

Шифр «Відпрацьовані Мاستила»

СТУДЕНТСЬКА НАУКОВА РОБОТА

на тему:

**«ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО
ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ВІДПРАЦЬОВАНИМИ МОТОРНИМИ
ОЛИВАМИ »**

2019 рік

АНОТАЦІЯ

Об'єкт дослідження – забруднення відпрацьованими оливами навколишнього природного середовища.

Предмет дослідження – комплекс правових, організаційних та технологічних заходів з ціллю попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами.

Актуальність теми. Проблема екологічної безпеки при застосуванні мастильних матеріалів невід'ємна від їх утилізації, які на теперішній час спричиняють найбільший негативний вплив на атмосферу, ґрунти та воду. Відновлення властивостей відпрацьованих олив і повторне їх використання має важливе значення для господарства України: забезпечує реальну економію ресурсів країни та попереджує екологічну загрозу потрапляння ВМО в навколишнє середовище. Враховуючи актуальний стан України доцільним є запровадження комплексу правових, організаційних та технологічних заходів для попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розроблення комплексу правових, організаційних та технологічних заходів для попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами.

Методи досліджень включають методи визначення фізичних характеристик ВМО згідно відповідних ДСТУ. Для визначення вмісту води у ВМО використовували метод Діна-Старка, для визначення вмісту смол та асфальтенів - фотоколориметричний спосіб, для визначення вмісту механічних домішок – ваговий метод, мінеральний склад сорбенту (бентоніту) визначався методом рентгено – фазового аналізу.

Ключові слова: відпрацьовані моторні оливи, регенерація, вплив на довкілля, розмір шкоди, комплекс заходів.

Загальна характеристика наукової роботи. Наукова робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ВСТУП	5
1.Забруднення навколишнього середовища відпрацьованими оливами.....	7
2.Основні види забруднень у відпрацьованих моторних оливах.....	9
3.Методи утилізації ВМО.....	11
4.Фізико-хімічні властивості відпрацьованої оливи	15
5.Розроблення комплексу заходів щодо запровадження системи збору ВМО	22
6.ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ.....	24
ВИСНОВКИ.....	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	30

ВСТУП

Відпрацьовані оливи відносяться до небезпечних джерел забруднення навколишнього середовища. За даними корпорації Exxon-Mobil, один літр відпрацьованої оливи може забруднити мільйон літрів питної води. Україна споживаючи більше 1 млн т/рік свіжих олив. В умовах відсутності нормативу збору, вона офіційно збирає близько 500 тис т/рік відпрацьованих нафтопродуктів, тобто має реальний сировинний ресурс приблизно рівний аналогічному ресурсу Німеччини 660 тис т/рік. Але, в нашій країні 90% обсягів цієї сировини скидається в навколишнє природне середовище або використовується некваліфіковано. Що пагубно впливає на всі об'єкти навколишнього середовища – атмосферу, ґрунти та воду. Постійне введення все більшої кількості поліфункціональних присадок з метою підвищення експлуатаційних характеристик та збільшення терміну роботи мастильних олив призводить до накопичення у відпрацьованих моторних оливах (ВМО) сполук, токсичних для навколишнього середовища. У ВМО ідентифіковано більше 140 видів канцерогенних поліциклічних вуглеводнів (КПВ). Кількість цих сполук збільшується в міру збільшення терміну експлуатації олив. Так, для легкових карбюраторних автомобілів середнє збільшення кількості КПВ з 4 - 7 кільцями складає 26,8 мг/кг на 1000 км пробігу. Через 10-15 тис км пробігу у відпрацьованій оливі міститься від 270 до 400 мг/кг КПВ, які утворюються в результаті згоряння оливи та потрапляння їх в оливу з палива.

Метою дослідження є розроблення комплексу правових, організаційних та технологічних заходів для попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами.

Для досягнення даної мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. встановити ступінь забруднення відпрацьованих моторних олив визначивши головні забрудники та рівень їх концентрацій в оливах;
2. запропонувати стратегію збору та утилізації відпрацьованих моторних олив;

3. виконати порівняльний аналіз сучасних методів очищення відпрацьованих моторних оливо;
4. розробити екологічно-безпечну, ресурсозберігаючу комплексну технологію регенерації відпрацьованої оливи;
5. встановити оптимальні умови проведення регенерації ВМО.

