

Б. О. Корчак, Т. І. Червінський, О. Б. Гринишин
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ТЕРМООКИСНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ

© Корчак Б. О., Червінський Т. І., Гринишин О. Б., 2016

Вивчено процес термоокисної регенерації відпрацьованої індустріальної оливи марки ІГП-18. Встановлено вплив температури, тиску й тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики регенованої моторної оливи. На основі отриманих результатів досліджень встановлено оптимальні умови проведення процесу. Встановлено, що запропонований процес придатний для регенерації відпрацьованих індустріальних нафтових олив. Оливу, регеновану із залученням додаткових методів очищення та внесення нових пакетів присадок, можна використати як змащувальне середовище в різних галузях народного господарства.

Ключові слова: регенерація, відпрацьована олива, термоокиснення, індустріальна олива, кислотне число.

B. O. Korchak, T. I. Chervinskiy, O. B. Hrynyshyn

THERMOOXIDATIVE REGENERATION OF WASTE INDUSTRIAL OILS

© Korchak B. O., Chervinskiy T. I., Hrynyshyn O. B., 2016

This work is dedicated to study of the process of thermooxidative regeneration of wastes of industrial oil (IGP-18). Influence of temperature, pressure and process duration on technical and operational characteristics of regenerated industrial oil were established. On the basis of obtained results were defined optimal conditions for the process. It has been established that the process is suitable for regeneration of waste industrial oils. Regenerated oil with additional purification methods and using new additive packages can be used as lubricant in some branches of agriculture.

Key words: regeneration, wasted oil, thermooxidative, industrial oil, acid number.

Постановка проблеми. Сьогодні збереження довкілля для майбутніх поколінь є однією з головних проблем людства. Забруднення водойм, атмосфери й ґрунтів згубно впливає на фауну і флору. Постійне накопичення токсичних відходів антропогенної діяльності у довкіллі неминує призведе до масштабної екологічної катастрофи. Тому уряди розвинених країн постійно приділяють особливу увагу щодо збереження довкілля своїх держав та безпечного проживання своїх громадян.

Особливе місце серед забруднюючих відходів людської діяльності посідають спожиті нафтопродукти, зокрема відпрацьовані нафтові оливи різних областей використання.

У процесі їх використання утворюються й накопичуються токсичні, зокрема канцерогенні сполуки, потрапляння яких у довкілля є неприпустимим. Тому за екологічними рішеннями світової спільноти відпрацьовані нафтові оливи (ВНО) необхідно обов'язково збирати та правильно утилізувати.

У економічно розвинених країнах світу найефективнішим методом утилізації ВНО є їх регенерація (відновлення експлуатаційних властивостей) та повторне залучення у різних галузях народного господарства.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У сучасній технології регенерації відпрацьованих нафтових олив існує значна кількість методів, оснований на фізичних, хімічних та фізико-хімічних процесах. За допомогою фізичних методів (відстоювання, фільтрація, відгін палива, ректифікація) з ВНО вилучають механічні домішки, воду, залишки палива [1, 2]. Фізико-хімічні методи ґрунтуються на вилученні забруднень коагуляцією з подальшим осадженням, адсорбцією або розчиненням. Водночас адсорбцію можна використовувати як завершальну стадію регенерації ВНО для вилучення залишків забруднень, розчинників та інших елементів, які вносили в процесі регенерації. Хімічні методи очищення ВНО є високоефективними під час регенерації олив з високим ступенем забруднень, але суттєвим недоліком при цьому є необхідність введення хімічно-активного реагента (кислота, луг тощо), складність розділення та необхідність утилізації агресивних відходів [3–8].

Актуальною проблемою є розроблення нових високоефективних методів регенерації ВНО, в процесі яких отримували б регеновану нафтову оливу й мінімальний вихід відходів. На нашу думку, поставленим вимогам відповідає метод термоокисного очищення, який був розроблений для очищення від сірчистих сполук і смол газових та дизельних фракцій [9–10].

Мета роботи. Встановити можливість застосування термоокисного методу очищення для регенерації ВНО. Вивчити вплив основних чинників керування процесом (температура, тиск, тривалість) на експлуатаційні характеристики регенованої нафтової оливи.

