

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

## ХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАФТОВИХ ОЛИВ У ПРИСУТНОСТІ ТІОКАРБАМІДУ

© Червінський Т. І., Корчак Б. О., Когут О. В., 2018

Вивчено процес хімічної регенерації відпрацьованих нафтових олив різного призначення у присутності тіокарбаміду. Встановлено вплив природи відпрацьованих нафтових олив, кількості реагента та тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики регенованих олив. На основі отриманих результатів проведених досліджень встановлено оптимальні умови проведення процесу. Запропоновано механізм дії тіокарбаміду у процесі хімічної регенерації відпрацьованих нафтових олив. Встановлено, що запропонований процес може бути використаний для хімічної регенерації деяких експлуатаційних властивостей відпрацьованих нафтових олив різної області використання. Регеновані оливи із залученням додаткових методів очищення та внесення нових пакетів присадок можуть бути використані, як змащувальні середовища у різних галузях народного господарства.

Ключові слова: відпрацьована олива, тіокарбамід, регенерація.

T. I. Chervinskiy, B. O. Korchak, O. V. Kohut

## CHEMICAL REGENERATION OF THE WASTE OILS USING THIOCARBAMIDE

© Chervinskiy T. I., Korchak B. O., Kohut O. V., 2018

The process of waste oils chemical regeneration of different purpose with using of thiocarbamide was studied. The influence of waste oil nature, amount of reagent and process duration on technical and operational characteristics of the regenerated oils was established. On the basis of the results the optimal conditions of the process were established. A mechanism of the thiocarbamide effect in the process of waste oils chemical regeneration is suggested. It was defined that the process can be applied for the chemical regeneration of some waste oils operational properties in different areas of use. The regenerated oils with additional purification methods and new additive packages can be applied as lubricants in a various realm of agriculture.

Key words: wasted oil, thiocarbamide, regeneration.

**Постановка проблеми.** Виробництва, які пов'язані з нафтопереробкою, є одним із найшкідливіших для екології загалом і навколишнього середовища. В Україні кожного року утворюються мільйони тонн відпрацьованих олив, які становлять не менше, як 50 % від загальних забруднень нафтопродуктами. За своєю природою відпрацьовані нафтові оливи (ВНО) токсичні, мають невисокий рівень біорозкладу (у межах 10–30 %) і є одним із істотних джерел забруднення довкілля. Великого екологічного збитку завдає вилив відпрацьованих олив на ґрунти і водойми, які, згідно з дослідженнями зарубіжних науковців, перевищують за об'ємом аварійні скиди і виливи нафти під час її добування, транспортування чи переробки. Через це актуальною постає проблема часткового або повного відновлення експлуатаційних властивостей ВНО з метою повторного їх використання. Регенерація відпрацьованих нафтових олив дає змогу повернути до 80 % придатних

до використання оливо і одночасно зменшити їх негативний вплив на довкілля. Найекономічніше вигідно розробляти і впроваджувати схеми переробки відпрацьованих оливо, які дають змогу отримувати базові компоненти для виробництва моторних, трансмісійних оливо, пластичних мастил, від імпорту яких залежить економіка України [1, 2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для відновлення властивостей ВНО використовують різноманітні операції, які ґрунтуються на фізичних, хімічних і фізико-хімічних процесах та полягають у видаленні з оливо продуктів “старіння” і забруднення. Методи очищення ВНО використовують за певним порядком: механічний (вилучають накопичену воду і тверді забруднення), теплофізичний (атмосферна та вакуумна перегонки), фізико-хімічний (коагуляція та адсорбція). Якщо ж експлуатаційні показники очищених оливо не відповідають нормам, тоді використовують хімічні методи регенерації оливо, що, своєю чергою, істотно збільшує витрати і, відповідно, вартість регенованої оливи [2]. Найрозповсюдженішим методом хімічної регенерації ВМО є метод з використанням концентрованої сульфатної кислоти або концентрованого луґу з подальшим очищенням регенованої оливи відбілювальними глинами (бентонітами) тощо [2]. Однак під час використання таких методів утворюються агресивні відходи (кислий гудрон), що породжує нову проблему щодо їх утилізації [2].