1.Забруднення навколишнього середовища відпрацьованими оливами

Найважливішим чинником забруднення атмосфери є випаровуваність мастильних матеріалів. Схильність до випаровування залежить від хімічного та фракційного складів олив і температурного режиму роботи об'єкта, що змащується. Підвищення вмісту в оливі низькокиплячих фракцій і робочої температури збільшує втрати оливи від випаровування. Цьому сприяють також конструктивні особливості змащувальної системи машин і механізмів (змащування масляним туманом, розприскуванням) [7].

До значного забруднення атмосфери веде і спалювання ВМО із метою їх знищення, а також при утилізації як котельно-пічного палива. Небажані викиди, що виникають при спалюванні олив, можна підрозділити на такі групи:

А. свинець та інші метали зазвичай у відпрацьованих оливах, нарівні з рядом розчинних в оливі галогенідів свинцю з етильованого бензину;

В. інші елементи, виявленні у відпрацьованих оливах: сірка, азот, фосфор, хлор, бром; вони можуть бути присутніми у складі як органічних, так і неорганічних сполук;

С. поліциклічні ацени, що присутні в усіх важких викопних паливах, та інші поліциклічні органічні речовини, які можуть виділятися при спалюванні відпрацьованих олив. У літературі не виявлено зведень про розбіжність між ПА, що виділяються при спалюванні свіжих палив і відпрацьованих олив;

Д. поліхлордифеніли (ПХД) звичайно не присутні у відпрацьованих оливах, але можливо забруднення ними, особливо у випадку ймовірного змішування з трансформаторними оливами. Якщо в процесі згорання досягається ефективне розкладання ПХД, очікуваним кінцевим продуктом є хлористий водень;

Е. інші органічні сполуки, такі як розчинники, що не містять галогени, гліколіз та бензин – звичайно горючі речовини. Ряд домішок, наприклад бензин, підвищують леткість, тиск насичених парів і температуру спалаху відпрацьованої оливи, що потребує спеціальних умов зберігання.

Якщо на забруднення атмосфери впливають моторні оливи, а також оливний туман і деякі індустріальні оливи, то інші мастильні матеріали потрапляють у біосферу в основному при розливі та витіканні. Розливи будь-якого обсягу в основному пов'язані з аваріями та культурним рівнем експлуатації. Витікання зумовлені сумісністю олів і мастил з матеріалами ущільнень.

Великі втрати через витікання спостерігається в процесі зливно-наливних операцій, при заправці техніки, заміні оливи, а також при зборі відпрацьованих продуктів. ВМО, розлиті на поверхню води, утворюють розводи, потім плівки, що емульгуються, внаслідок утворюються агломерати, які повільно біорозпадаються, тим самим забруднюючи водне середовище. Пізніше ці плівки осідають на дно водоймищ. Попадання забруднення в організм риб веде до руйнації тканин зябер і кишечника, виділення слизу, порушення дихання, водного і сольового обміну [13].

При кваліфікованій заміні оливи тільки незначна кількість потрапляє в навколишнє середовище. Проте частка некваліфікованого обслуговування достатньо висока: за кордоном 10 - 15%. Багато автомобілістів не здають ВМО на пункти збору, а викидають її на міські смітники, зливають у каналізацію. Ці відходи накопичуються в основному в місцях паркування машин, гаражах, дорожніх кюветах. У порівнянні з нафтою і паливами, ВМО мають низьку випаровуваність і в набагато меншому ступені схильні до біорозкладу в ґрунті і водах. Забруднення ними відбувається головним чином при всмоктуванні в ґрунт і попаданні в поверхневі та ґрунтові води при розливах, витіканні і випаровуванні з наступною конденсацією. Основне забруднення навколишнього середовища відбувається по ріках. З дощовими

водами оливи, що містять ПА, потрапляють у стоки, водоймища і донні відкладення (останнє - особливо в гирлах річки) [14].

Забруднення навколишнього середовища ВМО стосується також і підземних вод, що є головним джерелом питного водопостачання. Забруднення підземних вод нафтопродуктами спостерігається у багатьох містах України (Херсоні, Кременчуці, Полтаві, Луцьку) та інших населених пунктах. Понад 120 водозаборів з сумарними запасами 3,8 млн м³/добу (понад 25% обсягу розвіданих ресурсів) знаходиться в зонах дії джерел нафтохімічного забруднення. На 54 водозаборах, де водоносні горизонти перекриті досить проникними піщано-глинистими породами і практично мало захищені з поверхні, можна передбачити “приховане” забруднення нафтопродуктами, тобто формально не зафіксоване проникнення нафтопродуктів у підземне середовище та їх міграція у напрямку водозабірних свердловин, внаслідок чого в недалекому майбутньому передбачається забруднення водозаборів.