Експериментальна частина. У роботі як вихідну ВНО було використано відпрацьовану індустріальну нафтову оливу марки ІПІ-18, яка характеризувалась такими показниками: кінематична в'язкість $\nu_{50}=30,36 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\nu_{100}=6,98 \text{ мм}^2/\text{с}$; індекс в'язкості (ІВ) 103; кислотне число (КЧ) 1,34 мг КОН/г; температура спалаху 64 С; вміст води 0,5 % [11]. Визначали кінематичну в'язкість за 50 та 100 С, КЧ, температуру спалаху та вміст води за стандартизованими методиками [11]. Схему лабораторної установки термоокисної регенерації, створеної на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Львівської політехніки, показано на рис. 1. Установка складається з реакторного блоку, системи стиснення та очищення повітря, охолодження та вловлювання газоподібних продуктів реакції і приладів для регулювання та вимірювання температури, тиску і витрати окисника.

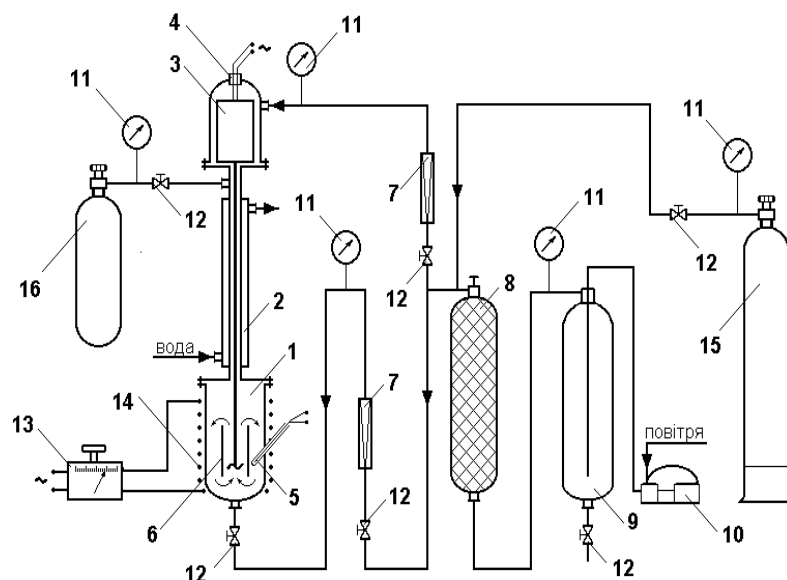


Рис. 1. Схема лабораторної установки:

- 1 – реактор, 2 – холодильники, 3 – електродвигун, 4 – уцілювач,
- 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

Попередньо зневоднену та відбензинену ВНО завантажували в реактор (1) барботажного типу об'ємом до 0,7 л, виготовлений з нержавіючої сталі Х18Н10 і обладнаний штуцером для підведення повітря та фланцем, яким кріпиться до холодильника (2). Температуру в середині реактора контролюють за допомогою термопари (5) і регулюють ЛАТРом (13). Відпрацьоване повітря, що виводиться з реактора, проходить холодильник (2), в який для охолодження подається вода. Конструкція реактора дає змогу тримати в системі тиск 2 МПа за 200 °С.

Перед початком досліду у реактор (1) з балону (15) подають азот для видалення з реактора повітря та запобігання передчасному окисненню реакційної суміші. Подачу азоту регулюють вентилем (12/6). Одночасно нагрівають реакційну суміш у реакторі за допомогою електронагрівача (14). Повітря, яке подається на окиснення в реактор (1), нагнітається компресором (10), накопичується у ресивері (9), де очищується від води. Доосушується повітря у адсорбері (8), проходячи крізь шар силікагелю. Тиск у ресивері (9) контролюють манометром (11/2). Витрату повітря вимірюють ротаметром (7/1) та регулюють вентилем (12/2). Тиск повітря контролюють манометром (11/1).

Після досягнення у реакторі (1) заданої температури через вентиль (12/1) у реактор подається повітря. Тиск у реакторі (1) підтримують на заданому рівні, відбираючи частину газів окиснення через вентиль (12/4) у балон (16), тиск в якому контролюють за допомогою манометра (11/3). Якщо гази не відбирали, то через вентиль (12/4) їх викидали в атмосферу.