Сьогодні, поряд з численними відомими методами регенерації ВНО без використання агресивних середовищ, на особливу увагу заслуговують методи з використанням водних розчинів карбаміду [3–5], кристалічного карбаміду [6] та водного розчину тіокарбаміду [7]. Згідно з [4], метод регенерації ВНО передбачає змішування працюючої в ДВЗ та нагрітої до робочої температури ВНО з певною кількістю 50 %-го водного розчину тіокарбаміду й витримування за встановлених умов впродовж 30 хв. За таких умов розчин тіокарбаміду у ВНО проявляє хемосорбційні та коагуляційні властивості, в результаті чого частинки забруднень укрупнюються і вилучаються з товщі оливи центрифугуванням. Однак це призводить до введення у працюючу оливу додаткової кількості води, утворення оливної емульсії, закупорки фільтрувальних елементів оливної системи ДВЗ та утворення осадів на дні картера двигуна [3–5].

**Мета роботи** – вивчити можливість хімічної регенерації відпрацьованих нафтових оливо тіокарбамідом без присутності води, а також вплив кількості реагента, температури та тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики регенованих моторних оливо різних типів.

**Експериментальна частина.** У роботі, як вихідні ВНО, були використані зразки відпрацьованих нафтових оливо. Зразок № 1 – суміш відпрацьованих нафтових моторних оливо бензинових ДВЗ, відібрана у службах технічного обслуговування автомобілів (СТО); зразок № 2 – відпрацьована мінеральна моторна олива марки М-10ДМ для дизельних двигунів, відібрана в СТО; зразок № 3 (відпрацьована індустріальна олива марки ІПІ-18) та зразок № 4 (відпрацьована трансформаторна олива марки Т-1500) отримані з промислових підприємств. Характеристику ВНО наведено у табл. 1. Вихідним реагентом хімічного методу регенерації ВНО був тіокарбамід марки “хч” вітчизняного виробництва без додаткового очищення.

Таблиця 1

**Характеристика відпрацьованих нафтових оливо**

Показники якості	Відпрацьовані нафтові оливи			
	зразок № 1	зразок № 2	зразок № 3	зразок № 4
Кінематична в'язкість, мм <sup>2</sup> /с:				
50 °С	59,6	51,65	30,36	9,47
100 °С	12	12,22	6,98	2,92
Індекс в'язкості (ІВ)	117	~140	103	–
Кислотне число (КЧ), мг КОН/г	2,3	2,7	1,93	3,14
Вміст води, %	0,06	0,14	0,5	0,5
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	189	215	–	134

Процес хімічної регенерації ВНО тіокарбамідом здійснювали у тригорлому реакторі з механічним перемішуванням, обладнаному термометром та дозатором для подачі тіокарбаміду. У реактор завантажували зразок ВНО, після чого її нагрівали до заданої температури та після її досягнення за допомогою дозатора під час безперервного перемішування додавали кристалічний тіокарбамід через певні однакові проміжки часу рівними порціями. Після додавання останньої порції реагента процес здійснювали ще впродовж певного часу за раніше встановленої температури. Після закінчення процесу реакційну суміш охолоджували й переносили у ділільну лійку для відстоювання впродовж 8–10 год. Після відстоювання осад вилучали, а для верхнього шару відстоюної регенованої оливи визначали кислотне число, кінематичну в'язкість за 50 і 100 °С за стандартними методиками [8] та за отриманими значеннями визначали індекс в'язкості.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Із [9] відомо, що тіокарбамід успішно використовують у багатьох промислових процесах, зокрема, у вилученні твердих парафінових вуглеводнів з нафтових фракцій.

Для розроблення методики хімічної регенерації ВНО у присутності тіокарбаміду необхідно було встановити вплив кількості реагента, температури й тривалості процесу на регенерацію деяких експлуатаційних властивостей різних типів ВНО. Отримані результати проведених досліджень подано у табл. 2–4.

Таблиця 2

**Вплив кількості тіокарбаміду на техніко-експлуатаційні показники регенованої нафтової оливи (зразок № 1)**

Кількість тіокарбаміду %, мас.	КЧ, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>	
0	2,3	59,6	12	115
1	1,95	59,8	12,2	116
3	1,16	60,1	12,3	116
5	0,8	62,4	12,5	117
7	0,42	70,3	13,7	117
9	0,19	70,8	14,0	119
12	0,15	70,1	13,8	120
15	0,15	70,5	14,1	119
17	0,16	71,2	14,3	122

*Примітка.* Температура процесу регенерації – 100 °С.