2. Основні види забруднень у відпрацьованих моторних оливах

В процесі експлуатації оливи забруднюються продуктами термічного розкладу оливи та їх присадок, твердими частинками, водою. Додатково ВМО забруднюються водою та твердими частинками в процесі збору та зберігання. Тому ми розглядали властивості та способи очищення складних поліфазних систем, які утворюються у ВМО в результаті експлуатації.

Почнемо з того, що при експлуатації моторних оливи у двигунах внутрішнього згорання в них утворюються продукти окиснення у вигляді асфальтно-смолистих сполучень, нагарів, лаків. З ціллю попередження випадання в осад вищеперерахованих сполучень в оливу вводять миючо-диспергуючі присадки з класу поверхнево-активних речовин (ПАР), які утримують продукти окиснення моторної оливи в колоїдному стані. Коли

присадки у вільному стані практично вичерпані, продукти окиснення випадають в осад, спричинюючи зношування двигуна.

В процесі роботи у двигунах нафтові оливи контактують з металами, піддаються впливу різноманітних чинників навколишнього середовища: температури, тиску, електричного поля, світла та інших факторів, під дією яких з часом відбувається зміна властивості оливи: окислення, полімеризація, конденсація вуглеводнів, обвуглення (неповне згорання), забруднення механічними домішками та заводнення. В результаті в оливі накопичуються асфальтно-смолисті сполуки, колоїдні частинки, кокс та сажа, різні солі, кислоти, металічна стружка та пил, волокнисті речовини і вода. Весь цей складний процес зміни фізико-хімічних властивостей оливи називається її старінням [15].

Відпрацьована олива, що подається на регенерацію, має бути попередньо проаналізована (використовуючи стандартні методики) у відповідності до визначених норм відповідно її класифікації.

Аналіз умов експлуатації визначив найбільш типові забруднення:

- 1) вода розчинена чи у вигляді емульсії;
- 2) продукти термічного розкладу;
- 3) первинні та вторинні продукти окиснення;
- 4) механічні домішки;
- 5) розрідження олив паливом.

Вода проникає в оливу з навколишнього середовища, з продуктів згорання палива, або через негерметичність ущільнень охолоджуючих каналів двигунів. Вона знаходиться в оливі в розчиненому стані та у вигляді емульсії; залежно від температурних умов вода може частково переходити з одного стану в інший.

Внаслідок контакту оливи з нагрітими частинами двигуна проходить термічний розклад (крекінг), в результаті якого утворюються летючі та важкі продукти. Крім того, оливи підлягають значним місцевим перегрівам, а

інколи частково згоряють. Деякі метали (мідь, цинк та інші), які мають каталітичну дію, значно знижують розклад вуглеводнів.

Розведення оливи паливом викликає пониження в'язкості робочої оливи та необхідність використання оливи з достатнім запасом в'язкості. Вміст в оливі бензину вважається допустимим в межах до 10%, в авіаційних оливах - до 3%. В залежності від вмісту пального змінюється температура спалаху: чим вища температура спалаху, тим більше часу олива зберігає початкові властивості. Тому для процесу регенерації оливи на сучасних установках практично повністю видаляються горючі компоненти, які розріджують ВМО. Стадія відгону палива особливо актуальна для моторних олив. Відділення можливе шляхом як однократного, так і поступового випаровування, причому обводнені оливи регенерують за методом, який полягає у відновленні початкових властивостей і якостей та одержання базової оливи, причому можлива підготовка спеціальних технічних умов на допустимі відхилення якісних показників для регенованих олив [16].

Наявність присадок значною мірою відображається на методах регенерації ВМО. Миючі присадки після недовготривалої роботи оливи в двигуні спричинюють його потемніння, внаслідок того, що вони диспергують, утворюючи в оливі забруднення, які осідають на поверхнях деталей. Відпрацьовані моторні оливи, злиті з двигунів, практично не очищаються у відстійниках навіть протягом довготривалого часу при температурі 80°C. Тому такі відпрацьовані оливи відносяться до числа «не фільтруючих» і вони важко піддаються регенерації.

3.Методи утилізації ВМО

Раціональне та економне застосування мастильних матеріалів і проблема охорони навколишнього середовища передбачають вторинне використання ВМО.

