолодження ДВЗ або в результаті конденсації вологості з повітря в картері двигуна.

Механічні домішки, які можуть знаходитися у моторних оливах, мають різне походження, включаючи:

- тверді залишки від неповного згоряння пального (наприклад, сажа);
- тверді залишки, що утворилися за рахунок перебігу термічних процесів перетворень оливних вуглеводневих груп (кокс);
- частки пилу, які потрапляють у двигун разом із повітрям, використовуваним для формування суміші пального та повітря;
- частинки металу, що виникають в результаті тертя та зношування окремих компонентів двигуна;
- присутність всіх видів забруднень у використаних моторних маслах підтверджена попередніми дослідженнями (табл. 3.3, 3.6).

На основі аналізу результатів дослідження складу та властивостей мінеральних моторних олив до та після їх використання у внутрішньому згоранні двигуна було розроблено блок-схему, яка відображена на рис. 3.11. Створена блок-схема повністю узгоджується з описаним раніше механізмом перетворення компонентів мінеральних моторних олив під час їх експлуатації в двигуні внутрішнього згорання.

У різних типах двигунів спостерігається різний спосіб забруднення оливи. У дизельних двигунах забруднення оливи переважно відбувається через продукти неповного згоряння пального, тоді як у бензинових двигунах – через процеси окиснення, полімеризації, конденсації вуглеводнів та гетероатомних сполук [120]. Підтвердженням цього може бути різний колір використаних моторних олив: використані оливи у дизельних двигунах зазвичай мають чорне забарвлення, тоді як в бензинових двигунах колір може варіювати від світло- до темно-коричневого відтінку.

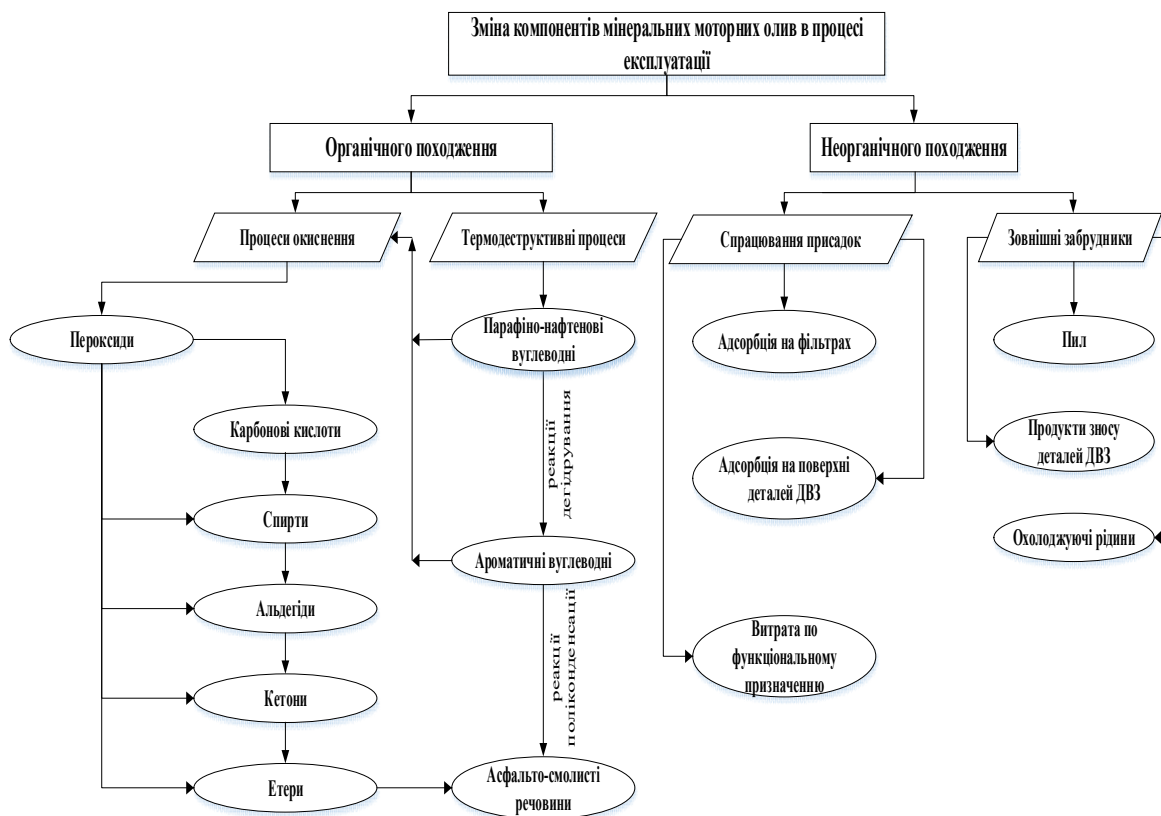


Рис. 3.11. Схема перетворень компонентів моторних олів під впливом їхньої експлуатації в двигуні внутрішнього згорання.

Запропонований механізм перетворення компонентів напівсинтетичних моторних олів, що виникає внаслідок тривалої експлуатації у внутрішньому згоранні двигунів, може бути використаний як вихідні дані для вибору потенційного методу або декількох послідовних методів регенерації використаних олів.

3.4. Висновки до розділу

Внаслідок виконаних досліджень та аналізу, зазначених у даному розділі можна зробити такі висновки:

- вивчено експлуатаційні властивості нових та відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів для дизельних та бензинових двигунів марок Castrol 10W-40 та ELF Evolution 700 STI;
- виявлено, що у моторних оливах відбувається збільшення концентрації ароматичних вуглеводнів та асфальто-смолистих речовин через вплив

процесів деструкції та циклізації аліфатичних вуглеводнів, згущення ароматичних вуглеводнів, а також окиснення всіх груп вуглеводнів з утворенням кисневмісних продуктів.

- в результаті дериватографічного аналізу було встановлено, що відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи мають меншу температурну стабільність порівняно з вихідними оливами. Це явище може пояснюватися впливом різних факторів, таких як неповне згоряння пального, зміна групового складу вуглеводнів, зростання середньої молекулярної маси та дія пакетів присадок під час експлуатації оливо у ДВЗ;
- досліджено зміни в складі неорганічної складової напівсинтетичних моторних оливо. Встановлено наявність неорганічних елементів у вихідних та відпрацьованих оливах, які входять як до складу присадок, так і до компонентів деталей двигуна внутрішнього згоряння. Висока концентрація цих елементів у використаних оливах може пояснюватися взаємодією присадок, накопиченням продуктів зношування деталей двигуна в оливі та додаванням оливи в картер двигуна для підтримки оптимального її рівня;
- за допомогою ІЧ-спектроскопічного аналізу було доведено, що відбувається зміна групового складу вуглеводнів у вивчених оливах, а також виявлено наявність продуктів їх "старіння", таких як карбонові кислоти, спирти, альдегіди тощо.
- були визначені можливі причини та механізм перетворення компонентів напівсинтетичних моторних оливо під час їх використання у ДВЗ. Отримані результати досліджень можуть бути корисними при виборі оптимальної технології регенерації відпрацьованих оливо цієї групи.

РОЗДІЛ 4

ВИБІР ОСНОВНИХ МЕТОДІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

У третьому розділі даної дисертаційної роботи вивчено зміни неорганічного складу і експлуатаційних властивостей відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. Мета процесів регенерації відпрацьованих олив полягає у зміні значень техніко-експлуатаційних властивостей очищуваних олив, як найбільше наблизивши їх до значень експлуатаційних властивостей базових олив. Тому, для досягнення поставленої мети слід зробити наступне:

- з відпрацьованої напівсинтетичної оливи фізичним видалити механічні домішки (металеві залишки зношення деталей ДВЗ, воду, неорганічні компоненти);
- видалити з відпрацьованої оливи залишки незгорівшого палива;
- покращити груповий вуглеводневий склад відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи й якнайбільше наблизити його до групового вуглеводневого складу нової оливи відповідної марки;
- покращити значення в'язкісно-температурних властивостей відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи;
- покращити низькотемпературні властивості ВНСМО;
- понизити значення кислотного числа ВНСМО.

При успішному виконання вище поставлених завдань можемо отримати компонент для базової оливи, який надалі може слугувати додатковою сировиною для виробництва змащувальних олив, або для застосування в інших галузях народного господарства.

Раніше, у роботі [122-124] були вивчені процеси вакуумної перегонки, регенерації кристалічним карбамідом та термоокиснення для регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив. Окреме використання вище перелічених методів не дозволило повністю очистити відпрацьовані мінеральні моторні оливи, а лише покращити значення деяких експлуатаційних

властивостей. Тому, доцільно було вивчити можливість використання запропонованих методів для очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливо.

4.1. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливо вакуумною перегонкою

Як відомо, вакуумна перегонка є одним із ключових процесів на нафтопереробних заводах і використовується для розділення нафтопродуктів за допомогою глибокого вакууму. Цей процес є частиною загального процесу перегонки нафти, який розділяє сирову нафту на різні складові частини за їх температурами кипіння.

Основна ідея вакуумної перегонки полягає в тому, що при зниженому тиску, порівняно з атмосферним, нафтопродукти можуть випаровуватися при нижчих температурах, що дозволяє розділяти їх без великого ризику зміни хімічного складу через високу температуру.

Вакуумна перегонка є важливим етапом для отримання більш важких та в'язких продуктів, таких як мазут, бітум та інші, які мають велику вартість в різних промислових застосуваннях.

На сьогоднішній день у вітчизняних та закордонних установках основним апаратом є роторно-плівкові вакуумні колони, або ж вакуумні колони.

Раніше у роботі [125] було досліджено процес очищення відпрацьованих нафтових оливо за допомогою вакуумної перегонки. Авторами роботи було констатовано, що за рахунок вакуумного розділення має місце зміна в'язкості, густини, клас чистоти очищеної нафтової оливи.

Водночас, на наш погляд, таких результатів є надто недостатньо для констатації фактів, що отриманий таким чином оливний дистилат з відпрацьованої оливи може бути використаний як компонент для базових оливо, або ж використовувати як окремий змащувальний матеріал у різних сферах застосування.

Отже, необхідно було здійснити дослідження експлуатаційних властивостей оливних фракцій, отриманих з Castrol 10W-40 і Elf Evolution 700 STI після їх вакуумної перегонки з метою вибору оптимальних шляхів їх подальшого застосування.

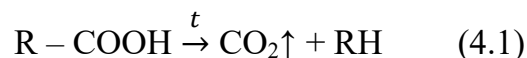
4.1.1. Вивчення основних експлуатаційних властивостей оливних фракцій вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Вакуумну перегонку ВНСМО здійснювали за методикою, що описана у розділі 2. на лабораторній установці. Згідно описаної методики відпрацьовану напівсинтетичну моторну оливу розділяли на три фракції: перша фракція – відгін, що являє собою легку оливну фракцію (~10 %), основна фракція – це оливна фракція (~10-90 %), залишок (~90 % відгону – кінець кипіння). Завданням дослідження було з'ясувати характеристику оливних фракцій, склад залишку вакуумної перегонки та запропонувати шляхи подальшого використання одержаних дистилятних оливних продуктів. Отримані результати досліджень подано в табл. 4.1 та 4.2.

Отже, як бачимо з результатів, поданих у табл. 4.1 та 4.2, відгін та відігнана оливна фракція мають нижчі значення кислотних чисел, характеризуються низьким значенням коксівності, зольності та вмістом механічних домішок. Водночас, відгін характеризується дещо вищим вмістом води, тоді як в оливній фракції вода практично відсутня. Слід зауважити, що основна оливна фракція характеризується дещо вищим значенням індексу в'язкості у порівнянні з вихідною відпрацьованою оливою. Отримані залишки вакуумної перегонки відпрацьованих напівсинтетичних олив володіють підвищеним значенням вище перелічених експлуатаційних показників й підвищеним значенням кислотних чисел.

Отримані результати проведених досліджень, на нашу думку, можна пояснити тим, що під час вакуумної перегонки ВНСМО, мають місце реакції розкладу карбоксильних груп органічних кислих сполук з відщепленням двоокису вуглецю від карбоксильної групи за температури процесу й

каталітичної дії частинок металів [126], які є наслідком зношення деталей кривошипно-шатунної та циліндро-поршневої груп за нижче поданими виразом:



Таблиця 4.1

Фізико-хімічні властивості фракцій вакуумної перегонки
ВНСМО Castrol 10W-40

Показник	Вихідна ВНСМО	Фракції ВНСМО		
		Відгін	Оливна фракція	Залишок
В'язкість, мм ² /с:				
за 50 °С	84,86	29,4	94,48	104,56
за 100 °С	11,97	5,43	12,27	14,35
ν_{50}/ν_{100}	7,09	5,41	7,70	7,28
Індекс в'язкості	60	66	72	50
Густина, кг/м ³	879,7	851	860	904
Кислотне число, мг КОН/г	2,25	2,11	1,09	1,86
Вміст води, %	0,15	1,03	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,124	–	0,021	0,141
Зольність, %	0,470	0,001	0,012	1,44
Коксівність, %	1,55	0,09	1,04	6,15
Температура застигання, °С	<-19,5	-24	-18	-15
Температура спалаху (у відкритому тиглі), °С	201	181	216	243
Вихід фракції, % мас.	--	10,08	68,26	21,66

Отже, в результаті вакуумної перегонки ВНСМО, під дією високої температури та залишкового атмосферного тиску має місце відгін летких низькомолекулярних органічних карбонових кислот, які мають межі кипіння 250-300°С, та перебіг реакції декарбоксілювання органічних нафтових кислот, що відбуваються приблизно за 290-410°С. Тому отриманий відгін має вище значення кислотного числа, порівняно з значенням КЧ основної оливної фракції.

Таблиця 4.2

Фізико-хімічні властивості фракцій вакуумної перегонки
ВНСМО Elf Evolution 700 STI

Показник	Вихідна ВНСМО	Фракції ВНСМО		
		Відгін	Оливна фракція	Залишок
В'язкість, мм ² /с:				
за 50 °С	50,74	26,38	49,56	57,46
за 100 °С	9,58	5,61	10,69	11,18
v_{50}/v_{100}	5,30	4,7	4,63	5,14
Індекс в'язкості	90	105	95	64
Густина, кг/м ³	874	845	867	889
Кислотне число, мг КОН/г	2,43	2,33	1,52	1,82
Вміст води, %	0,11	1,17	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,112	сліди	0,020	0,325
Коксівність, %	1,83	0,09	1,28	7,43
Зольність, %	0,600	0,002	0,026	1,84
Температура застигання, °С	< - 15	<-25	-24	-5
Температура спалаху (у відкритому тиглі), °С	206	182	212	236
Вихід фракції, % мас.	–	11,64	69,93	18,43

Отож, на основі отриманих результатів досліджень, можемо констатувати про зміну якісного хімічного складу ВНСМО, що відображається у зміні значень їх експлуатаційних властивостей.