Після завершення досліду подача повітря в реактор (1) припиняється, вимикається нагрівання. Після цього в реактор з балону (15) знову подається азот для видалення із системи непрореагованого кисню і припинення реакцій окиснення. Від штуцера знизу реактора (1) від'єднують трубку, по якій подають азот та повітря, і реактор занурюють у ємність з холодною водою для швидкого охолодження реакційної суміші. При досягненні реакційною сумішшю 30–40 °С охолодження припиняють, надлишковий тиск стравлюють через вентилі (12/4 і 12/5), реактор (1) від'єднують від фланця з холодильником (2) і реакційну суміш вивантажують з реактора у мірну посудину і зважують. Після відстоювання реакційну суміш переганяли у вакуумі з отриманням оливної фракції та продуктів окиснення й ущільнення у кубовому залишку. Отриману оливну фракцію аналізували за вищезазначеними показниками.

Відомо, що під час експлуатації в оливах, окрім механічних домішок, води, залишків палива, продуктів розкладу присадок нагромаджуються кисневмісні продукти окиснення (альдегіди, кетони, смоли, органічні кислоти, окисикислоти тощо), здатні до подальшого окиснення та ущільнення. Схема перетворень компонентів відпрацьованої оливи в процесі окиснення має вигляд (рис. 2) [12].

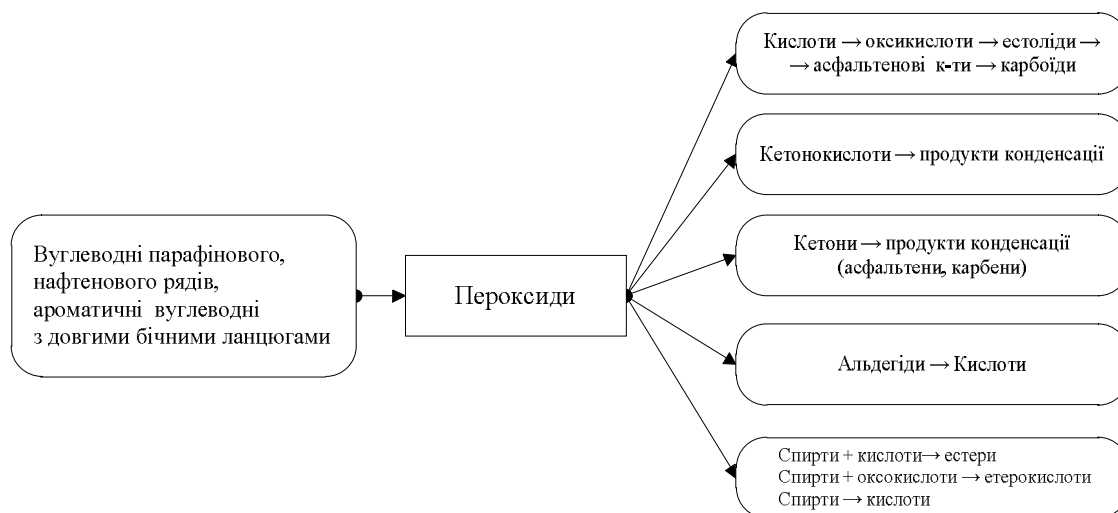


Рис. 2. Схема перетворень компонентів нафтової оливи в процесі окиснення

Суть процесу термоокисної регенерації полягає в доокисненні первинних продуктів “старіння” нафтової оливи до утворення продуктів ущільнень і вилучення їх за допомогою

фізичних методів регенерації – вакуумною перегонкою. У результаті передбачено зменшення вмісту у відпрацьованій оливі первинних продуктів окиснення та відновлення її експлуатаційних властивостей.

Для встановлення оптимальних умов процесу термоокисної регенерації відпрацьованої індустриальної оливи було вивчено вплив температури, тиску і тривалості процесу. Отримані результати досліджень подано у табл. 1–4.

Таблиця 1

**Вплив температури процесу термоокисної регенерації
на техніко-експлуатаційні показники регенованої індустриальної оливи**

Температура процесу, °C	В'язкість, мм ² /с		v ₅₀ / v ₁₀₀	ІВ	КЧ, мг КОН/г
	v ₅₀	v ₁₀₀			
180	27,50	6,63	4,14	105	0,215
200	27,22	6,73	4,04	113	0,165
220	26,75	6,95	3,84	120	0,119

Примітка. Тривалість процесу – 0,5 год, тиск – 2,0 МПа.

Таблиця 2

**Вплив тривалості процесу термоокисної регенерації
на техніко-експлуатаційні показники регенованої індустриальної оливи**

Тривалість процесу, хв.	В'язкість, мм ² /с		v ₅₀ / v ₁₀₀	ІВ	КЧ, мг КОН/г
	v ₅₀	v ₁₀₀			
15	27,33	7,15	3,82	115	0,481
30	26,75	6,95	3,85	120	0,119
45	25,61	6,71	3,82	125	0,105

Примітка. Температура процесу – 220 °C, тиск – 2,0 МПа.