Основні способи раціональної утилізації є такими:

1. спалювання для отримання додаткового джерела енергії;
2. використання для різних технологічних потреб;
3. проведення термічному розкладу, у результаті чого одержують легкі фракції – компоненти бензину та дизельного палива, а також бітумних матеріалів, що використовують для облаштування дорожнього покриття;
4. очищення, регенерація і скеровування на повторне використання.

Одним із найбільш перспективних шляхів утилізації ВМО є їх регенерація для повторного використання. Регенерація олив – економічно оправдана технологія, яка дозволяє зменшити екологічне навантаження на довкілля внаслідок зменшення кількості оливи, яку потрібно утилізувати. Регенерація ВМО з економічної та екологічної точки зору більш перспективніший метод ніж утилізація олив шляхом термічного розкладу. Процес регенерації дозволяє економити цінну нафтову сировину для отримання олив, негативний вплив процесу на навколишнє середовище менший, ніж у випадку термокрекінгу [17].

Виділимо два основні напрями регенерації:

1. відновлення початкових властивостей і якостей;
2. одержання базових олив.

Перший напрямок передбачає відновлення показників до встановлених (стандартизованих), причому можлива підготовка спеціальних технічних умов на допустимі відхилення якісних показників для регенованих олив. Другий варіант зводиться до очищення від забруднень із вилученням присадок.

Методи регенерації можна поділити на такі групи [17]:

1. фізичні методи: відстоювання, фільтрування, перегонка палива, ректифікація, промивання водою;

2. фізико-хімічні методи: коагуляція, адсорбція. Застосування коагулянтів сприяє збільшенню та випаданню в осад асфальтно-смолистих речовин, які знаходяться в оливі в дисперсному стані, близького до колоїдного. Адсорбційні методи очищення ґрунтовані на здатності вибіркового поглинання органічних та неорганічних речовин, які знаходяться в оливі. Цим методом можна видалити з оливи асфальтно-смолисті та кислотні речовини, емульговану і розчинену воду;

3. хімічні методи: сірчаноокислотне очищення, лужне очищення. Застосування цього методу дозволяє очистити оливу від асфальтно-смолистих, кислотних, деяких гетероорганічних речовин, а також від води, але при цьому утворюються відходи, які важко утилізувати;

4. комбіновані методи.

Серед промислових методів вторинної переробки слід виділити такі основні методи очищення оливи від продуктів одержаних при експлуатації:

- 1) сірчаноокислотний;
- 2) адсорбційний;
- 3) гідроочищення;
- 4) екстракційний;
- 5) тонкоплівкове випаровування;
- 6) «PROP» – з використанням хімічного методу з деметалізацією відпрацьованих оливи;
- 7) «Рециклон» – використання диспергованого металічного натрію [5, с.55].

У більшості країн найбільш доцільним визнаний збір відпрацьованих оливи роздільно за марками, що забезпечує більш кваліфіковану регенерацію і переробку з одержанням продуктів високої якості і з меншою кількістю відходів. На першому місці у світі по кількості установок і об'єму очищення сировини належать методу з використанням сульфатної кислоти. Якщо

світовий об'єм вторинної переробки відпрацьованих олив перевищує 1,5 млн т/рік, тоді на сірчаноокисле очищення припадає 1,2 - 1,3 млн т/рік [7, с.290].

Світовий об'єм переробки ВМО із застосуванням сульфатної кислоти близько 80%. Недоліком цього методу є утворення найбільших небезпечних відходів – кислих гудронів, які не підлягають подальшому застосуванню у виробничій сфері, і тим самим його накопичення створює екологічну загрозу довкіллю.

Основними методами такого виду регенерації є:

1. кислотно-контактне очищення;
2. кислотно-контактне очищення з атмосферно-вакуумною перегонкою;
3. процес «Французького інституту нафти» (IFP);
4. процес фірм "Mattus/Garap" (Франція);
5. процес із стадією термічної обробки сировини;
6. процес фірми "Meinken" (Німеччина).

Друге місце за об'ємом промислового застосування займають процеси з використанням адсорбційного очищення [29]. Найчастіше таку технологію застосовують підприємства США. Передбачається відгонка води та паливних фракцій з наступним очищенням контактним методом. Як сорбенти найчастіше використовують активовані глини, оскільки їх сировинна база в США достатньо велика.