4.1.2. Вивчення неорганічної частини в отриманих продуктах вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Як зазначалось вище (розд. 4.1.1) відгін та оливна фракція, які були отримані методом вакуумної перегонки ВНСМО, мали низькі значення зольності та коксівності (табл. 4.1, 4.2). Однак, залишки вакуумної перегонки

відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів мали набагато вищі значення цих показників. А тому важливо визначити неорганічну частину олівних залишків, отриманих вакуумною перегонкою ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Встановлення неорганічної частини олівних залишків вище зазначених олів здійснювали рентгено-флуоресцентним аналізом, за методикою, описано в розділі 2.2.4. Отримані результати проведених досліджень подано у табл. 4.3, 4.4.

Таблиця 4.3

Елементний склад неорганічної частини олівного залишку вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40

Елемент	Вміст, ppm	
	В ВНСМО	В залишку після вакуумної перегонки
S	419	686
Ca	3669	18718
Cr	6	15
Fe	54	210
Cu	22	33
Zn	1858	8608
Mo	24	115
Pb	3	9

Аналізуючи отримані результати проведених досліджень, що подані у табл. 4.3, 4.4, можемо стверджувати про концентрування неорганічних домішок у залишках вакуумної перегонки вище перелічених марок відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів. Концентровані у залишках неорганічні домішки, як зазначалось у розд. 3.1.3 та 3.2.3, могли входити до складу пакету олівних присадок, а також як продукти зношення деталей кривошипно-шатунної та циліндро-першневої груп ДВЗ.

Таблиця 4.4

Елементний склад неорганічної частини оливного залишку вакуумної перегонки ВНСМО Elf Evolution 700 STI

Елемент	Вміст, ppm	
	В ВНСМО	В залишку після вакуумної перегонки
S	208	344,7
Ca	3266,6	80761,3
V	0,1	0,2
Cr	1,9	3,6
Mn	0,1	0,1
Fe	10,0	60,6
Ni	0,4	0,1
Cu	12,2	27,2
Zn	1169,2	5744,9
Ba	0,1	0,1
Mo	111,3	419,4
Pb	1,0	2,0

Отже, метод вакуумної перегонки відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив дає можливість відділити від органічної частини олив неорганічні компоненти й доводить цінність даного процесу для регенерації ВНСМО. Саме таким чином можна відділяти неорганічну частину від очищених напівсинтетичних моторних олив і підтверджує цінність вакуумної перегонки для регенерації.

4.1.3. ІЧ-спектральний аналіз оливних фракцій вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

З метою виявлення змін хімічного складу та для підтвердження структурно-групового складу ВНСМО та отриманих фракцій їх вакуумної

перегонки, було проведено ІЧ-спектральний аналіз отриманих фракції та записані їх ІЧ-спектри. Дослідження проводили за методикою, яка описана у розділі 2, а отримані результати проведених досліджень наведено на рис. 4.1- 4.2.

Як бачимо з рис. 4.1, ІЧ-спектри відгону та оливної фракції вакуумної розгонки ВНСМО Castrol 10W-40, візуально відрізняються між собою. Вуглеводні парафіно-нафтенової групи на записаних ІЧ-спектрах оливних фракцій були підтвержені валентними коливаннями при $2940-2900\text{ см}^{-1}$, а також підтвержені деформаційними коливаннями СН групи в області поглинання при $1475-1440\text{ см}^{-1}$ й валентними коливаннями вуглецевої С-С групи в області смуг поглинання при $1745-1715\text{ см}^{-1}$. Водночас, присутність вуглеводнів ароматичної групи в отриманих оливних фракціях були доведені інтенсивністю смуги поглинання деформаційних коливань СН групи при 865 см^{-1} . Окрім цього, скелетні коливання вуглецевого зв'язку ароматичного ядра були виявлені смугами поглинання в області $1615-1605\text{ см}^{-1}$.

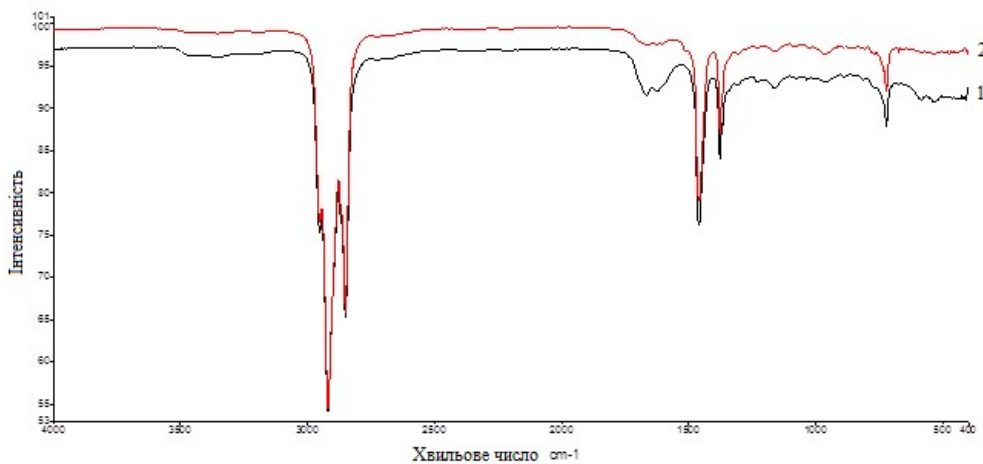


Рис. 4.1. ІЧ-спектри фракцій вакуумної розгонки ВНСМО марки Castrol 10W-40: 1 – відгон; 2 – оливна фракція

У записаних ІЧ-спектрах отриманих фракції вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 були ідентифіковані первинні продукти старіння оливи: спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо. Їх присутність у записаних ІЧ-спектрах доведена зміною інтенсивності смуг поглинання валентних коливань С=О групи в області $1745-1695\text{ см}^{-1}$ і валентними коливаннями в області $1825-$

1745 cm^{-1} а також інтенсивністю смуг поглинання асиметричних валентних коливань С-О зв'язку при 1270-1160 cm^{-1} (рис.4.1), що підтверджує зміну інтенсивності смуг поглинання похідних органічних кислот.

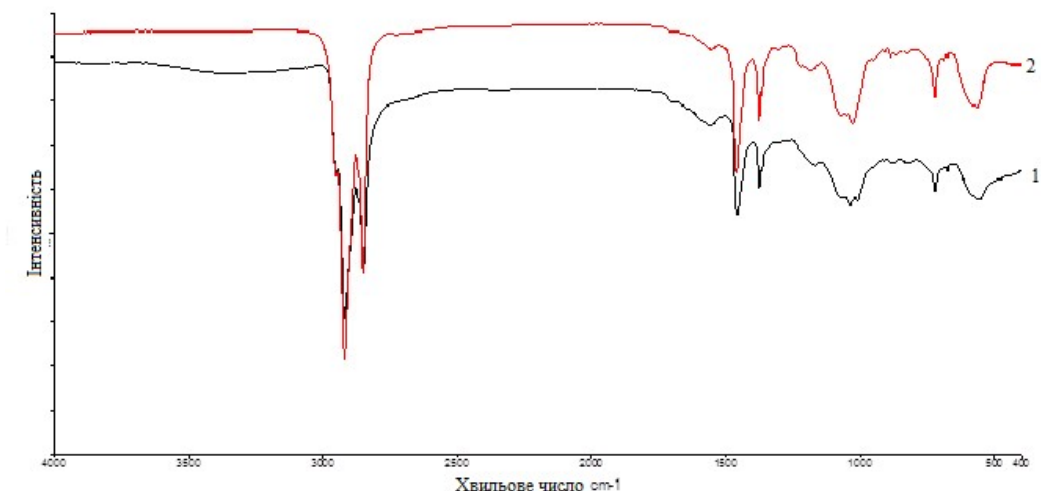


Рис. 4.2. ІЧ-спектри фракцій вакуумної розгонки ВНСМО марки Elf Evolution 700 STI: 1 – відгон; 2 – оливна фракція

Записані ІЧ-спектри оливних фракцій, отриманих вакуумною перегонкою ВНСМО Elf Evolution 700 STI, мають подібну залежність і зображені на рис. 4.2.

Присутність карбонових кислот було виявлено валентними коливаннями С=О зв'язку та підтверджено характерними смугами поглинання при 1745-1695 cm^{-1} , і характерними валентними коливаннями за 1823-1745 cm^{-1} й асиметричними валентними коливаннями зв'язку вуглець-кисень в області смуг поглинання при 1265-1160 cm^{-1} , Цей аналіз й ідентифікація карбоксильних груп дозволяє свідчити про деякі зміни смуг поглинання похідних карбонових кислот.

Отож, на основі отриманих результатів проведених досліджень з вивчення вакуумної перегонки ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI можемо констатувати про успішне отримання оливної фракції напівсинтетичної оливи, яка за своїми основними експлуатаційними показниками достатньо наближається до вихідних (свіжих) напівсинтетичних олив вище зазначених марок. Однак, слід зазначити, що повної відповідності значенням експлуатаційних показників досягнути не вдалося. Отримані вакуумною

перегонкою оливні фракції напівсинтетичних олив мають невисокі значення індекса в'язкості та мають дещо завищені значення кислотних чисел (табл. 4.1, 4.2) що не дозволяє їх використовувати як компоненти базових олив. Тому можемо стверджувати, що процес вакуумної перегонки ВНСМО не дає можливості відділити від основного вуглеводневого складу конденсовані ароматичні вуглеводні, водночас, до вуглеводневого складу основної оливної фракції потрапляє частина неорганічних елементів (табл. 4.3 та 4.4), які містились у ВНСМО. На нашу думку, для покращення значень в'язкісно-температурних властивостей та вилучення неорганічних компонентів можна здійснити з використанням фізико-хімічних процесів технології регенерації відпрацьованих олив, наприклад, коагуляції, яка широко застосовується у технології виробництва нафтових олив.

Отже, за отриманими результатами проведених наукових досліджень можемо впевнено стверджувати, що самостійне використання процесу вакуумної перегонки ВНСМО не дозволяє отримувати регенеровані оливи задовільної якості. Тому, для отримання регенерованих напівсинтетичних олив задовільної якості необхідно залучати нові процеси для додаткового доочищення отримуваних оливних фракцій вакуумної перегонки ВНСМО. Водночас, процес вакуумної перегонки ВНСМО займає невід'ємну проміжну ланку комбінованого процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

4.2. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливо кристалічним карбамідом.

У розділі 1 зазначено, що під час експлуатації моторної оливи у ДВЗ, вона зазнає впливу окисних процесів, у її вуглеводневому складі відбуваються процеси полімеризації, поліконденсації термодеструкції та ущільнення вуглеводнів, спрацьовування оливних присадок, потрапляння в товщу оливи води, пилу, залишків незгорівшого палива тощо. Як наслідок, відбувається зміна вуглеводневого складу оливи та її експлуатаційних властивостей: в'язкості, зольності, температура спалаху та застигання, вмісту води, кислотного числа тощо. Згідно досліджень вітчизняних та закордонних дослідників [18] кислотне число є важливим бракувальним показником відпрацьованих оливо та за його значенням визначається вчасна заміна оливи у ДВЗ [18].

Як відомо лужне число оливи – це показник, який свідчить про наявність в оливах миючих та нейтралізуючих присадок. Призначення нейтралізуючих (лужних) присадок полягає у нейтралізації кислих речовин та захисті деталей механізмів ДВЗ від корозії. Вміст цих присадок у працюючій в ДВЗ оливі зменшується, що залежить від тривалості та умов роботи двигуна. У міру зниження концентрації мийних присадок в працюючій в ДВЗ оливі накопичуються первинні продукти окиснення вуглеводнів оливи, зростає корозійність оливи та зношеність деталей двигуна. Значення кислотного числа працюючої оливи зростає внаслідок витрати мийно-диспергуючих присадок та збільшення кількості й накопичення в товщі оливи первинних продуктів окиснення її вуглеводнів [127].

Раніше зазначалось, що одним з методів вилучення первинних кисневмісних продуктів старіння вуглеводнів оливи (альдегідів, кетонів, спиртів, етерів, естерів, карбонових кислот тощо) можна використовувати метод коагуляції з правильно підібраним коагулянтном. Водночас, серед численної кількості коагулянтів на особливу увагу заслуговує карбамід, який виготовляється хімічною промисловістю у значних кількостях як азотовмісне

мінеральне високоефективне добриво. Поруч з його комплексотворною здатністю, він проявляє хороші коагулюючі властивості щодо кисневмісних й смолоподібних вуглеводневих забрудників моторних оливо.

У деяких наукових працях [87-91], для відновлення експлуатаційних властивостей відпрацьованих оливо було запропоновано застосовувати різні (спиртові, водні, аміачні тощо) розчини карбаміду. Однак, як було встановлено, це застосування вище перелічених розчинів призводить до введення у склад відпрацьованих оливо додаткової кількості води, що у свою чергу призводить до утворення оливоних емульсій а піноутворення.

Як відомо, особливість карбаміду полягає у його здатності утворювати карбамідні комплекси гексагональної структури з молекулами вуглеводнів. Саме ця особливість обумовлює здатність карбаміду утворювати комплекси з нормальними алканами за рахунок часткового проникнення їх вуглеводневого ланцюга у порожнисті гексагональні канали карбамідного комплексу та адсорбувати на поверхні комплексів молекули органічних кислот, альдегідів, кетонів, етерів, естерів тощо. Отримані, таким чином, карбамідні комплекси, можуть бути легко вилучені з вуглеводневого складу очищуваних оливо фільтрацією. Водночас, комплексоутворення з розгалуженими вуглеводнями не відбувається оскільки їх молекули через більший розмір не можуть проникнути в канали кристалічної решітки карбамідного комплексу [128].

У багатьох наукових працях [128, 129] було доведено здатність карбаміду адсорбувати на своїй поверхні високомолекулярні органічні забруднення та осаджувати їх, що дозволяє їх легко вилучати з мало та високов'язких середовищ за допомогою фільтрації.

Відомо, що карбамід широко використовується у технології переробки нафти для депарафінізації дизельних палив, оливоних фракцій з метою вилучення з їх вуглеводневого складу низькокиплячих парафінових вуглеводнів. В результаті відбувається комплексоутворення карбаміду з нормальними алкановими вуглеводнями й надалі відділення утворених комплексів

фільтрацією. Отриманий таким чином депарафінізат характеризується низькою температурою застигання та кислотним числом.

Отож, завдання полягає у тому, щоб встановити можливість очищення ВНСМО кристалічним карбамідом з метою отримання очищеної напівсинтетичної оливи з низьким значенням кислотного числа, відсутністю води, домішків та покращеними значеннями в'язкісно-температурних властивостей.

4.2.1. Встановлення оптимальних умов процесу регенерації ВНСМО кристалічним карбамідом.