Як бачимо з результатів, поданих у табл. 2, зі збільшенням кількості тіокарбаміду відбувається зменшення кислотного числа та зростання кінематичної в'язкості та індексу в'язкості оливи. Мінімальне значення КЧ може бути досягнуте під час використання 12 % мас. тіокарбаміду. Однак із збільшенням кількості реагента від 12 % мас. до 17 % мас. значення КЧ залишається незмінним. Збільшення в'язкості регенованих тіокарбамідом оливи є, очевидно, результатом хімічної взаємодії тіокарбаміду з кислотними речовинами ВНО та утворенням речовин із високим значенням молекулярної маси. Отже, оптимальною кількістю тіокарбаміду, що подається в процес хімічної регенерації, є 12 % мас. в розрахунку на кількість ВНО.

Вивчення впливу температури на процес хімічної регенерації ВНО у присутності тіокарбаміду здійснювали за вищеописаною методикою, а отримані результати досліджень подано у табл. 3.

Таблиця 3

**Вплив температури процесу хімічної регенерації ВНО у присутності тіокарбаміду на деякі експлуатаційні показники регенованої нафтової оливи (зразок № 1)**

Температура, °С	КЧ, мг КОН/г	Кінематична в'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>	
80	0,8	52,2	11,74	123
100	0,15	70,1	13,8	120
120	0,13	68,9	13,6	116
140	0,14	69,4	13,9	115

*Примітка. Тривалість процесу – 60 хв, кількість тіокарбаміду – 12 % мас. в розрахунку на кількість завантаженої у реактор ВНО.*

На основі отриманих результатів проведених досліджень, поданих у табл. 3, можемо зауважити, що із зростанням температури зменшується значення кислотного числа кінематичної в'язкості та індекса в'язкості. Однак із подальшим зростанням температури від 100 до 140 °С значення КЧ фактично не змінюється і знаходиться у межах 0,14–0,15 мг КОН/г. Аналогічно відбувається і з значеннями кінематичної в'язкості, які фактично не змінюються. Водночас можемо побачити, що із зростанням температури процесу спостерігається зниження значення ІВ, що негативно впливатиме на в'язкісно-температурні властивості регенованої нафтової оливи. Отож, проведені дослідження дають змогу встановити оптимальне значення температури процесу, яке становитиме 100 °С.

Дослідження з вивчення впливу тривалості процесу хімічної регенерації ВНО на експлуатаційні властивості регенованої нафтової оливи проводили в присутності 12 % мас. тіокарбаміду за вищеописаною методикою. Отримані результати проведених досліджень подано у табл. 4.

Таблиця 4

**Вплив тривалості процесу хімічної регенерації ВНО у присутності тіокарбаміду на експлуатаційні показники регенованої нафтової оливи (зразок № 1)**

Тривалість, хв.	КЧ, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>	
0	2,3	59,6	12	115
5	1,8	62,4	12,5	116
15	1,4	63,5	12,8	116
30	0,75	65,7	13,2	117
45	0,5	69,3	13,8	118
60	0,15	70,8	14,0	120
75	0,14	71,1	14,2	121
90	0,14	71,9	14,1	120

*Примітка. Температура процесу регенерації – 100 °С, кількість тіокарбаміду – 12 % мас. в розрахунку на кількість завантаженої у реактор ВНО.*

З результатів досліджень, поданих у табл. 4, можна побачити, що тривалість процесу регенерації ВНО у присутності тіокарбаміду має вагомий вплив на експлуатаційні показники

регенерованої нафтової оливи. Із зростанням тривалості регенерації спостерігається зменшення значення КЧ, зростання в'язкості та ІВ. Однак за тривалості понад 60 хв властивості регенерованої оливи змінюються незначно. Тому за оптимальну тривалість процесу взаємодії ВНО з тіокарбамідом приймаємо 60 хв.

Сьогодні вітчизняна нафтопереробна промисловість випускає багато нафтових олив, які відрізняються між собою способом отримання, очищення, наявності пакетів присадок та областю використання. Для змащування ДВЗ легкових, вантажних, спеціальних автомобілів та сільгосптехніки, у промисловості переважно використовують мінеральні оливи. Залежно від їх терміну й сфери використання зміни у їх хімічному складі відбуваються по-різному, що зумовлює необхідність вивчення впливу їх природи на здатність до відновлення їхніх техніко-експлуатаційних властивостей у присутності кристалічного тіокарбаміду. Отримані результати з вивчення такої залежності подані у табл. 5.