Альтернативними адсорбційному очищенню є гідрогенізаційні процеси, але у цьому випадку сорбенти необхідні для захисту каталізаторів гідроочищення від передчасного отруєння смолистими сполуками та важкими металами. Процес гідроочищення - відщеплення від вуглеводнів молекул небажаних сірко-, азото-, кислото-, металовмістких радикалів та приєднання на їх місце атомарного водню, проходить за температур 380 - 400°C та тиску 50 - 70 кгс/см² в присутності алюмо-кобальтових каталізаторів. Це достатньо складний і небезпечний у виробництві процес,

який потребує високого рівня підготовки, відповідної кваліфікації та освіти для обслуговуючого персоналу [7].

Достатньо перспективним процесом вторинного очищення олив є тонкоплівкове випаровування. Найбільш поширені роторні тонкоплівкові випарники фірми "Luwa" (Швейцарія) и "Enviroquip" (США). Ці апарати дозволяють переганяти до 90% відпрацьованої оливи, з мінімальними енергозатратами. Продукти старіння (до 10%) перетворюються в бітум, який в подальшому використовують як покрівельний або дорожній матеріал для будівництва [1].

Отже, аналізуючи існуючі методи на теперішній час, важко однозначно вибрати оптимальний та ефективний метод вторинної переробки, оскільки у кожному є як переваги так і недоліки. Тому, в кожному конкретному випадку необхідно дослідити типи забруднення, їх кількість, проаналізувати найефективніші і новітні методи очищення саме за цими забрудниками.

Статистична звітність, яка існувала до 1998 року на Україні (була скасована), дозволяла так оцінити основні напрямки використання ВМО: більша частина, а саме до 30%, регенерували на великих підприємствах з ціллю їх подальшого рециклінгу, до 15% спалювалося там же в якості котельного або пічного палива, а 55% використовувалася іншими підприємствами.

4. Фізико-хімічні властивості відпрацьованої оливи

В залежності від цільового призначення встановлені три групи відпрацьованих олив: моторні відпрацьовані оливи (МВО), відпрацьовані індустриальні оливи (ВІО), суміші нафтопродуктів (СНП)[71].

Найважливішими властивостями та якісними характеристиками олив є: в'язкість, густина, температура спалаху, температура застигання, зольність, наявність води, наявність механічних домішок, коксування.

Таблиця 1 - Вимоги до відпрацьованих моторних олив, що поступають на регенерацію

№	Показники	Норма
1	Умовна в'язкість при 20°C, с	вище 40
2	Кінематична в'язкість при 50°C, мм ² /с (сСт)	вище 35
3	Температура спалаху, яка визначається у відкритому тиглі, °C, не нижче	100
4	Масова частка механічних домішок, %, не більше	1
5	Масова частка води, %, не більше	2
6	Вміст забруднень	відсутні
7	Температура застигання фракцій, які википають вище 340°C, °C, не вище	-10
8	Густина при 20°C, кг/м ³ , не більше	905

Визначення густини. Густину визначали пікнометричним методом за методикою, описаною в ГОСТ 3900-85 .

Густину □ досліджуваного нафтопродукту визначали за формулою:

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m}, \quad (1)$$

де m_3 – маса пікнометра з нафтопродуктом в г;

m_1 – маса пустого пікнометра в г;

m - водяне число пікнометра в г.

Різниця між паралельними дослідями не перевищувала 0,0004.

Дослідження в'язкості емульсії ВМО. На величину в'язкості нафтопродуктів можна впливати двома чинниками – температурою та

додавання речовини, яка взаємно розчинна з дисперсійним середовищем і має меншу в'язкість. Однак виміряти безпосередньо кінематичну в'язкість емульсії ВМО виявилось неможливим, оскільки продукт високодисперсний і навіть за умови розбавлення розчинниками та високих температур, у віскозиметрах, які використовували для вимірювання в'язкості, не було видно жодної з рівневих міток. Тому для досліджуваних сумішей було вирішено вимірювати умовну в'язкість і згідно формули для переведення умовної в'язкості у кінематичну існує залежність, яка виражена у залежності $V_t = 7,41 \cdot BV_t$, ми обчислимо кінематичну в'язкість.