З метою встановлення методики очищення ВНСМО кристалічним карбамідом необхідно було встановити основні чинники керування процесом:

- оптимальна кількість кристалічного карбаміду;
- вплив температури процесу;
- вплив тривалості процесу.

Дослідження щодо встановлення можливості регенерації ВНСМО кристалічним карбамідом проводили за методикою, описаною у розд. 2.3.2., а отримані результати досліджень подано у табл. 4.5-4.8.

Аналізуючи результати проведених досліджень, поданих у табл. 4.5, встановлено, що оптимальне значення кислотного числа, кінематичної в'язкості, ІВ та вмісту води було досягнуто у присутності 5 % мас. кристалічного карбаміду. Подальше його збільшення істотно не впливає на вище перелічені показники. Водночас, збільшення кількості карбаміду приводить до незначного зменшення зольності та вмісту механічних домішок. На наш погляд це відбувається за рахунок вилучення цих сполук під час фільтрування очищеної оливи. Отож, оптимальною кількістю кристалічного карбаміду становить 5 % мас.

Таблиця 4.5

Вивчення впливу кількості карбаміду на експлуатаційні показники очищеної
напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Кількість карбаміду, %, мас.	КЧ, мг КОН/г	Вміст води, %	В'язкість, мм ² /с		ІВ	Зольність, %	Вміст механічних домішок, %	Вихід, % мас.
			v ₅₀	v ₁₀₀				
0	2,43	0,11	50,74	9,58	90	0,458	0,042	–
1	1,34	–	51,24	10,36	91	0,582	0,040	98,70
3	0,75		51,67	11,11	92	0,563	0,038	98,42
5	0,35		52,68	11,42	92	0,369	0,032	97,50
7	0,35		53,24	11,64	92	0,367	0,031	96,83
9	0,35		53,89	12,74	93	0,365	0,030	96,34
12	0,34		54,94	12,82	95	0,363	0,028	96,18

*Примітка – тривалість процесу 80 хв., температура - 140°C.

Таблиця 4.6

Вивчення впливу температури на експлуатаційні показники очищеної
напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Температу ра, °С	КЧ, мг КОН/г	Вміст води, %	В'язкість, мм ² /с		ІВ	Зольніс ть, %	Вміст мех. домішок, %	Вихід, % мас.
			v ₅₀	v ₁₀₀				
–	2,43	0,11	50,74	9,58	90	0,458	0,042	-
80	1,81	0,09	51,22	10,28	91	0,443	0,040	98,00
100	1,53	0,07	51,75	10,42	91	0,415	0,038	97,73
120	1,15	сліди	52,13	11,15	92	0,385	0,033	97,65
140	0,35		52,68	11,42	92	0,369	0,032	97,50
160	0,33		52,93	11,89	93	0,365	0,030	97,30

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

З результатів, поданих у табл. 4.6 можемо відмітити, що із зростанням температури процесу відбувається зменшення значення КЧ, зменшення кількості води, зольності та механічних домішок. Водночас, спостерігається зростання значень кінематичної в'язкості та ІВ, що також пояснюється вище зазначеним твердженням про адсорбування на поверхні кристалічного комплексу продуктів старіння ВНСМО кислої основи з утворенням високомолекулярних сполук. Значення перелічених експлуатаційних показників ВНСМО за 140°C і вище незначно відрізняються між собою, що дозволяє встановити оптимальну температуру процесу очищення ВНСМО кристалічним карбамідом – 140°C.

Таблиця 4.7

Вивчення впливу тривалості на експлуатаційні показники очищеної напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Тривалість, хв.	КЧ, мг КОН/г	Вміст води, %	В'язкість, мм ² /с		ІВ	Зольність, %	Вміст мех. домішок, %	Вихід, % мас.
			v ₅₀	v ₁₀₀				
–	2,43	0,11	50,74	9,58	90	0,458	0,042	-
30	1,32	0,09	51,25	10,42	91	0,421	0,039	98,21
60	0,83	сліди	51,75	10,79	91	0,393	0,035	97,82
80	0,35		52,68	11,42	92	0,369	0,032	97,50
100	0,34		52,90	11,83	92	0,363	0,030	97,30

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

На основі отриманих результатів проведених досліджень можемо стверджувати, що зростання тривалості процесу очищення ВНСМО у присутності карбаміду приводить до зменшення значень КЧ, кількості води, зольності та механічних домішок. Водночас, має місце зростання значень кінематичної в'язкості та ІВ. Однак, за 80 хв. і до 100 хв. не спостерігається суттєва зміна вище зазначених експлуатаційних показників, що дозволяє встановити оптимальну тривалість процесу – 80 хв.

Встановлені оптимальні чинники керування процесом були використані для розроблення методики процесу очищення відпрацьованих ВНСМО кристалічним карбамідом. За встановлених оптимальних умов (температура процесу – 140°C, тривалість – 80 хв., кількість кристалічного карбаміду – 5 %) було здійснено очищення відпрацьованих напівсинтетичних оливо, злитих з бензинових та дизельних двигунів після регламентованого пробігу автотранспортних засобів. Отримані значення експлуатаційних показників очищених оливо подано в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

Експлуатаційні властивості очищених у присутності карбаміду в оптимальних умовах напівсинтетичних моторних оливо марок
Castrol 10W-40 та ELF Evolution 700 STI

Показник	Напівсинтетичні оливи			
	Castrol 10W-40		ELF 700 STI	
	Відпрацьо- вана	Очищена	Відпрацьо- вана	Очищена
Кислотне число, мг КОН/г	2,25	0,38	2,43	0,35
Вміст води, %	0,15	сліди	0,11	сліди
В'язкість, мм ² /с				
ν ₅₀	84,86	115,50	50,74	52,68
ν ₁₀₀	11,97	14,72	9,58	11,42
Індекс в'язкості	60	61	90	92
Зольність, %	0,470	0,194	0,458	0,369
Вміст механічних домішок, %	0,063	0,051	0,042	0,030
Вихід, % мас.	–	97,00	–	97,50

Примітка: температура процесу – 140°C тривалість – 80 хв., кількість карбаміду – 5% мас.

Аналіз значень експлуатаційних властивостей відпрацьованих і очищених олів відповідних марок дозволяє стверджувати, що запропонований метод дозволяє очистити ВНСМО від води, частково від кислих сполук, знизити вміст механічних домішків та зольність. Отримані результати доводять про можливість використання кристалічного карбаміду у технології очищення ВНСМО від кисневмісних органічних продуктів старіння.

4.2.2. Вивчення неорганічної частини очищених кристалічним карбамідом напівсинтетичних моторних олів Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

У методиці очищення ВНСМО кристалічним карбамідом є стадія фільтрації очищеної оливи від кристалічного карбаміду та коагульованого осаду (див. розд. 2.). За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу було вивчено неорганічну частину очищених кристалічним карбамідом олів Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI. Дослідження проводили за методикою, описаною у розділі 2.2.4, а отримані результати подано у табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Елементний склад неорганічної частини моторних олів,
очищених карбамідом

Елемент	Вміст металів, ppm			
	Castrol 10W-40		ELF Evolution 700 STI	
	Відпрацьована	Очищена	Відпрацьована	Очищена
Ca	3669	1425,9	3266,6	2934,1
Zn	1858	472,9	1169,2	640,1
Cu	22	11,7	12,2	10,4
Cr	6	0,8	1,9	<1,9
Fe	54	18,2	10,0	3,1
Mo	24	8,6	111,3	103,6
Pb	3	1,1	1,0	0,2

З отриманих результатів проведених досліджень, поданих табл. 4.9, можемо відзначити, що в очищених кристалічним карбамідом напівсинтетичних оливах вище зазначених марок спостерігається зменшення вмісту неорганічних елементів. Ймовірно, частина неорганічних елементів, складу відпрацьованих напівсинтетичних оливах вилучається разом з осадом в процесі фільтрування очищених оливах.

4.2.3. ІЧ-спектральний аналіз очищених кристалічним карбамідом напівсинтетичних моторних оливах Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Для підтвердження зміни кількості кисневмісних первинних продуктів старіння в очищених кристалічним карбамідом напівсинтетичних моторних оливах було записано їх ІЧ-спектри. Дослідження проводили за методикою, описаною в розд. 2., а отримані результати проведених досліджень зображено на рис. 4.3 -4.6.

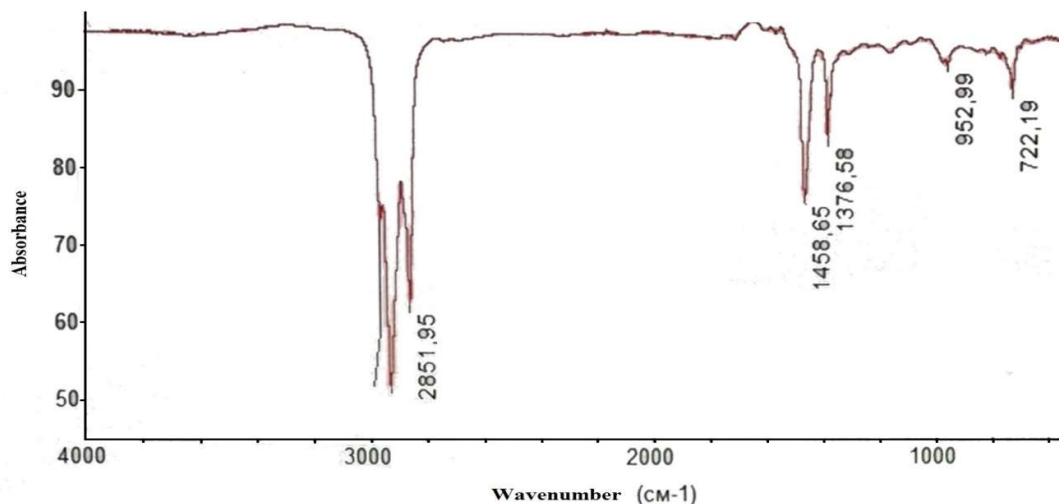


Рис. 4.3. ІЧ-спектр відпрацьованої оливи Elf Evolution 700 STI

Аналізуючи вище продемонстровані ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної в присутності карбаміду напівсинтетичної моторної оливи ELF 700 STI, можемо помітити, що вони мають деякі відмінності.

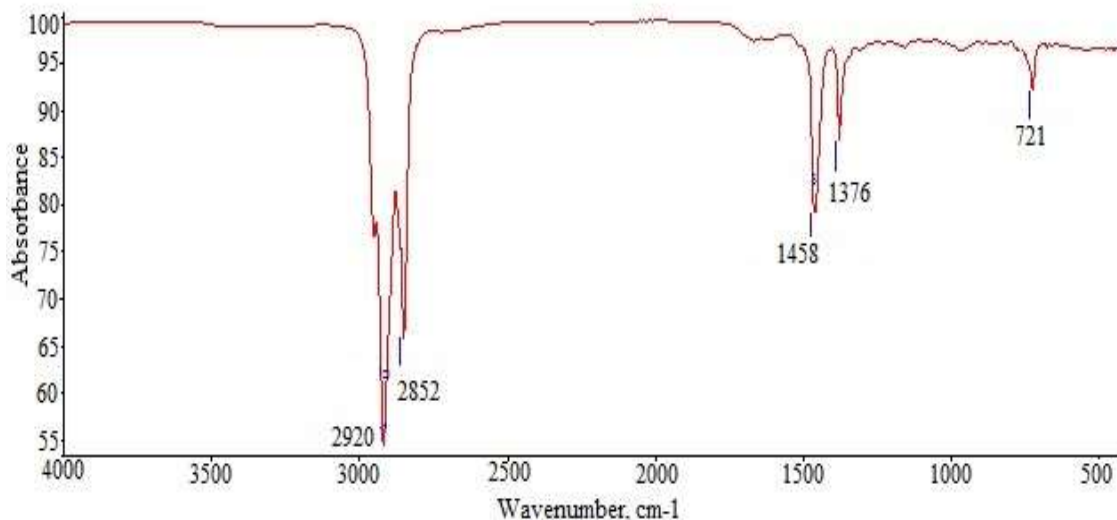


Рис. 4.4. ІЧ-спектр очищеної кристалічним карбамідом відпрацьованої оливи Elf Evolution 700 STI

У зразку відпрацьованої ВНСМО (рис.4.3) були виявлені первинні кисневмісні продукти «старіння» (альдегіди, кетони, спирти, етери, естери та органічні кислоти), що утворюються внаслідок процесів окиснення, полімеризації, термічного розкладу, рекомбінації, ущільнення вуглеводнів моторної оливи під час її використання у ДВЗ. Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, що містять С=О групу, підтвержені смугами поглинання в області 1740-1690 cm^{-1} . Однак, у спектрі очищеної ВНСМО такі смуги присутні, але з дещо меншою інтенсивністю поглинання. Органічні кислоти у відпрацьованій оливі були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області 1720-1680 cm^{-1} . В ІЧ-спектрі очищеної напівсинтетичної моторної оливи інтенсивність смуг поглинання органічних кислот є нижчою.

Етери у ВНСМО були ідентифіковані в області смуг поглинання при 1125-1025 cm^{-1} асиметричними валентними коливаннями С-О-С зв'язку, однак в ІЧ-спектрі очищеної оливи ці коливання мають нижчу інтенсивність. Присутність естерів підтверджується в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI в області смуг поглинання при 1740-1730 cm^{-1} , що відповідає

смугі поглинання C=O групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання при 1235-1225 cm^{-1} , що є характерно для валентних коливань C-O зв'язку. Водночас, у спектрі очищеної оливи ELF Evolution 700 STI інтенсивність смуги поглинання естерів є нижчою.

Наявність карбонільної групи C=O, яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах виявлена в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи та підтверджена смугами поглинання в області смуг поглинання при 1725-1620 cm^{-1} , а також смугою поглинання при 1165-1125 cm^{-1} , що характерно для деформаційних коливань C-O групи [16]. Однак, в ІЧ-спектрі очищеної оливи виявлено смуги поглинання, що характеризують присутність естерів, але з нижчою інтенсивністю.

Аналогічно до попередньої оливи проводили ІЧ-спектроскопічне дослідження очищеної в присутності кристалічного карбаміду ВНСМО для дизельних двигунів марки Castrol 10W-40. Записані спектри відпрацьованої та очищеної оливи зображено на рис. 4.5 та 4.6.

Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, які містять C=O групу підтверджені смугами поглинання при 1740-1690 cm^{-1} . Водночас у спектрі очищеної оливи смуги поглинання характерні для цих сполук мають дещо нижчу інтенсивність. Карбонові кислоти у відпрацьованій оливі були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області 1720-1680 cm^{-1} . Присутність естерів, як продуктів старіння оливи, підтверджується у відпрацьованій оливі Castrol 10W-40 в області 1740-1730 cm^{-1} , що відповідає смугі поглинання C=O групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання в області при 1235-1225 cm^{-1} , що характерно для валентних коливань C-O зв'язку. Аналізуючи ІЧ-спектри олив можемо констатувати доволі низьку інтенсивність смуг поглинання естерів в очищеній оливі Castrol 10W-40. Наявність карбонільної групи C=O, яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах виявлена в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи Castrol 10W-40, та підтверджена смугами поглинання при 1725-1620 cm^{-1} [15]. В ІЧ-спектрі очищеної оливи Castrol 10W-40 ці смуги поглинання характеризуються доволі нижчою інтенсивністю (рис. 4.6).