Таблиця 5

**Залежність зміни кислотного числа регенерованих ВНО від їх природи та тривалості регенерації у присутності тіокарбаміду**

Тривалість, хв	КЧ, мг КОН/г			
	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3	Зразок № 4
0	2,3	2,7	1,93	3,14
5	1,8	2	1,36	2,69
15	1,4	1,5	0,93	1,85
30	0,75	0,7	0,32	1,32
45	0,5	0,15	0,17	0,71
60	0,15	0,075	0,075	0,45

Як бачимо з результатів досліджень, поданих у табл. 4, можемо стверджувати, що залежно від області використання ВНО залежить і їх здатність до відновлення деяких експлуатаційних властивостей. За вищевстановлених оптимальних умов хімічної регенерації у присутності тіокарбаміду найнижчі значення КЧ мають зразки олив № 2 та № 3. Однак можемо помітити, що не для усіх типів нафтових олив тіокарбамідна регенерація може бути успішно використана. Про це свідчать результати хімічної регенерації ВНО зразка № 4. Очевидно, для повнішого відновлення експлуатаційних властивостей оливи зразка № 4 перед хімічною регенерацією тіокарбамідом необхідно залучити додаткові процеси очищення (адсорбцію, контактне доочищення тощо).

Отже, на основі отриманих результатів проведених досліджень встановлено, що процес хімічної регенерації відпрацьованих нафтових олив у присутності кристалічного тіокарбаміду може бути успішно використаний для відновлення деяких експлуатаційних властивостей ВНО, зокрема, для зменшення їх кислотного числа.

**Висновки.** Вивчена можливість хімічної регенерації різних за областю використання відпрацьованих нафтових олив у присутності кристалічного тіокарбаміду. Експериментально встановлено, що оптимальною кількістю тіокарбаміду є 12 % мас. у розрахунку на ВНО; температура – 100 °С, оптимальна тривалість процесу – 60 хв. Регенеровані нафтові оливи залежно від походження можуть бути використані у різних галузях народного господарства, але за умови залучення додаткових процесів їх доочищення.

1. Чайка О. Г. Екотехнологія утилізації відпрацьованих олив: дис ... канд. техн. наук: 21.06.01. – Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л., 2007. – 137 с. 2. Шашкин П. И., Брай В. И. Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970. – 307 с. 3. Пат. 2078127 Россия, МПК С 10 М 175/02. Способ очистки отработанного масла / Гуцин В. А. Остриков В. В.

Гуцина А. И., Калюжный С. В.; патентообладатель: Гуцин В. А., Остриков В. В., Гуцина А. И., Калюжный С. В. – № 4820906/04; заявл. 02.04.1990; опубл. 27.04.1997. 4. Пат. 2476589 Россия, МПК С 10 М 175/02. Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / Остриков В. В., Бусин И. В., Вязинкин В. С.; патентообладатель: Государственное научное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук”. – № 2011138661/04; заявл. 20.09.2011; опубл. 27.02.2013. 5. Пат. 2528421 Россия, МПК С 10 М 175/02; С 10 G21/20; С10 G 49/18. Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / Остриков В. В., Попов С. Ю., Зимин А. Г.; патентообладатель: Государственное научное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук”. – № 2013130794/04; заявл. 04.07.2013; опубл. 20.09.2014. 6. Червінський Т. І. Регенерація відпрацьованих моторних олів у присутності карбаміду / Червінський Т. І., Гринишин О. Б., Корчак Б. О. // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2015. – № 812.– С. 158–163. 7. Пат. 2221841 Россия МПК С 10 М 175/02. Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнений / Остриков В. В., Тупотилов Н. Н., Матыцин Г. Д.; патентообладатель: Государственное научное учреждение “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов Российской академии сельскохозяйственных наук”; заявл. 10.07.2002; опубл. 20.01.2004. 8. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 347 с. 9. Рудакова Н. Я. Карбамидное комплексобразование нефти / Н. Я. Рудакова, А. В. Тимошина. – Л.: Химия, 1985. – 240 с.