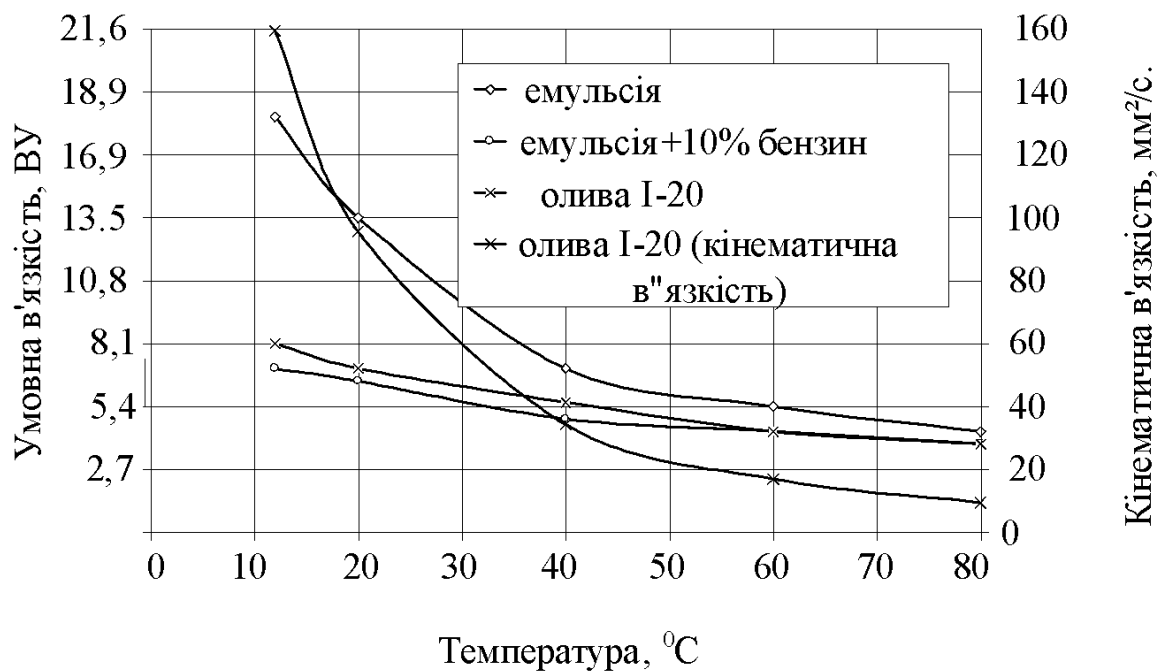


Рисунок 1 - Залежність умовної та кінематичної в'язкості нафтопродуктів від температури.

Методика визначення коксивності олив.

Фарфоровий тигель прожарюємо протягом 2 годин, охолоджуємо 1 годину в ексікаторі після чого зважуємо з похибкою не більше ніж 0,0002 г. Поміщаємо у тигель наважку оливи $10 \pm 0,5$ г з точністю до 0,01 г фарфоровий тигель поміщаємо у внутрішній, який поміщаємо у зовнішній, на дно якого насипаний пісок. Обидва сталевих тиглі закриваємо кришками, у зовнішньому тиглі кришка не повинна щільно закриватися, щоб забезпечити

легкий випар парів. Усю систему тиглів ставимо всередину муфеля. Весь апарат ставимо під витяжну шафу.

Під дно зовнішньо тигля ставимо пальник і нагріваємо протягом 13 хвилин, до появи диму. Період горіння вважаємо закінченим коли над ковпаком не видно синього диму. Прожарюємо тигель ще протягом 7 хвилин. Потім відставляємо і охолоджуємо 20 – 40 хвилин у ексикаторі. Зважуємо тигель з дослідною оливою з точністю до 0,0002 г.

Коксивність (X) у відсотках, розраховуємо за формулою:

$$\tilde{O} = \frac{Gê \times 100}{G}, \quad (2)$$

де, G_k – маса коксу, г;

G – наважка тигля з оливою, г.

Методика визначення зольності згідно ГОСТ. В тигель доведений до постійної маси кладуть незолений паперовий фільтр і зважують з точністю до 0,01 г. Зважуємо досліджуваної оливи 25 г і виливаємо у тигель, далі наважку розплавляють. Другий, скручений у вигляді конуса фільтр, опускаємо основою конуса в оливу, закриваючи його поверхню. Паперовий фільтр використовуємо як гніт під час горіння оливи.

Тигель поміщаємо на електроплиту, а поряд з нею розміщуємо другий тигель з зневодненою оливою, в якій занурений термометр для контролю температури оливи. Нагрівання ведемо до температури 100 - 120°C витримуємо декілька хвилин до зникнення піни. Коли паперовий фільтр просочиться оливою, його запалюють і спостерігають за горінням до утворення вугільного залишку. Далі тигель переносять в муфель і прокалюють за температури 650°C до 2 годин, а потім до постійної маси.

Вміст золи (X) у відсотках, розраховуємо за формулою:

$$\tilde{O} = \frac{G_1 - G_2 - G_3}{G} \cdot 100, \quad (3)$$

де, G_1 – маса тигля з золюю, г;

G_2 – маса тигля, г;

G_3 - маса золи паперових фільтрів, г.