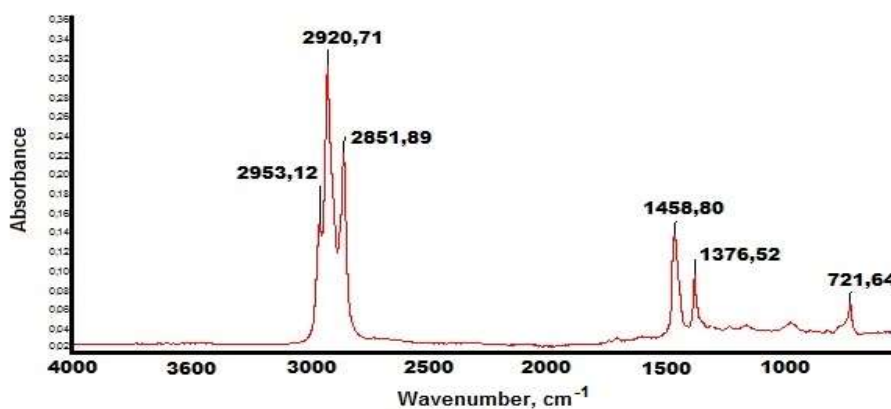


Рис. 4.5. ІЧ-спектр ВНСМО Castrol 10W-40

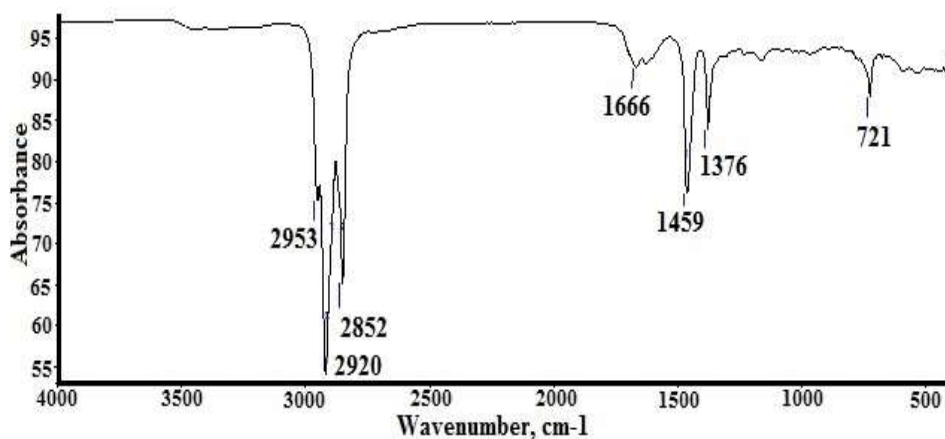


Рис. 4.6. ІЧ-спектр очищеної кристалічним карбамідом ВНСМО Castrol 10W-40

Присутність спиртів, як продуктів старіння оливи, була виявлена у відпрацьованій оливі в області $1725\text{-}1695\text{ cm}^{-1}$, що підтверджується смугою поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи, а також смугою поглинання в області $1165\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$, що характерно для деформаційних коливань $\text{C}-\text{O}$ групи. Порівнюючи ІЧ-спектр відпрацьованої оливи можемо констатувати про доволі незначну присутність спиртів в очищеній оливі Castrol 10W-40. Етери були ідентифіковані у відпрацьованій оливі в області $1125\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ асиметричними валентними коливаннями $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ зв'язку, однак у відпрацьованій оливі ці коливання мають низьку інтенсивність.

Отож, на основі отриманих результатів проведених досліджень очищення ВНСМО кристалічним карбамідом можна відзначити, що очищені напівсинтетичні моторні оливи характеризуються низьким значенням КЧ, відсутністю води, механічних домішок. Водночас, значення експлуатаційних властивостей очищених кристалічним карбамідом вище зазначених оливо, на жаль, не задовольняють вимоги для товарних оливо. Відповідно, для досягнення поставленої мети слід залучати додаткові методи доочищення цих оливо. Слід зазначити, що метод очищення ВНСМО кристалічним карбамідом, приводить до зменшення вмісту первинних кисневмісних продуктів старіння оливо. Однак, у складі очищених оливо присутні небажані поліциклічні ароматичні вуглеводні, смолисті речовини, певна кількість продуктів розкладу присадок та незначна кількість механічних домішок. Їх присутність спонукає до залучення додаткових стадій доочищення напівсинтетичних моторних оливо.

4.3. Регенерація ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI методом термоокиснення.

На сьогоднішній день достатньо уваги приділяється різним процесам регенерації відпрацьованих оливо для зменшення забруднення довкілля відпрацьованими нафтопродуктами та зменшення використання традиційних нафтових оливо. Як відомо, одним із важливих хімічних методів регенерації відпрацьованих оливо є сірчано-кислотне та лужне очищення, що сприяє отриманню регенованих напівсинтетичних моторних оливо та відходів регенерації. З погляду на необхідність зниження кількості відходів та енергетичних затрат, потрібно постійно вдосконалювати існуючі методи та створювати нові методи щодо регенерації відпрацьованих мастильних матеріалів [6, 17].

Як відомо, для регенерації відпрацьованих змащувальних оливо використовують різні методи: фізичні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані. Однак, застосування таких процесів неминує пов'язане із використанням складного технологічного обладнання та значними енергетичними й

капітальними затратами. Тому, на сьогодні є актуальним створення такої методики регенерації відпрацьованих мастильних матеріалів, яка б відзначалась значним виходом регенованої оливи й здатністю налагодження на вітчизняних нафтопереробних заводах [130].

Раніше, у деяких наукових працях [131, 132] було запропоновано метод термоокиснення для очищення дизельних й гасових нафтових фракцій від активних сіркових сполук та смол. На основі цього, виникла ідея використання цього методу для регенерації ВНСМО.

Основна ідея запропонованого процесу термоокиснення ВНСМО полягає в доокисненні первинних продуктів старіння моторних олив до продуктів ущільнення та вилучення їх з основної маси оливи з допомогою вище запропонованого методу вакуумної перегонки. Таким чином, передбачається зменшення вмісту первинних продуктів старіння відпрацьованих олив та відновлення їх деяких експлуатаційних показників.

Для того, щоб встановити можливість застосування запропонованого методу термоокисної регенерації для ВНСМО необхідно вирішити поставлені завдання:

- встановити оптимальні умови здійснення процесу;
- рентгенофлуоресцентним аналізом підтвердити вилучення з регенованих напівсинтетичних моторних олив неорганічних компонентів;
- ІЧ-спектральним методом аналізу підтвердити відсутність кисневмісних сполук в регенованих напівсинтетичних оливах.

Для встановлення оптимальних умов процесу термоокисної регенерації ВНСМО, слід вивчити вплив основних факторів: тривалість процесу окиснення, температура та тиск процесу.

Процес термоокисної регенерації ВНСМО здійснювали за методикою, що описана у розділі 2, а отримані результати проведених досліджень подано у табл. 4.10-4.16.

4.3.1. Встановлення оптимальних чинників процесу термоокисної регенерації ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Вивчення впливу температури на процес термоокисної регенерації ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI на експлуатаційні властивості регенованих вище зазначених оливи здійснювали за методикою, що описана у розд. 2.3.4, а отримані результати проведених досліджень подано у табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Вплив температури процесу термоокисної регенерації ВНСМО на експлуатаційні властивості регенованої оливи ELF Evolution 700 STI

Температура процесу, °С	В'язкість, мм ² /с		v ₅₀ / v ₁₀₀	ІВ	КЧ, мг КОН/г
	v ₅₀	v ₁₀₀			
180	51,71	9,69	5,30	91	2,54
200	57,53	10,73	5,45	96	2,25
220	62,23	10,98	5,69	100	1,49

Примітка: тривалість процесу термоокиснення – 2,0 год., тиск процесу – 2 МПа.

На основі результатів, поданих у табл. 4.10, можемо помітити, що із зростанням температури відбувається зростання значень ІВ та зниження значень КЧ. Найменше значення КЧ (1,49 мг КОН/г) було досягнуто за температури 220°С. На наш погляд, це можна пояснити тим, що у ВНСМО після її використання у ДВЗ накопичилась значна кількість реакційноздатних первинних продуктів окиснення вуглеводнів оливи (альдегіди, кетони, етери, естери, карбонові кислоти, смоли тощо) [127], які власне приймають активну участь в окисних процесах, процесах термічного розкладу, полімеризації, поліконденсації та ущільнення. Як наслідок, перебіг цих перелічених процесів приводить до утворення продуктів ущільнення – смолистих речовин, які можна вилучення з реакційної маси методом вакуумної перегонки. Зниження КЧ регенованої оливи ELF Evolution 700 STI свідчить про те, що в процесі термоокисної регенерації ВНСМО органічні кислоти, приймаючи участь в

реакціях розкладу, окиснення, полімеризації, поліконденсації й ущільнення, перетворюються в смолисті речовини.

Слід відзначити, що із зростанням температури процесу знижується вихід регенованої оливи. На нашу думку, це пояснюється тим, що із зростанням температури процесу зростає вихід смолистих речовин. Однак, з цього твердження випливає те, що зміна температурного режиму процесу термоокиснення в більшу сторону призводить до більш швидкого перетворення органічних кислот в оксикислоти і в кінцевому випадку – у продукти конденсації. Відповідно таке перетворення призводить саме до зниження виходу регенованої оливи. А тому, з метою отримання регенованої оливи ELF Evolution 700 STI із відповідними значенням експлуатаційних показників та вищим виходом процес термоокисної регенерації ВНСМО слід здійснювати за температури не вище 200 °С. Регенована напівсинтетична моторна олива, що була вилучена від залишку вакуумною відгонкою після термоокиснення, мала світло-коричневе забарвлення.

Вивчення впливу тривалості процесу термоокисної регенерації ВНСМО на експлуатаційні показники регенованої оливи проводили за методикою, описаною у розд. 2.3.4, а отримані результати проведених досліджень подано у табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Вплив тривалості процесу термоокисної регенерації ВНСМО на експлуатаційні властивості регенованої напівсинтетичної оливи ELF Evolution 700 STI

Тривалість процесу, год.	В'язкість, мм ² /с		v ₅₀ / v ₁₀₀	ІВ	КЧ, мг КОН/г	Вихід, % мас.
	v ₅₀	v ₁₀₀				
0	50,74	9,58	5,30	90	2,43	–
1,0	58,52	10,35	5,53	93	1,82	78,52
2,0	62,33	10,98	5,67	97	1,43	71,34
3,0	63,67	11,48	5,61	100	1,05	68,82

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

На основі отриманих результатів, поданих в табл. 4.11, можемо помітити, що із зростанням тривалості процесу має місце зростання значень ІВ та зниження значень КЧ. Найменше значення КЧ було досягнуто при тривалості процесу термоокиснення ВНСМО впродовж 3,0 год. й становило 1,05 мг КОН/г.

На наш погляд, зростання тривалості процесу термоокиснення за сталої температури процесу й тиску сприяє перетворенню первинних продуктів старіння оливи до продуктів ущільнення.

Однак, із зростанням тривалості процесу термоокиснення відбувалось збільшення кількості осаду, що підтверджує першочергову участь первинних продуктів старіння моторної напівсинтетичної оливи у реакціях процесу термоокисної регенерації ВНСМО.

Аналізуючи результати, подані у табл. 4.11 не важко помітити, що із зростанням тривалості процесу термоокиснення відбувається покращення деяких значень експлуатаційних властивостей регенованої напівсинтетичної оливи: кінематичної в'язкості, індекса в'язкості та кислотного числа. Водночас, збільшення тривалості процесу буде призводити до небажаних перетворень оливних вуглеводневих компонентів, які не зазнали істотних хімічних змін підчас експлуатації моторної оливи у ДВЗ, та, як наслідок, – зниження виходу регенованої напівсинтетичної оливи. Відповідно, можна стверджувати, що зростання тривалості процесу термоокиснення має бути обмеженим до певної межі, Це, в першу чергу, пов'язано з економічністю процесу та зменшенням втрат самої оливи підчас її регенерації. Усі подальші дослідження щодо встановлення оптимальних умов процесу термоокисної регенерації ВНСМО здійснювали за тривалості процесу 2,0 год.

Раніше, автором праці [132] встановлено, що тиск окисника має вагомий вплив на перебіг процесу термічного окиснення нафтової дизельної фракції. Збільшення значень мало б сприяти кращому контакту окисника з відпрацьованою напівсинтетичною оливою та інтенсифікуватиме сам процес термоокисної регенерації ВНСМО.

Дослідження з вивчення впливу тиску на процесу термоокисної регенерації ВНСМО на експлуатаційні властивості регенованої напівсинтетичної оливи здійснювали за раніше описаною методикою (розд. 2.3.4), а отримані результати проведених досліджень подано у табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Вплив тиску процесу термоокисної регенерації ВНСМО на експлуатаційні властивості регенованої напівсинтетичної оливи ELF Evolution 700 STI

Тиск, МПа	В'язкість, мм ² /с		v ₅₀ / v ₁₀₀	ІВ	КЧ, мг КОН/г	Вихід, % мас.
	v ₅₀	v ₁₀₀				
0	50,74	9,58	5,30	90	2,43	–
1,0	58,63	10,35	5,84	96	1,75	77,86
2,0	62,23	11,08	5,68	100	1,26	73,27
3,0	62,98	11,30	5,65	102	1,03	71,33

Примітка: температура процесу – 200 °С, тривалість – 2,0 год.

З результатів, поданих в табл. 4.12, можемо стверджувати, що тиск має вагомий вплив на перебіг процесу термоокисної регенерації ВНСМО. Відповідно, при зростанні тиску має місце зростання значень кінематичної в'язкості, ІВ та зменшення значення КЧ. Окрім цього, при відділенні регенованої напівсинтетичної оливи від реакційної суміші методом вакуумної перегонки мало місце збільшення кількості кубового залишку. Це наводить на думку про те, що при надлишковому тиску відбувається повніше розчинення окисника у товщі напівсинтетичної оливи, а, це відповідно сприяє більш повному перетворенню первинних продуктів окиснення вуглеводнів оливи у продукти конденсації та ущільнення [133]. Водночас, зростання тиску процесу термоокиснення ВНСМО до 3,0 МПа призводить до зниження виходу регенованої напівсинтетичної оливи та збільшення утворення смолистих речовин. На наш погляд, саме збільшення тиску процесу спонукає цінні вуглеводневі оливні компоненти приймати участь у реакціях конденсації та ущільнення. Саме тому, на основі отриманих результатів проведених досліджень

було вибрано оптимальний тиск процесу термоокисної регенерації ВНСМО 2,0 МПа.