Таблиця 3

**Вплив тиску процесу термоокисної регенерації
на техніко-експлуатаційні показники регенованої індустриальної оливи**

Тиск, МПа	В'язкість, мм ² /с		v ₅₀ / v ₁₀₀	ІВ	КЧ, мг КОН/г
	v ₅₀	v ₁₀₀			
1,0	27,07	7,23	3,74	110	0,315
2,0	26,75	6,95	3,85	120	0,119
3,0	26,31	6,39	4,12	123	0,110

Примітка. Температура процесу – 220 C, тривалість – 0,5 год.

Таблиця 4

**Порівняння експлуатаційних властивостей товарної,
відпрацьованої та регенованої індустриальної оливи ІГП-18**

Показники	ІГП-18 (товарна)	ІГП-18 (відпрацьована)	ІГП-18 (регенована)
В'язкість при 50 °C, мм ² /с	24–30	30,36	26,66
Індекс в'язкості	не нижче 90	103	124
Кислотне число, мг КОН/г	не вище 1,0	1,34	0,08
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	не нижче 210	64	223

Як бачимо з результатів, поданих у табл. 1, вплив температури на процес термоокисної регенерації впливає, з одного боку, на швидкість перебігу реакцій, а з іншого – на характер отриманих продуктів окиснення. За низьких температур окисні процеси відбуваються повільно, у результаті утворюються кислоти, а асфальто-смолистих речовин (АСР) утворюється незначна кількість. Із підвищенням температури процесу інтенсивно утворюється АСР і зменшується вихід кислот. Найкращих значень експлуатаційних властивостей було отримано за 220 °С. Але варто зазначити: температура повинна бути лімітована, оскільки за надто високих її значень може відбутися крекінг відпрацьованої оливи. Тому оптимальною температурою процесу було визнано 220 °С.

Тривалість експлуатації індустриальної оливи у механізмах тертя становить у середньому від кількох місяців до року і більше залежно від умов роботи. Впродовж цього терміну відбувається постійне перетворення вуглеводнів оливи на продукти окиснення: кислоти, окисикислоти, смоли тощо. Тому необхідно встановити оптимальну тривалість процесу термоокиснювальної регенерації оливи, за якої можна було б перетворити первинні продукти окиснення у продукти ущільнення й полімеризації, вилучити їх у вигляді осаду (залишку) та отримати регеновану індустриальну оливу із задовільними експлуатаційними характеристиками.

Як бачимо з табл. 2, із зростанням тривалості процесу термоокисної регенерації знижується значення кислотного числа та покращується індекс в'язкості. Найкращі значення було отримано за тривалості 45 хв. При цьому КЧ сягнуло значення 0,105 мг КОН/ г, а ІВ – 125. Водночас задовільних значень експлуатаційних властивостей регенованої оливи було досягнуто вже за 30 хв тривалості процесу.

Згідно з твердженнями авторів роботи [13], в процесі окиснення виникають реакції, які відбуваються у певні проміжки часу. Першочергово за сталої високої температури та контакту з окисником має місце індукційний період, впродовж якого не відбувається жодних перетворень вуглеводнів оливи [13]. Тривалість індукційного періоду залежить як від тиску, температури, концентрації окисника, каталізаторів, так і від кількості первинних продуктів окиснення. Після закінчення цього періоду інтенсифікуються процеси окиснення первинних продуктів окиснення оливи (сірковмісні сполуки, кислоти, окисикислоти, смоли) до утворення з них продуктів полімеризації і конденсації [14].

Раніше у роботі [12] було встановлено, що тиск вагомо впливає на процес окисдаційного очищення дизельної фракції. Збільшення тиску сприятиме кращому контакту окисника з відпрацьованою оливою та безпосередньо інтенсифікуватиме процес термоокисної регенерації.

Як бачимо з результатів, поданих в табл. 3, тиск значно впливає на перебіг процесу термоокисної регенерації відпрацьованої індустриальної оливи. Це підтверджується зміною в'язкості, кислотного числа. Найкращих значень експлуатаційних властивостей було досягнуто за тиску 3,0 МПа, хоча задовільних значень в'язкісно-температурних властивостей й КЧ було досягнуто вже за 2,0 МПа. Варто зазначити, що при вилученні регенованої оливи від реакційної суміші вакуумною перегонкою спостерігали збільшення кількості кубового залишку. Цей факт наводить на думку про те, що за рахунок надлишкового тиску окисник повніше розчиняється у товщі оливи, що сприяє повнішому перетворенню первинних продуктів окиснення на продукти конденсації [15].