G – маса досліджуваної оливи, г.

Визначення вмісту механічних домішок. Гладкий паперовий беззолний фільтр марки “червона стрічка” діаметром 10 – 11 мм вміщували у вагову склянку і висушували до постійної ваги у термостаті за температури 105 - 110 °С.

Кришка склянки в процесі висушування була напіввідкрита. Висушений та охолоджений в ексікаторі фільтр зважували разом з ваговою склянкою, закритою кришкою, на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г.

Висушування та зважування проводили до тих пір, поки розбіжність між двома послідовними зважуваннями складала не більше 0,0004 г. Повторне висушування проводили протягом 30 хвилин.

Фільтри для аналізів, у яких як розчинник застосовується спирт, попередньо обробляли у фільтрувальній воронці 50 мл гарячого спирту.

Пробу досліджуваного нафтопродукту ретельно перемішували протягом 5 хв і відважували у високу склянку з носиком чи конічну колбу із широким горлом ємністю 500 - 800 мл на технічно-хімічних вагах (з точністю 0,1 г) 100 г продукту, якщо його в’язкість за 100 °С не перевищувала 20 сСт, і 25 г за вищої в’язкості.

Для визначення механічних домішок як розчинник застосовували толуол, який використовується для подальшого промивання. Спирто-толуольну суміш (1:4) використовували у випадку утворення осаду, нерозчинного в толуолі.

Суміш продукту з розчинником ретельно перемішували і фільтрували. Для визначення вмісту механічних домішок у продуктах, які повільно фільтруються, проводили фільтрування розчину під вакуумом.

Якщо досліджуваний продукт містив воду, що ускладнювало фільтрування, то після розчинення наважки розчин відстоювали 20 - 30 хв, після чого фільтрували, обережно зливаючи його. Відстояну воду з залишком толуолу розбавляли 6 - 10-кратною кількістю спиртово-ефірної суміші (4:1) і пропускали через фільтр. Залишок у колбі змивали на фільтр спирто-ефірною сумішшю, фільтр промивали тією ж сумішшю і гарячим толуолом. Після промивання фільтр у аналогічній ваговій склянці сушили в термостаті з температурою 105 - 110 °С до постійної маси. Перед кожним зважуванням склянку з фільтром охолоджували в ексикаторі до кімнатної температури і щільно прикривали кришкою. Точність зважування складала 0,0002 г.

Маса бюкса виражала масовий вміст механічних домішок в 100 г досліджуваного продукту. У випадку, якщо наважка оливи була менша чи більша 100 г, процентний вміст домішок X розраховували за формулою:

$$\tilde{O} = 100 \frac{a}{A}, \quad (4)$$

де, a – маса механічних домішок, г;

A – маса наважки продукту, г.

Вміст механічних домішок визначали як середнє арифметичне результатів двох паралельних дослідів .

Визначення вмісту води в нафтовій емульсії. Існує багато методів визначення вмісту дисперсійної фази в емульсіях. Однак, найпростішим і достатньо точним є метод Діна-Старка, який і використовувався в дисертаційних дослідженнях, його суть полягає в одночасній відгонці з

наважки нафти води разом з розчинником. Як розчинник використовують прямогонний бензин (ТУ 38.401-67-108-92).

Вміст води в ВМО розраховували за формулою:

$$W = \frac{V \cdot \rho_{\text{д}}}{C} \cdot 100, \quad (5)$$

де W – вміст води, % мас;

V – об'єм води у вловлювачі, мл;

$\rho_{\text{д}}$ – густина дисперсної фази, г/мл;

C – наважка нафти, взята для визначення, г.

Нами встановлено, що внаслідок недотримання умов збору, зберігання та транспортування ВМО, її якісні показники не відповідають встановленим стандартам України, а саме ГОСТ 21046-86. Оскільки вміст води перевищує нормовані показники провести дослідження щодо таких показників, як температура застигання та температура спалаху не вдалося. В таблиці 2 подані показники досліджуваної ВМО. Згідно наведених фізико-хімічних властивостей досліджувана нами ВМО не відповідає нормованим показникам, масова частка води становить 15,6%, вміст механічних домішок 2,7%, густина, зольність перевищують норму збору. Отже, вибрати метод регенерації ВМО згідно відомих методик практично неможливо.