Усі наступні дослідження щодо регенерації різних ВНСМО будуть здійснюватись за вище встановлених оптимальних умов процесу термоокисної регенерації.

4.3.2. Аналіз продуктів вакуумної перегонки регенованих термоокисним методом напівсинтетичних моторних олів Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

За встановлених оптимальних умов процесу термоокисної регенерації було здійснено регенерацію ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI за методикою, описаною в розділі 2.3.3. Регенована напівсинтетична олива може слугувати компонентом базових олів, або ж може бути використана в інших галузях народного господарства, а побічні продукти процесу (відгін та залишок вакуумної перегонки) можуть бути використані як компоненти до сировини для виробництва палива, або одержання нафтових окиснених бітумів.

Отримані продукти процесу термоокисної регенерації ВНСМО було проаналізовано згідно методик, описаних в розділі 2.2. Результати порівняльної характеристики відпрацьованих та регенованих напівсинтетичних олів Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI, відгону й залишку вакуумної перегонки подані в табл. 4.13 та 4.14.

Отож, як можемо помітити з табл. 4.13 та 4.14, регеновані напівсинтетичні оливи в результаті процесу термоокисної регенерації мають кращі експлуатаційні властивості, порівняно з відпрацьованими. Вони володіють нижчими значеннями КЧ, низьким значенням зольності, коксівності та вмістом механічних домішок.

Таблиця 4.13

Експлуатаційні властивості ВНСМО ELF 700 STI та продуктів, одержаних в результаті її термоокисної регенерації

Показник	ВНСМО	Термоокисна регенерація		
		Відгін	Регенована олива	Залишок
В'язкість:				
ν_{50} , мм ² /с	50,74	39,64	73,41	84,32
ν_{100} , мм ² /с	9,58	9,45	17,35	15,35
ν_{50}/ν_{100}	5,30	4,21	4,51	5,39
Індекс в'язкості	90	103	98	81
Густина, кг/м ³	874	862	895	923
Кислотне число, мг КОН/г	2,43	2,21	0,78	1,94
Вміст води, %	0,11	-	-	-
Коксівність, %	1,83	-	1,21	6,78
Зольність, %	0,600	0,0021	0,031	1,53
Температура застигання, °С	-15	-25	-20	-10
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	206	185	220	251
Вихід фракції, % мас.	–	8,84	76,32	14,84

З результатів, поданих у табл. 4.13 та 4.14, можемо помітити, що в оливних фракціях вакуумної перегонки регенованих термоокисним методом вище зазначених напівсинтетичних моторних олив відсутня вода, вищі значення ІВ, порівняно з ВНСМО, температури застигання та спалаху. Однак, залишок вакуумного розділення регенованих напівсинтетичних моторних олив характеризується високим значенням деяких показників, зокрема, зольності, коксівності, механічних домішок, вищим значенням КЧ.

Таблиця 4.14

Експлуатаційні властивості ВНСМО Castrol 10W-40 та продуктів, одержаних в результаті її термоокисної регенерації

Показник	ВНСМО	Термоокисна регенерація		
		Відгін	Регенована олива	Залишок
В'язкість:				
ν_{50} , мм ² /с	84,86	37,85	70,13	81,30
ν_{100} , мм ² /с	11,97	8,96	14,17	13,56
ν_{50}/ν_{100}	7,09	4,22	4,94	5,99
Індекс в'язкості	60	85	78	59
Густина, кг/м ³	879,7	868	898	928
Кислотне число, мг КОН/г	2,25	2,08	0,73	1,81
Вміст води, %	0,15	-	-	-
Коксівність, %	1,548	-	1,031	6,51
Зольність, %	0,647	0,0033	0,042	1,61
Температура застигання, °С	-19,5	-21	-20	-15
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	201	192	234	262
Вихід фракції, % мас.	–	7,50	75,42	17,08

4.3.3. Визначення зміни неорганічної частини продуктів вакуумної перегонки регенованих термоокисним методом напівсинтетичних моторних олів Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Для визначення зміни неорганічної частини продуктів процесу термоокисної регенерації ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI було проведено рентгенофлуоресцентний аналіз за методикою, що описана в розділі 2.2, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.15 та 4.16.

Таблиця 4.15

Елементний склад неорганічної частини залишку термоокисної регенерації
ВНСМО Castrol 10W-40

Елемент	Вміст, ppm	
	ВНСМО	В залишку після регенерації
S	419	565
Ca	3669	48695
Cr	6	16,3
Fe	54	91,3
Cu	22	43,8
Zn	1858	8611,7
Mo	24	115
Pb	3	9,6

Таблиця 4.16

Елементний склад неорганічної частини залишку термоокисної регенерації
ВНСМО Elf Evolution 700 STI

Елемент	Вміст, ppm	
	ВНСМО	В залишку після регенерації
S	208	345
Ca	3266,6	30773,5
V	0,1	2,0
Cr	1,9	3,2
Mn	0,1	0,1
Fe	10,0	61,3
Ni	0,4	1,1
Cu	12,2	27,6
Zn	1169,2	10748
Ba	0,1	0,1
Mo	111,3	421,7
Pb	1,0	2,0

Аналізуючи результати досліджень, поданих у табл. 4.15 та 4.16, можемо помітити, що регеновані термоокисним методом напівсинтетичні оливи характеризуються низьким значенням зольності та коксівності, що підтверджує зменшення у їх складі неорганічних компонентів. Однак, продукти розкладу присадок та зношення деталей циліндро-поршневої групи ДВЗ сконцентрувались у залишку вакуумної перегонки.

4.3.4. ІЧ-спектральний аналіз відпрацьованих та регенованих методом термоокисної регенерації ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI.

Для підтвердження зменшення вмісту кисневмісних продуктів старіння було проведено ІЧ-спектральний аналіз отриманих зразків оливо та записано їх ІЧ-спектри, за методикою, описаною у розділі 2, а отримані результати наведено на рис. 4.7 та 4.8.

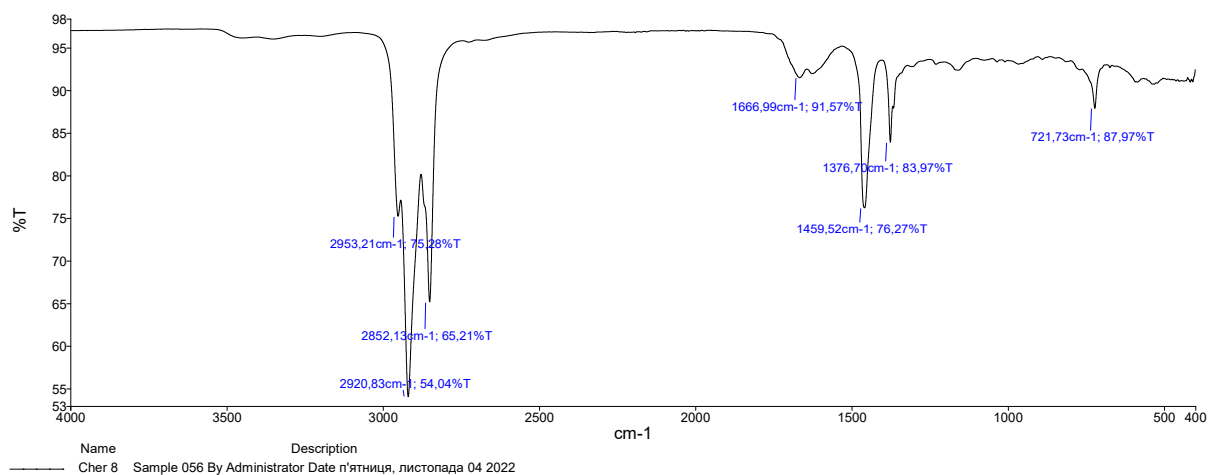


Рис. 4.7. ІЧ-спектр регенованої термоокисним методом ВНСМО Castrol 10W-40

Як видно з рис. 4.7 та 4.8, записані ІЧ-спектри регенованих термоокисним методом напівсинтетичних моторних оливо Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI відрізняються від попередньо описаних ІЧ-спектрів відпрацьованих оливо вище зазначених марок.

Можемо помітити, що на записаних ІЧ-спектрах є зміна інтенсивності смуг поглинання кисневмісних продуктів регенованих оливо. Їх відсутність, на відміну від ІЧ-спектрів ВНСМО Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI

підтверджені відсутністю смуг поглинання валентних коливань C=O 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} .

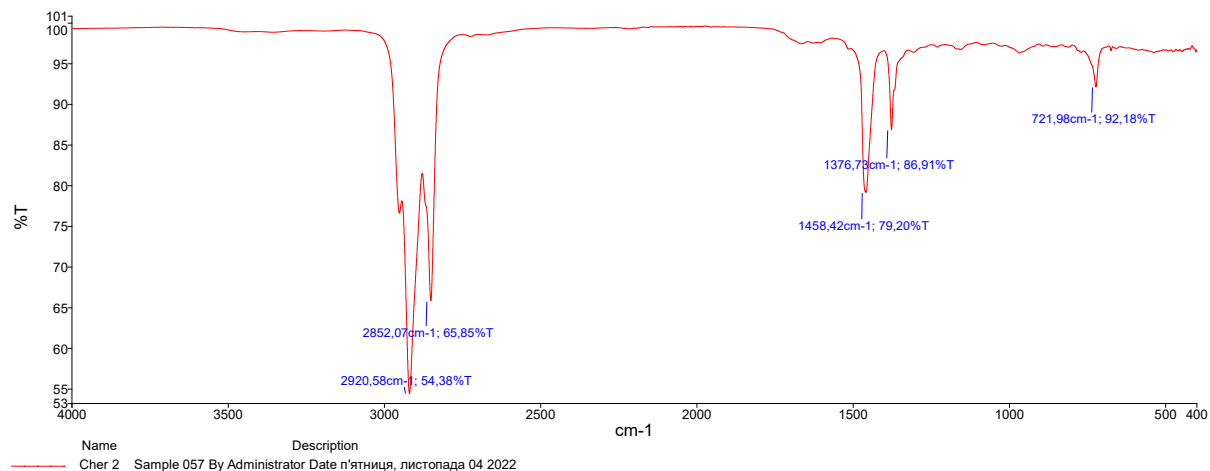


Рис. 4.8. ІЧ-спектр регенованої термоокисним методом ВНСМО
Elf Evolution 700 STI

4.4. Висновки до розділу

У результаті виконаних науково-дослідних робіт, описаних в даному розділі:

- методом вакуумної перегонки відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив було отримано відгін, основну оливну фракцію та залишок. Було встановлено, що значення експлуатаційних властивостей отриманих оливних фракції, у порівнянні з відпрацьованими олівами, характеризуються кращими в'язкісно-температурними властивостями, низьким значенням КЧ, вмістом механічних домішок, коксивністю, зольністю та вищим значенням температури спалаху. Методом рентгенофлуоресцентного аналізу підтверджено, що продукти розкладу оливних присадок та зносу деталей циліндро-поршневої груп ДВЗ відсутні у відгонах та оливних фракціях, однак їх вагова кількість сконцетрована у залишках вакуумної перегонки. ІЧ-спектральним методом аналізу

- встановлено, що в отриманих оливних фракціях має місце зменшення вмісту кисневмісних продуктів старіння олив;
- встановлена можливість застосування кристалічного карбаміду для регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. За встановлених оптимальних умов процесу регенеровані напівсинтетичні оливи характеризувались низьким кислотним числом, вмістом води, вмістом механічних домішків, зольності, дещо вищим значенням в'язкісно-температурних властивостей. Спектральним аналітичними методами аналізу підтверджено зменшення вмісту в очищених оливах неорганічної компонентів та органічних продуктів старіння оливи;
 - встановлена можливість використання методу термоокисної регенерації для відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. Встановлено вплив основних чинників керування процесом на значення експлуатаційних властивостей регенерованих олив. За оптимальних умов процесу було регенеровано напівсинтетичні оливи, які, порівняно з відпрацьованими, характеризувались кращими в'язкісно-температурними властивостями, відсутністю води, механічних домішок, низьким значенням КЧ, коксівності й зольності. Методом рентгенофлуоресцентного аналізу доведено, що неорганічні компоненти продуктів розкладу присадок й зносу деталей ДВЗ відсутні у складі регенерованих олив, однак сконцентровані у залишках процесу. Методом ІЧ-спектрального аналізу у регенерованих оливах підтверджено зниження вмісту кисневмісних продуктів старіння напівсинтетичних моторних олив.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБЛЕННЯ ОСНОВ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

У даному розділі вирішено поставлене завдання щодо розроблення основ технології регенерації ВНСМО. Для вирішення поставленого завдання слід було створити та обґрунтувати принципову схему установки регенерації ВНСМО, скласти певні технологічні рекомендації щодо проведення процесу. Запропоновані рекомендації необхідно обґрунтувати результатами проведених наукових досліджень. Отже, для вирішення поставленого завдання слід було зробити наступне:

- запропонувати принципову схему процесу регенерації ВНСМО;
- скласти технологічну карту запропонованого процесу регенерації ВНСМО;
- скласти матеріальний баланс процесу регенерації ВНСМО;
- підтвердити економічну ефективність запропонованої технології регенерації ВНСМО.

5.1. Обґрунтування та опис принципової схеми комплексного методу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

Як було зазначено раніше, технологічний процес регенерації ВНСМО, отриманих з бензинових та дизельних ДВЗ, вимагає здійснення аналізу продуктів старіння цих олив, встановлення змін їх експлуатаційних властивостей, врахування поставлених вимог щодо якості регенерованих олив для забезпечення економічної доцільності здійснення процесу регенерації ВНСМО й отримання високоякісного оливного компоненту регенерованої оливи. Як зазначалось раніше, (див. розділ 4), регенерацію ВНСМО здійснювали трьома різними методами.

Методом вакуумної перегонки ВНСМО отримано оливну фракцію, яка за значеннями своїх експлуатаційних властивостей наближається до товарних олив

відповідних марок, однак повного відновлення значень експлуатаційних властивостей таки досягнути не вдалося. Цим методом вдалось досягнути таких результатів:

- збільшення ІВ олив на 5,6-20,0 %;
- зменшення густини олив на 2,0-2,5 %;
- зниження кислотного числа олив на 37,4-51,6;
- зменшення вмісту механічних домішок на 82,1-83,1 %;
- зниження зольності олив на 95,6-97,4 %;
- зниження коксівності олив на 30,0-32,8 %.