Оптимальними умовами процесу вибрано температуру 220 °С, тиск 2,0 МПа й тривалість 30 хв. За встановлених оптимальних умов процесу термоокисної регенерації регеновану відпрацьовану індустриальну оливу, властивості якої подано у табл. 4.

Аналіз результатів досліджень, поданих у табл. 4, свідчить про принципову можливість регенерації ВНО термоокисним методом. Регенована олива за експлуатаційними показниками відповідає товарній та може бути використана для отримання товарних індустриальних олив. Однак для покращення її забарвлення слід залучати додаткові методи очищення (адсорбційне, контактне тощо).

Висновки. На основі проведених досліджень можемо констатувати, що за допомогою процесу термоокисної регенерації можемо відновлювати деякі експлуатаційні властивості (кінематична в'язкість, індекс в'язкості, кислотне число) відпрацьованих індустріальних олив.

1. Андрійшин М. П. Газ природний, палива та оливи: монографія / М. П. Андрійшин, Я. С. Марчук, С. В. Бойченко, Л. А. Рябоконь. – Одеса: Астропринт, 2010. – 232 с.
2. Дригулич П. Г. Перспективи вдосконалення законодавства у сфері поводження з відходами у нафтогазовому комплексі України / П. Г. Дригулич, А. В. Пукіш, М. П. Шпек // *Нафт. і газова пром-ть.* – 2012. – № 3. – С. 55–58.
3. Шашкин П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П. И. Шашкин, В. И. Брай. – М.: Химия, 1970. – 307 с.
4. Станьковский Л. В. Коагуляция отработанных смазочных масел как способ их подготовки к вакуумной перегонке / Л. В. Станьковский, А. А. Молоканов, Р. О. Чередниченко, В. А. Дорогочинская // *Мир нефтепродуктов.* – 2012. – № 9. – С. 30–35.
5. Степаненко Н. В. Регенерація моторних олив природними сорбентами / Н. В. Степаненко, Л. Л. Гурець // *Сучасні технології в промисловому виробництві: мат. II Всеукр. міжвуз. наук.-техн. конф.* – Суми: СумДУ, 2012. – Ч. 2. – С. 85.
6. Бутовский М. Э. Пути утилизации отработанных моторных масел / М. Э. Бутовский // *Химия и технология топлив и масел.* – 2009. – № 1. – С. 53–57.
7. Школьников В. М. Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов / В. М. Школьников, А. А. Гордукалов, В. И. Юзefович, М. Р. Петросова // *Мир нефтепродуктов.* – 2004. – № 1. – С. 36–40.
8. Isah A. G. Regeneration of Used Engine Oil / Isah A. G., Abdulkadir M., Onifade K. R., Musa U., Garba M. U., Bawa A. A. And Sani Y. / *Proceedings of the world Congress on Engineering.* – 2013. – Vol. 1.
9. Безовська М. С. Розробка загальної схеми регенерації відпрацьованих олив залізниць / М. С. Безовська, Ю. В. Зеленько, Л. О. Яришкіна, Л. В. Шевченко // *Вісник ХНТУ.* – 2011. – № 1 (40). – С. 32–36.
10. Чайка О. Г. Апроксимаційні залежності процесу регенерації відпрацьованої моторної оливи / О. Г. Чайка, І. М. Петрушка, Ю. О. Малик, Ю. А. Чайка / *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2012. – № 726. – С. 265–269.
11. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б. М. Рыбак. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 347 с.
12. Черножуков Н. И. Окисляемость минеральных масел / Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 385 с.
13. Лазорко О. І. Розроблення основ технології окисдаційного знесірчування дизельних фракцій: дис. канд. техн. наук: 05.17.07. / О. І. Лазорко. – Л.: Нац. ун-т “Львів. політехніка”, 2010. – 204 с.
14. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – С. 291.
15. Pysh'yev S. Oxidative Processing of Light Oil Fractions. A Review / Serhiy Pysh'yev, Olexander Lazorko, Michael Bratychak // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2009. – Vol. 3. – No. 1. – P. 1–5.