У розділі 4 було зазначено, що застосування кристалічного карбаміду для регенерації ВНСМО приводить до зменшення кисневмісних продуктів старіння олив та підтверджено зниженням КЧ. Окрім цього, крім зниження значення КЧ має місце зниження значень зольності, вмісту механічних домішок, води й незначне покращення в'язкісно-температурних властивостей. Однак, як зазначалось раніше, запропонований метод може бути використаний як один з етапів комбінованого технологічного процесу регенерації ВНСМО. Водночас, самостійне використання цього методу не дає можливості повністю відновити експлуатаційні властивості очищеної напівсинтетичної оливи й вимагає застосування додаткових стадій очищення регенованої оливи. Використовуючи запропонований метод регенерації ВНСМО вдалось отримати такі результати:

- збільшення ІВ олив на 1,7-2,2 %;
- зниження значення кислотного числа олив на 83,1-85,6 %;
- зменшення вмісту механічних домішок на 15,5-28,2 %;
- зниження зольності очищених олив на 19,4-58,7 %.

Використання методу термоокисної регенерації, дозволило отримати регеновану оливу, яка за значеннями експлуатаційних властивостей наближається до вихідних товарних олив. Однак, запропонований метод не може бути використаний як самостійний технологічний процес – вимагає залучення

додаткового доочищення від кисневмісних продуктів старіння очищуваних напівсинтетичних моторних олів. Застосування запропонованого методу регенерації ВНСМО дозволяє досягнути такого ефекту:

- збільшення значення ІВ олів на 8,9-30,0 %;
- зниження значення кислотного числа олів на 67,6-67,9 %;
- зниження значення зольності олів на 93,5-94,8 %;
- зниження значення коксівності олів на 33,4-33,9 %.

Проаналізувавши результати значень деяких експлуатаційних властивостей очищених напівсинтетичних моторних олів вище запропонованими методами, можна стверджувати, що жоден з використаних методів не дає відмінного результату з регенерації ВНСМО й отримання очищеної оливи, яка б за своїми експлуатаційними показниками відповідала значенням базової оливи відповідної марки. Це вимагає здійснити комплексну регенерацію ВНСМО з правильним поєднанням запропонованих методів.

На наш погляд, в результаті використання комбінованого методу, що складатиметься із вище запропонованих методів регенерації ВНСМО, зможемо отримати очищену оливу, яка за значеннями експлуатаційних властивостей може слугувати компонентом базових олів для приготування товарних олів відповідних марок.

На основі вище поданих міркувань, нами була розроблена поточна схема комплексного методу регенерації ВНСМО, яка зображена на рис. 5.1.

Згідно запропонованої поточної схеми спочатку відпрацьовану напівсинтетичну моторну оливу слід скерувати на установку термоокисної регенерації з вакуумною відгонкою основної оливної фракції від смолистих осадів. Як наслідок, матиме місце покращення значень в'язкісно-температурних властивостей та відділення легких компонентів та основної оливної фракції від асфальто-смолистих сполук. Надалі, отриману основну оливну фракцію слід скерувати на установку регенерації оливи кристалічним карбамідом для зниження значення кислотності очищеної оливи.

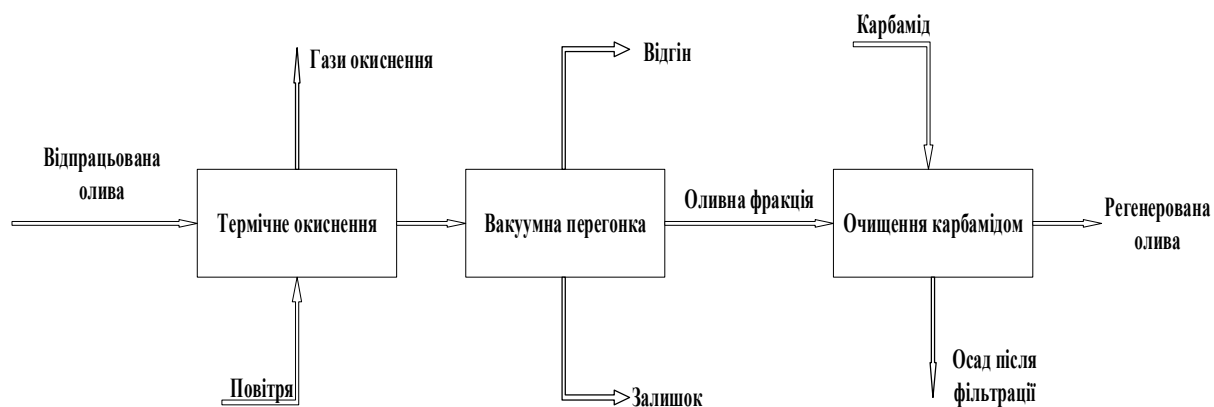


Рис. 5.1. Поточна схема комплексного методу регенерації ВНСМО

Аналогічна схема комплексного методу регенерації була запропонована для регенерації відпрацьованих мінеральних моторних олив [134]. Це підтверджує універсальність даного методу для регенерації відпрацьованих олив різного вуглеводневого складу.

5.2. Застосування комплексного методу для регенерації ВНСМО ELF Evolution 700 STI та Castrol 10W-40.

Запропонованим нами комплексним методом регенерації ВНСМО було здійснено регенерацію вище зазначених відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив. Процес здійснювали за раніше встановлених оптимальних умов:

- процес термоокисної регенерації – температура процесу 200°C, тиск 2,0 МПа, тривалість 2 год.;
- процес регенерації кристалічним карбамідом – температура процесу 140 °С, тривалість 80 хв., кількість кристалічного карбаміду 5 % мас. на сировину.

Отримані результати регенерації ВНСМО вище зазначених марок запропонованим комплексним методом за встановлених оптимальних умов подані у табл. 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1

Експлуатаційні властивості відпрацьованої та регенованої комплексним методом напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Показник	Олива ELF Evolution 700 STI		
	Відпрацьована олива	Регенована олива	Вимоги до оливи
В'язкість:			
ν_{50} , мм ² /с	50,74	66,22	–
ν_{100} , мм ² /с	9,58	13,45	≤ 14,5
ν_{50}/ν_{100}	5,30	4,92	–
Індекс в'язкості	90	120	≥ 120
Густина, кг/м ³	874	860	≤ 863
Кислотне число, мг КОН/г	2,43	0,13	–
Вміст води, %	0,11	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	0,112	0,004	–
Коксівність, %	1,83	0,72	0,75
Зольність, %	0,600	0,032	≤ 0,025
Температура застигання, °С	– 15	– 25	≤ – 30
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	206	223	≥ 205

Встановлено, що використання запропонованого комплексного методу регенерації ВНСМО дало можливість регенерувати відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи вище вказаних марок та максимально наблизити значення їх експлуатаційних властивостей до значень товарних оливи відповідних марок. Слід зазначити, що регеновані запропонованим комплексним методом оливи мають кращі в'язкісно-температурні властивості, низькі значення КЧ, вмісту механічних домішок, води і зольності. Однак, у регенованих напівсинтетичних моторних оливах, на жаль, не вдалось досягнути потрібного значення коксівності.

Таблиця 5.2

Експлуатаційні властивості відпрацьованої та регенованої комплексним методом напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40

Показник	Castrol 10W-40		
	Відпрацьована олива	Регенована олива	Вимоги до оливи
В'язкість, мм ² /с:			
ν ₅₀ , мм ² /с	84,86	69,31	–
ν ₁₀₀ , мм ² /с	11,97	14,42	≤ 14,5
ν ₅₀ /ν ₁₀₀	7,09	4,49	–
Індекс в'язкості	60	120	≥ 120
Густина, кг/м ³	879,7	861	≤ 863
Кислотне число, мг КОН/г	2,25	0,17	–
Вміст води, %	0,15	сліди	сліди
Вміст механічних домішок, %	1,24	0,005	–
Коксивність, %	1,5487	0,96	0,75
Зольність, %	0,470	0,018	≤ 0,025
Температура застигання, °С	– 19,5	– 23	≤ – 30
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	201	231	≥ 205

Отримані нами результати проведених досліджень дозволяють констатувати, що за допомогою запропонованого комплексного методу регенерації ВНСМО можна отримувати регеновані оливи, які можуть бути використані як компоненти для виробництва товарних напівсинтетичних моторних олив.

Запропонований нами комплексний метод регенерації ВНСМО не вимагає використання високовартісних реагентів, відзначається високим виходом регенованої оливи та незначним виходом побічних продуктів технологічного процесу. Водночас, запропонований комплексний метод відзначається простотою апаратного оформлення. Це дозволяє успішне його налагодження як

на невеликих очисних підприємствах, так і на сучасних нафтопереробних заводах без зайвої модернізації існуючого обладнання.

Як зазначалось вище, окрім регенованої оливи, в процесі регенерації ВНСМО має місце утворення у незначних кількостях побічних продуктів:

- відгін, що являє собою легку оливну фракцію вакуумної перегонки, яка характеризується відсутністю у її складі асфальто-смолистих речовин. Отримуваний відгін володіє дещо вищим значенням кінематичної в'язкості, низькими значеннями зольності, практично відсутністю води та механічних домішок. Це дозволяє використовувати його в якості кількісної добавки у виробництві дизельного палива для енергетичних, чи суднових установок, а також котельного палива;
- залишок вакуумної перегонки регенованої оливи – це суміш поліциклічних ароматичних вуглеводнів та асфальто-смолистих речовин. Отриманий залишок характеризується високою в'язкістю, густиною та коксівністю, а також високим вмістом механічних домішок. Його можна використовувати як компонент сировини для виробництва окиснених нафтових бітумів.
- осад після фільтрації – це суміш карбаміду та невеликої кількості оливних компонентів, 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. Технологічні параметри комплексного процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив.

Як неодноразово зазначалось, процес регенерації відпрацьованих олив здійснюють для вилучення з їх складу продуктів старіння та забрудників. Як наслідок, отримують регеновані оливи, які за своїми експлуатаційними властивостями можуть слугувати компонентами базових олив у виробництві товарних олив різного призначення.

Попередньо, у розділі 3 дисертаційної роботи, було вивчено зміну експлуатаційних властивостей напівсинтетичних моторних олив після їх використання у бензиновому та дизельному ДВЗ. Дослідження здійснювали з метою правильного вибору найбільш оптимальних процесів їх регенерації. Отримані результати проведених наукових досліджень були використані при виборі саме комплексного методу регенерації ВНСМО та представленні технологічні рекомендації щодо його успішного здійснення.

Отож, перевагою запропонованого методу є можливість отримувати регеновану напівсинтетичну оливу, яку в подальшому можна буде використати як компонент базової оливи при виробництві товарних олив різних марок.

На основі проведених наукових досліджень, описаних у розділі 4, встановлено оптимальні умови здійснення процесу та складено його технологічну карту (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Технологічна карта комплексного процесу регенерації ВНСМО

№ п/п	Умови процесу	Одиниці вимірювання	Номінальне значення
1	Температура в реакторі термоокиснення	°С	195-205
2	Тиск в реакторі термоокиснення	МПа	2-2,5 МПа
3	Тривалість процесу термоокиснення	год.	2,0-2,1
4	Температура входу у вакуумну колону	°С	365-370
5	Тиск у вакуумній колоні	мм рт. ст.	45
6	Температура в реакторі очищення карбамідом	°С	140-145
7	Витрата карбаміду	% мас. на оливу	5,0-5,5
8	Тривалість процесу очищення карбамідом	год.	1,3-1,4

Як зазначалось раніше, запропоновану технологічну установку регенерації ВНСМО доцільно використовувати на нафтопереробних заводах, у яких працюють установки ВТ, виробництва окиснених бітумів, у місцевостях з централізованим збором відпрацьованих олив. З погляду на запропоновані умови, приймемо продуктивність комплексної установки регенерації ВНСМО 15 тис. т/рік на вихідну сировину. Технологічна установка із врахуванням кількості зібраних ВНСМО, буде працювати 225 днів. Впродовж одного робочого дня буде здійснюватись два виробничі цикли регенерації ВНСМО. Матеріальний баланс комплексної установки регенерації ВНСМО поданий у табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Матеріальний баланс комплексної установки регенерації ВНСМО

Сировина/продукти	Кількість		
	% мас. на сировину	т/рік	т/цикл
Надійшло			
ВНСМО	100,00	15000,00	33,33
Карбамід крист.	5,50	550,00	1,22
Всього	105,50	15550,00	34,55
Відійшло			
Відгін	7,50	1105,45	2,45
Регенована олива	72,42	10674,22	23,72
Залишок	17,08	2517,47	5,59
Осад на розділення	5,50	810,66	1,8
Втрати	3,00	442,18	0,98
Всього	105,50	15500,00	34,55

5.4. Доцільність регенерації ВНСМО в сучасних ринкових умовах та вимогах до екологічних стандартів.

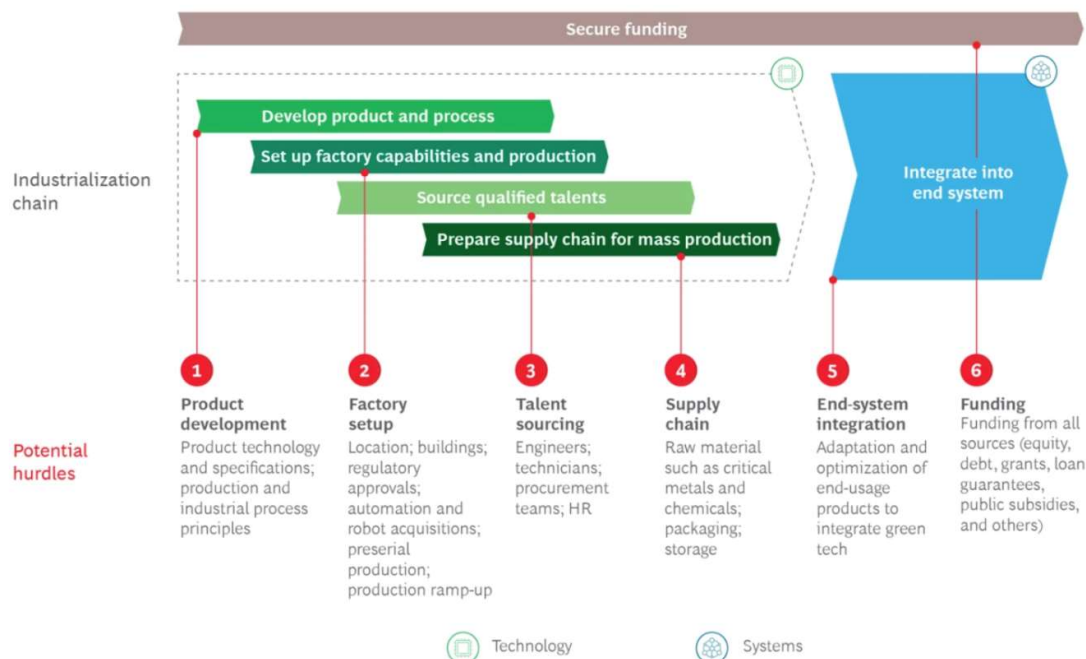
Розуміючи як відбувається старіння оливи, а також маючи технологічний процес регенерації ВНСМО, постає питання щодо її виробництва, екологічності, а також ринку збуту в якості сировини в ланцюгу виробництва нових продуктів.

Згідно даних джерела Statista за липень 2023 року обсяг світового ринку зелених технологій і сталого розвитку з 2022 по 2030 рік зросте в понад 4 рази,

від 16,5 млрд доларів до 62 млрд. Такий швидкий ріст ринку зумовлений переходом Volkswagen, Volvo, Mercedes-Benz, Nissan та ін. автомобільних виробників до 2030 року на альтернативні джерела енергії.

Одним з головних викликів для цих компаній є підготовка усіх процесів для масового виробництва.

Exhibit 5 - New Green Technologies Face Six Hurdles in Reaching Scale



Source: BCG analysis.

Рис. 5.2. Проблеми зростання і розвитку Нових Зелених Технологій

Регенована ВНСМО, яка також відома як повторно очищена або перероблена моторна олива, може бути використана як базова олива або компонент у виробництві різних олив, лубрикантів і промислових продуктів. Ось деякі поширені продукти, які можна виготовити з використанням регенованої моторної оливи:

- автомобільні та промислові оловні матеріали;
- рідини для різання: ВНСМО можна використовувати в складі рідин для різання для процесів металообробки та механічної обробки;

- трансформаторні рідини: можна використовувати для виробництва трансформаторних олів, які використовуються для охолодження та ізоляції трансформаторів та іншого електричного обладнання;
- суднові мастильні матеріали: регенована олива може використовуватися як компонент морських лубрикантів агресивного середовища застосування, що використовуються у судових двигунах, а також в головних чи допоміжних механізмах;
- спеціальні мастила. Спеціальні мастила, такі як ті, що використовуються в умовах високої температури або екстремального тиску, також можуть бути розроблені з використанням регенованої моторної оливи як базової маси;

Важливо відзначити, що якість і придатність регенованої моторної оливи для цих застосувань може змінюватися залежно від процесу повторного очищення, якості вхідної відпрацьованої оливи та стандартів, за якими обробляється кінцевий продукт.

З вищезазначеного, в сучасних світових вимогах до екології, фізичної безпеки і вартості виробництва й страхування, є запропонована модель модульного підприємства з регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів нашим комплексним методом.

Підрахунок вартості обладнання застосовуємо позамовний метод калькулювання. Дана модель розрахунку є актуальною, оскільки необхідно оцінити середню вартість основних об'єктів обладнання системи очищення.

В табл. 5.5 відображено лише орієнтовну вартість базового технологічного обладнання. Склад статей калькулювання виробничої собівартості продукції встановлюється підприємством самостійно, так само, як і перелік та склад змінних та постійних загальновиробничих витрат в залежності від типу виготовленої продукції.

Таблиця 5.5

Орієнтовна вартість базового технологічного обладнання

Матеріали та комплектуючі вироби	Кількість	Ціна, USD.	Сума, тис. грн.
Обладнання вакуумної перегонки	1	40 тис USD	1480
Система очищення карбамідом	1	10 тис USD	370
Обладнання для термоокиснення	1	10 тис USD	370
Обладнання адміністративного і загальновиробничого обладнання	10+	(1+2+3)*20%	444
ВСЬОГО			2664

Сукупні прямі витрати на матеріали, оплату праці (основна заробітна плата виробничого персоналу) і непрямі операційні витрати, складають повну собівартість об'єкта калькулювання.

Нижче наведено номенклатуру статей базових витрат на виробництво вихідної продукції в результаті регенерації ВНСМО (табл. 5.6).

Не останнє місце у структурі калькуляції займає прибуток. Для його визначення необхідно розрахувати величину відсотка надбавки до бази витрат. Величина відсотка надбавки обґрунтовується бажаною рентабельністю (чистий операційний прибуток поділений на операційну собівартість). Розрахунок проводиться з урахуванням планової рентабельності у розмірі 20%. Загальна сума всіх витрат (повної операційної собівартості) і надбавки (прибутку) становить вартість об'єкта калькулювання.

Калькулювання витрат на базовий інструмент виробництва вказує на доволі невеликі інвестиції, що мають такі переваги на ринку:

- ринок зелених технологій в пріоритеті;
- широкий спектр різновидів продукції (сировини) як елемент в ланцюзі повного циклу виробництва;
- мобільність виробничих потужностей;
- зменшене (відсутнє) оподаткування держави на певні категорії.

Таблиця 5.6

Номенклатура статей базових витрат

№	Статті витрат
1	Матеріальні витрати: <ul style="list-style-type: none"> • сировина і матеріали (з урахуванням транспортно-заготівельних витрат); куповані напівфабрикати
2	Прямі витрати на оплату праці: <ul style="list-style-type: none"> • основна заробітна плата працівникам, зайнятих у виробництві додаткова заробітна плата та інші виплати працівникам
3	Відрахування на соціальні заходи щодо заробітної плати основних виробничих працівників: <ul style="list-style-type: none"> єдиний соціальний внесок – 22%
4	Витрати на експлуатацію та ремонт необоротних активів: <ul style="list-style-type: none"> • основних засобів що використовуються у виробництві нематеріальних активів
5	Загальновиробничі витрати: <ul style="list-style-type: none"> • на управління та обслуговування виробництва; • на організацію робіт і вдосконалення внутрішніх процесів та технології; на здійснення відповідних заходів з охорони праці
6	Інші операційні витрати

5.5. Висновки до розділу

В результаті виконаних робіт, описаних в даному розділі:

- запропоновано поточну схему комплексного методу регенерації ВНСМО, яка складається з процесу термоокисної регенерації з доочищенням регенованої оливи кристалічним карбамідом та технологічну карту процесу;

- здійснено регенерацію ВНСМО марок Castrol 10W-40 та Elf Evolution 700 STI, згідно запропонованої поточної схеми за раніше встановлених оптимальних умов процесу. Встановлено, що регенеровані напівсинтетичні оливи можуть бути використані, як компоненти базової оливи, а відходи процесу (відгін та залишок) можуть бути використані для виробництва палива або нафтових бітумів;
- здійснено розрахунок матеріального балансу запропонованого комбінованого процесу та проведено його економічний аналіз;
- результати даної дисертаційної роботи були впровадженні у навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка» для підготовки фахівців спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» (Додаток А).

ВИСНОВКИ

1. Було вирішено важливе науково-прикладне завдання – запропоновано технологію комплексної регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів для одержання якісної регенованої оливи, яка може бути використана як компонент базової оливи для виробництва товарних олів.
2. Вивчено зміну експлуатаційних властивостей напівсинтетичних моторних олів після їх експлуатації у бензиновому та дизельному ДВЗ. Встановлено найбільш імовірні причини й механізм перетворення вуглеводневих компонентів напівсинтетичних моторних олів після їх використання у ДВЗ.
3. Вивчено вплив процесу вакуумної перегонки на експлуатаційні властивості очищених олів та відходів процесу. Отримані очищені напівсинтетичні оливи характеризувались вищим значенням індекса в'язкості, нижчими значеннями кислотного числа, вмісту води, механічних домішок, зольності, коксівності, порівняно з відпрацьованими оливами. Встановлено, що після вакуумної перегонки відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів в очищених оливах спостерігалось зниження вмісту асфальто-смолистих речовин.
4. Встановлено принципову можливість очищення ВНСМО кристалічним карбамідом. Доведено, що за встановлених оптимальних умов здійснення процесу (140°C, тривалість – 80 хв., кількості карбаміду 5,0 % мас.) можна отримати очищену від кисневмісних продуктів старіння оливу, що було підтверджено ІЧ-спектроскопічним методом аналізу.
5. Запропоновано використання методу термоокиснення для регенерації ВНСМО. За експериментально встановлених оптимальних умов здійснення процесу (температура 200°C, тиск 2,0 МПа, тривалість 2 год.) були отримані очищені напівсинтетичні оливи, які, порівняно з відпрацьованими оливами, характеризувались вищим значенням кінематичної в'язкості, ІВ, відсутністю води, механічних домішок, нижчим значенням КЧ, коксівності та зольності.
6. Розроблено поточну схему комплексного методу регенерації ВНСМО та його технологічну карту. Запропонована поточна схема складається з процесу

термоокиснення, вакуумної перегонки та доочищення регенерованих олив кристалічним карбамідом. Таке поєднання методів регенерації характеризується високим виходом регенерованої оливи та та можливістю раціонального використання побічних продуктів процесу.

7. Для запропонованої поточної схеми комплексного методу регенерації ВНСМО складено матеріальний баланс процесу та здійснено економічну оцінку його доцільності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кравець І.А. Зміна експлуатаційних властивостей моторних олиव у процесі їх роботи / Кравець І.А., Трофімов І.Л., Коваль О.Д. // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2011. – № 62. – С. 168-171.
2. Окоча А.І. Моторні оливи вітчизняні та імпорتنі (класифікація, позначення, взаємозамінність, рекомендації)/ Окоча А.І. // Аграрна техніка та обладнання. – 2009. – № 1(6). – С. 54-59.
3. Ішук Ю. Масильні матеріали: класифікація та термінологія / Ішук Ю., Гінзбург М., Кобилянський Є., Коваленко С., Ярмолюк Б. // Катализ и нефтехимия. – 2005. – №13. – С.9-19.
4. World oil and gas review 2016. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cafe/WOGR-2016.pdf
5. Андріішин М.П. Газ природний, палива та оливи : монографія / Андріішин М.П., Марчук Я.С., Бойченко С.В., Рябоконт Л.А. – Одеса : Астропринт. – 2010.– 232 с.
6. 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.
7. 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
8. 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>

9. 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.
10. 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.
11. Oleg Hrynyshyn. Change in properties of M-10 DM mineral motor oil after it susing in the diesel engine / Oleg Hrynyshyn, Bogdan Korchak, Taras Chervinskyu, Viktoria Kochubei // Chemistry&ChemicalTechnology.– 2017.– Vol. 11.– № 3 – P. 387-391.
12. 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.
13. Конференція Сторін Стокгольмської конференції: Керівні принципи щодо найкращих наявних методів та вказівки щодо найкращих видів природоохоронної діяльності: Розділ VI Вказівки та керівні принципи за категоріями джерел: Категорії джерел у Частині III Додаток С Категорія джерел (m): Підприємство по переробці мас. 30 квітня – 4 травня 2007 р. – Дакар. – 2007. – С. 6.
14. Рудьман Я.О. Аналіз відпрацьованих моторних олив / Рудьман Я.О., Кривуш М.С., Чумак О.А. // Хімічні проблеми сьогодення.– 2018.– С. 264.
15. 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.
16. Кулик М.І. Утилізація відпрацьованих моторних мастил: еколого-економічний аспект / Кулик М.І. // Людина та довкілля. Проблеми неоекології. – 2015. – №1-2. – С. 122-128.

17. Безовська М. С. Підвищення рівня екологічної безпеки при поводженні з відпрацьованими нафтопродуктами на залізниці : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 "Екологічна безпека" / Безовська М. С.; Івано-Франків. нац. техн. ун-т нафти і газу.– Івано-Франківськ, 2014. – 20 с. : рис., табл. – 16-19.
- 18 Бойченко С.В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб. / С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, В.Ф. Новикова [та ін].–К.: НАУ, 2012.– 316 с.
- 19 Нафтопродукти. Терміни та визначення: ДСТУ 3437-96.– [Чинний від 01.08.1997]. – К.: Управління Держспоживстандарту України, 1997. – 100 с.
- 20 Корчак Б.О. Вивчення термічної стійкості моторних олиव 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.
- 21 Транспортна екологія. Навчальний посібник / О.І. Запорожець, С.В. Бойченко, О.Л. Матвеева, С.Й. Шаманський; за заг. редакцією С.В. Бойченка. – К.: «Центр учбової літератури», 2017. – 508 с.
- 22 Katiyar V. Recycling of used lubricating oil using 1-butanol / V. Katiyar, S. Husain //Int. J. Chemical Science-Royal Society of Chemistry. – 2010. – 8(3). – P.1999-2012.
- 23 Haycock R. Automotive Lubricants Reference Book, second edition / R. Haycock, A. Caines, J. Hillier // SAE International and Professional Engineering Publishing. – 2004.
- 24 Danane F. Experimental regeneration process of used motor oils / F. Danane, A. Ahmia, A. Bakiri, N. // Revue des Energies Renouvelables. – 2014. – 17(2). – P. 345-351.
- 25 Kupareva A. Technology for re-refining used lube oil supplied in Europe: a review / P.M. Arvela, D.Y. Murzin // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2013. – 88(10). – P. 1780-1793.

- 26 Shri Kannan C. Studies on Reuse of Re-refined used automotive lubricating oil / C. Shri Kannan, K.S. Mohan Kumar, M. Sakeer Hussain, N. Deepa Priya, K. Saravanan // Research Journal of Engineering Sciences. – 2014. – 3(6). – P. 8-14.
- 27 Bridjanian H. Modern Recovery Methods in Used Oil Re-refining / H. Bridjanian, M. Sattarin // Petroleum & Coal. – 2006. – 48 (1). – P. 40-43.
- 28 Durrani H.A. Re-Refining Recovery Methods of Used Lubricating Oil / H.A. Durrani // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology. – 2014. – 3(3). – P 1216-1220.
- 29 Bhushan Z.K. Comparison between Different Methods of Waste Oil Recovery / Z.K. Bhushan, S.M. Anil, K. Sainand, H. Shivkumar // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. – 2016. – 5(11) P. 20001-20009.
- 30 Іщук Ю. Л. Змащувальна дія мастил з погляду на структуру поверхневих шарів металу / Ю. Л. Іщук, О. О. Міщук, А. В. Богайчук, О. О. Македонський, О. В. Шапошник // Проблеми тертя та зношування. – 2010. – Вип. 53. – С. 251-268.
- 31 Райко М.В. Мастило для зубчастих передач. – К.: Техніка, 1970.– 196 с.
- 32 Orhan Arpa Production of diesel-like fuel from waste engine oil by pyrolytic distillation / Orhan Arpa, Recep Yumrutas, AyhanDemirbas // Applied energy. – 2010. – №87. – P. 122-127. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.05.042>
- 33 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>
- 34 Dang G.S. (1997). Re-refining of used oils – a review of commercial processes. Tribotest. – 1997. – 3(4), P. 445-457.
- 35 Wei L. Discussion on the influence of driving parameters of civilian carsonmotoroildegradation. / Wei L., Duan H., Chen S., Jia D., Jin Y., Qian X., Liu J., Li J. // Proc. I Mech E Part. – 2019.– № 233. – P. 281-288.
- 36 Asseff P.A. Lubricating Oil Additive, Description and Utilization / Asseff P.A. // Lubricol Corp, Wicklif, Ohio, 1997. – P. 140-142.

- 37 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. Oliviera // Construction and building materials. – 2018. – №160. – P. 714-724. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.112>
- 38 Чайка О.Г. Порівняльний аналіз методів очищення відпрацьованих олив на Україні та за її межами / О.Г. Чайка, Ю.А. Чайка // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2009. – № 767.– С. 224-228.
- 39 Firas A, Dumitru P (2006). Design aspects of used lubricating oil rerefining, books.google.com.ng/books?isbn= 044452228X, P. 114.
- 40 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., Брагін М.І.. - № u201300478; заявл. 14.01.2013; опубл. 10.07.2013. Бюл. №13.
- 41 Зенько К. М. Комбінований спосіб очищення відпрацьованих олив // About the problems of science and practice, task sand ways to solvethem. – 2020. – С. 22-23.
- 42 Purifiner technology [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.myshared.ru/slide/298230>
- 43 Michaels A.C. Membran permation: Theory and practice / Michaels A.C. – М.: ВЦП. – 1978. –№ 3228. – 65 с.
- 44 Журавель Д.П. Покращення та оцінка якісних показників відпрацьованих автотракторних олив для сільськогосподарської техніки / Д.П. Журавель, А.М. Бондар // Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету. – 2021. – №1(1). – С. 1-15
- 45 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:

- ACHEMA 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.
- 46 Назаренко О.В. Утилізація відходів як перспективна галузь національної економіки / О.В. Назаренко, Н.Б. Решетняк // Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Економічні науки. – Харків : НТУ "ХПІ", 2016. – № 27 (1199). – С. 38-42.
- 47 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.
- 48 Коржавін Ю.А. Ресурсозберігаючі технології при проведенні ТО та ремонту автомобілів / Коржавін Ю.А., Коробочка О.М. // Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2009. – С 176.
- 49 Uminskij S. Гідродинамічне обладнання для регенерації відпрацьованих мастил / Uminskij S., Makarchuk V., Korol'kova M., Dmitrieva S., Zhitko, S. // Аграрний вісник Причорномор'я. – 2020. – №95. – С. 181-187.
- 50 Горовий М.В. Регенерація відпрацьованих масел / Горовий М.В., Батюк Л.М., // Технології XXI століття. – 2015. – С. 18-19.
- 51 Горовий М. Відновлення властивостей відпрацьованих моторних масел / Горовий М. // «Сучасні проблеми землеробської механіки». – 2017. – С. 58-60.
- 52 Звіт про науково-дослідну роботу проблемної лабораторії тракторів та транспортних засобів Мінпромполітики України 08.07.02/084 "Система збору, очищення та повторного використання автотракторних масел в нових умовах господарювання".: Одеса. – 1997.
- 53 Used Motor Oil Collection and Recycling; American Petroleum Institute. <http://www.recycleoil.org/Usedoilflow.htm> (accessed March 1, 2003).
- 54 Life-Cycle Impact Assessment: The State-of-the-Art; Society for Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC). <http://www.setac.org/lca.html> (accessed January 3, 2003).

- 55 Vermont Used Oil Analysis and Waste Oil Furnace Emissions Study. Vermont Agency of Natural Resources, Vermont Department of Environmental Conservation: Waterbury, Vermont. –1996.
- 56 Toxics Release Inventory 2000; U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/triexplorer> (accessed March 3, 2002).
- 57 Francois, A. Waste Engine Oils Refining and Energy Recovery // 1st ed.; Elsevier Science and Technology Books: Amsterdam, The Netherlands.– 2006.– P. 15-31.
- 58 Alhamed, Y.A.S. 2011. Techno-economical evaluation of oil recovery and regeneration of spent bleaching clay. / Alhamed, Y.A.S., Al-zahrani, A.A. // Eng. Sci. – 2011. – 11(2). – P. 115-126.
- 59 Bridjanian, H., Sattarin, M. Modern recovery methods in used oil re-refining./ Bridjanian, H., Sattarin, M. // Pet. Coal. – 2006. – 48 (1). – P. 40-43.
- 60 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.
- 61 Chu H.Y. 2010. Scuffing mechanism during oil-lubricated block-on-ring test with diamond nanoparticles as oil additive. /Chu, H.Y., Hsu, W.C., Lin, J.F. //Wear. – 2010. – №268. – P.1423-1433.
- 62 Офіційний сайт компанії ВАТ «ФІЛТЕРВАК» [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://filtervac.com/>.
- 63 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.
- 64 Безовська М.С. Вивчення корозійної активності олив та розробка рекомендацій щодо їх регенерації / М.С. Безовська, Ю.В. Зеленько, Л.О. Яришкіна // Збірник наукових праць: Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності / За ред. Козяра М.М., Ковалишина В.В., Семераки М.М. [та ін.]. – Львів: Вид-во ЛДУ БЖД, 2014. – № 2. – С. 171-176.

- 65 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>
- 66 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.
- 67 R. Abu-Elella. Used motor oil treatment: turning waste oil into valuable products / R. Abu-Elella, M.E. Osmann, R. Farouq, M. Abd-Elfatah // International Journal of Chemical and Biochemical Sciences. – 2015. – №7. – P. 57-67.
- 68 C. Stan. Some aspects of the regeneration of used motor oil / C. Stan, C. Andreescu, M. Toma // Procedia Manufacturing. – 2018. – № 22. – С.709-713.
- 69 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.
- 70 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.
- 71 Abdel-Jabbar N.M. Waste lubricating oil treatment by adsorption process using different adsorbents. / Abdel-Jabbar, N.M., Al Zubaidy, E. //World Acad. Sci. Eng. Technol. – 2010. – № 62. – P. 64-68.
- 72 Recycling possibilities and potential uses of used oils. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу:http://www.cprac.org/docs/olis_eng.pdf
- 73 International Environmental Technology Centre (IETC). Policy Briefon Waste Oil, What, Why, and How. Available from: <http://unep.org/ietc/Portals/136/>

- Other%20documents/Policy/Briefs/10052013_Waste%20Oils%20Policy%20brief.pdf); 2013.
- 74 European Commission. Waste Oils. Available from: (http://ec.europa.eu/environment/waste/oil_index.htm); 2014.
- 75 Блінов А.О. Оцінка методів очищення моторних оливок для їх повторного використання / Блінов А.О., Ігнатенков М.М. // Colloquium-journal. – 2018. – № 7(18). – С. 62-65.
- 76 Коваленко В.С. Технології переробки відходів нафтогазовидобування з подальшим використанням їх ресурсного потенціалу // Тези доповідей науковотехнічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні технології у промисловому виробництві». – Суми : СумДУ. – 2020. С. 241-242.
- 77 Чайка, О.Г. Попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами [Текст]: автореферат... канд. техн. наук, спец.: 21.06.01 - екологічна безпека/ О.Г. Чайка. – Суми: СумДУ, 2012. – 21 с.
- 78 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.
- 79 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>
- 80 Mohammed R.R., Ibrahim I.A.R., Taha A.H., McKay G. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. Chemical Engineering Journal. – 2013.– № 220. – С. 343-351.
- 81 Пат. 76541 Україна, (51) МПК С10G 25/00 (2013.01). Спосіб адсорбційного очищення нафтових оливок / 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.
- 82 Пат. 17431 Україна, (51) МПК С10М 175/00 (2011.01). Установка для регенерації відпрацьованої оливи / Мальований М.С., Чайка О.Г., ЮримМ.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.
- 83 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.
- 84 Є.В. Полункін. Адсорбційне очищення турбінних олив за допомогою природних сорбентів – бентонітових глин / Є.В. Полункін, С.О. Зубенко, Г.В. Корж. // Вісник НАУ. – 2010. – № 1. – С. 253-257.
- 85 Журавель Д. П. Обґрунтування впливу системи очищення відпрацьованих робочих рідин на надійність гідравлічних систем / Журавель Д. П., Бондар А. М. // Науковий вісник Таврійського державного агротехнологічного університету: електронне наукове фахове видання. Запоріжжя: ТДАТУ. – 2023. Вип. 13, том 1. – С. 54-67.
- 86 Bridjanian, H., Sattarin, M. Modern recovery methods in used oil rerefining // *Petroleum & Coal.*– 2006.– №1 (48). – P. 40-43.
- 87 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.
- 88 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.
- 89 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.
- 90 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.
- 91 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.
- 92 Kannan C. Studies on Reuse of Re-refined used automotive lubricating oil / Kannan C., Kumar K. Mohan M. Sakeer Hussain, N. Deepa Priya, K. Saravanan. // Research Journal of Engineering Sciences.– 2014.– № 3(6).– P. 8-14.
- 93 Bhushan Z.K. Comparison between different methods of waste oil recovery / Bhushan Z.K., Anil S.M., Sainand K., Shivkumar H. // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology.– 2016, №5 (11). – P. 20001-20009.
- 94 Eman E.A. Re-refining of used lube oil, ii-by solvent/clay and acid/clay-percolation processe / Eman E.A., Shoaib A.M. // ARPN Journal of Science and Technology. – 2012. – №11(2). – P. 1034-1041.
- 95 F.D. Giovanna, O. Khlebinskaia, A. Lodolo, S. Miertus. Compendium of Used Oil Regeneration Technologies // International Centre for Science and Technology. – 2003.
- 96 Stan C. Some aspects of the regeneration of used motor oil. // Stan C., Andreescu C., Toma M. // Procedia Manufacturing. – 2018. – №22. – P. 709-713.

- 97 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.
- 98 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.
- 99 B. Korchak. The new way of wasted oils regeneration / B. Korchak, T. Chervinskiy, O. Hrynyshyn // 6th International youth science forum «Litteris et artibus», November 24-26, 2016. – Lviv. – 2016. – P.430-433.
- 100 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.
- 101 ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості.
- 102 ДСТУ ГОСТ 2477-2021. Нафта і нафтопродукти. Метод визначення вмісту води.
- 103 ДСТУ EN ISO 10370:2012 Нафтопродукти. Визначення коксового залишку мікрометодом.
- 104 ДСТУ EN ISO 6245:2012 Нафтопродукти. Метод визначення золи (EN ISO 6245:2002, IDT).
- 105 ДСТУ ГОСТ 31072:2006 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення густини, відносної густини та густини в градусах API ареометром.
- 106 ГОСТ 5985-79 (СТ СЭВ 3963-83) Нафтопродукти. Метод визначення кислотності і кислотного числа. Зі Змінами № 1 (ІПС № VIII-84), № 2 (ІПС № IV-92).
- 107 ДСТУ 9211:2023 Нафтопродукти. Визначення температури спалаху та займання.

- 108 ГОСТ 20287-91 Нафтопродукти. Методи визначення температур текучості та застигання.
- 109 ДСТУ ГОСТ 26378.2:2019 Нафтопродукти відпрацьовані. Метод визначення механічних домішок та забруднень.
- 110 Paulik, F., J. Paulik, and L Erdey. "Derivatography: A complex method in the rmalan alysis." *Talanta* 13.10 (1966): 1405-1430.
- 111 Беліков К.М. Рентгенофлуоресцентний аналіз / К.М. Беліков О.І. Юрченко // Навчальний посібник, Харків. – 2012. – 52 с.
- 112 ГОСТ 2177-99 Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складу.
- 113 Haycock R. Automotive lubricants reference book, second edition / Haycock R., Caines A., Hillier J.// SAE International and Professional Engineering Publishing. – 2004.
- 114 Critical review of existing studies and life cycle analysis on the regeneration and incineration of waste oils // European Comission DG Environment, Final Report. – 2001.
- 115 Вихрестюк М.І. Склад, структура і роль кисневмісних сполук в мастильних матеріалах різного призначення / Вихрестюк М.І., Іщук Ю.Л. // Каталіз і нафтохімія. – 2003. – №11. – С. 29-35.
- 116 Сіренко Г. О. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: [монографічний підручник] [за ред. Г. О. Сіренка] / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, І. В. Сулима. // Івано-Франківськ: 2017. – 508 с.
- 117 Чабанний В.Я. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. / Чабанний В.Я., Черновол М.І., Солових Є.К., Магопець С.О., Бевз О.В., Солових А.Є., Катеринич С.Є. // Навчальний посібник: Кропивницький. – 2022. – 487 с.
- 118 <http://sites.science.oregonstate.edu/~gablek/CH335/Chapter10/IR.htm>
- 119 Кузнєцова О.Я. Дослідження старіння мінеральних гідравлічних олив. І. Фракційний склад / Кузнєцова О.Я., Нетреба Ж.М. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №3/4(23). – С. 64-68.

- 120 Доманцевич Н. І. Характеристика сучасних присадок, добавок та додатків до моторних палив / Доманцевич Н. І. // Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки. – 2020. – № 24. – С. 14-18.
- 121 Durrani, H. A. Re-Refining Recovery Methods of Used Lubricating Oil. / Durrani, H.A. // International journal of engineering sciences & research technology. – 2014. – №3 (3).– P. 1216-1220.
- 122 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.
- 123 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.
- 124 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.
- 125 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 2017р.: тези доповідей. – Київ. – 2017. – С.18.
- 126 Григоров А.Б. Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел / Григоров А.Б. // Інтегровані технології промисловості. – 2012. – №1.– С. 81-85.
- 127 Ластухін Ю.О. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. / Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Львів: Центр Європи. – 2006. – 864 с.
- 128 Тулаїнов С.М. Вплив поверхнево-активних речовин на видалення твердих вуглеводнів з палив і масел / Тулаїнов С.М. // Екологічна безпека. 2022. – С. 330.

- 129 Рібун В. С. Розроблення технологічних процесів отримання оксигенвмісних додатків до складу моторних палив: дис. канд. техн. наук : 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / Рібун Вікторія Степанівна – Івано-Франківськ, 2021. – 160 с.
- 130 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.
- 131 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.
- 132 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.
- 133 Pysh'yev S. Oxidative processing of light oil fractions. A review / Serhiy Pysh'yev, Olexandr Lazorko, Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3. – №1. – P. 1-5.
- 134 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.

Додаток А
Акт впровадження в навчальний процес



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська Політехніка»
доц. Давидчак О.Р.

«15» 06 2023 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Прокопа Р.І. «Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливо»

Комісія у складі голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н. проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти і газу д.т.н., проф. Гринишина О.Б., професора кафедри хімічної технології переробки нафти і газу д.т.н., проф. Пиш'єва С.В., доцента кафедри хімічної технології переробки нафти і газу к.х.н. Червінського Т.І. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Прокопа Романа Івановича на тему «Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних оливо», що подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, а саме теоретичні та експериментальні дані дослідження процесів очищення відпрацьованих оливо карбамідом та процесу термоокисної регенерації відпрацьованих оливо використовуються і впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисципліни «Регенерація і утилізація відпрацьованих нафтопродуктів» (загальний обсяг дисципліни - 90 год., в т.ч лекцій – 15 год.);

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Атаманюк В.М.

Члени комісії:

Гринишин О.Б.

Пиш'єв С.В.

Червінський Т.І.