Таблиця 2 - Фізико-хімічні властивості відпрацьованої оливи

№	Показники	Значення
1	Умовна в'язкість при 20°C, с	13
2	Густина при 20°C, кг/м ³ , не більше	925
3	Кінематична в'язкість при 50°C, мм ² /с (сСт)	22
4	Зольність	0,29
5	Масова частка механічних домішок, %, не більше	2,7
6	Масова частка води, %	15,6
7	Колір на колориметрі ЦНТ, одиниці ЦНТ, не більше	6,0

5.Розроблення комплексу заходів щодо запровадження системи збору ВМО

Проведений природоохоронний розрахунок показав, що за умови потрапляння в ґрунт тільки 10% від всіх ВМО, які щорічно утворюються на Україні та забруднення які цими ВМО 100 га землі, навколишньому середовищу наноситься шкода, на відшкодування якої потрібно 5,8 млн грн.

Для зменшення шкоди, яку завдає навколишньому середовищу велика кількість відпрацьованих олив, необхідна їх утилізація, проте в даний час в Україні установки чи заводу для утилізації олив немає. Цей захід може забезпечити отримання щорічно біля 500 тис тонн цільового продукту і значно зменшити викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище.

Екологічно чисті процеси перероблення відпрацьованих мастильних матеріалів повинні бути також економічно прибутковими, що пов'язано із рядом факторів, в тому числі з вартістю сировини та заходами державної підтримки (субсидії і дотації), оскільки забезпечення екологічної безпеки

навколишнього середовища є соціальною проблемою, яка повинна вирішуватися на державному рівні.

Для забезпечення функціонування дієвої системи охорони навколишнього природного середовища від ВМО необхідне вирішення трьох завдань [1, 8]:

1. Створити діючу систему класифікацію ВМО та збору .
2. Розробити комплексну технологію очищення ВМО, яка б враховувала широкі коливання в концентраціях забрудників ВМО (вміст води коливається від 0,8% до 20%).
3. Створити ряд установок, які б забезпечували необхідний об'єм перероблення зібраних ВМО.

Розробленню комплексної технології, яка б дозволяла переробляти ВМО із різним вмістом води та різних забрудників, присвячена значна частина цих дисертаційних досліджень [18 - 24].

Першочерговим повинен стати все таки запровадження системи збору ВМО. А зібрана цінна сировина за умови відсутності переробних потужностей може бути на перших порах продана іноземним країнам, де ці виробничі потужності успішно функціонують і багато з яких працюють не на повну потужність. Оскільки така діяльність є економічно вигідною, за невеликий час з з'явиться ряд українських переробників ВМО, і тоді необхідно провести ряд законодавчих заходів щодо захисту вітчизняного виробника, які дозволять організувати систему переробки ВМО на Україні.

Слід зауважити, що попри наявність в Україні досконалої законодавчої бази, яка дозволяє налагодити функціонування системи збору ВМО, відсутні законодавчо затверджені норми збору ВМО, а отже і реальний первинний облік ВМО обласними управліннями охорони навколишнього природного середовища. Розроблення і затвердження таких норм є першим необхідним заходом.

Другим необхідним заходом є створення дозвільної системи поводження з ВМО як з небезпечним відходом. На нашу думку, кожне підприємство, на якому отримують більше 100 л в рік ВМО, повинно бути зареєстроване в обласному Управлінні охорони навколишнього середовища як виробник високотоксичних відходів і отримати дозвіл на поводження з цими відходами (аналогічний механізм прийнятий і в більшості країн Європи).

Третім необхідним заходом є створення системи економічного стимулювання діяльності в області збору ВМО. За вивезення та ідентифікацію ВМО повинна встановлюватись плата, яка повинна стягуватись з організації накопичувача ВМО.

Четвертий необхідний захід – створення та функціонування системи штрафів за порушення норм поводження з ВМО як з небезпечним відходом та широкий розголос у мас-медіа прикладів застосування цієї системи до конкретних порушників.

6.ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

На основі аналізу даних проведених експериментів нами запропоновано блок-схему комплексного процесу регенерації ВМО (рис. 1), який дозволяє реалізувати регенерацію для різних за початковим вмістом води ВМО, а також за умов вмісту присадок. Комплексне очищення ВМО включає виділення та переробку всіх відходів або екологонебезпечних речовин, які рекомендуються до використання в інших галузях.

Запропонована нами блок-схема включає стадії:

- 1) коагуляцію;
- 2) адсорбційного очищення;
- 3) відстоювання;
- 4) центрифугування;

5) відгін палива.

Для процесу коагуляції використовуємо найефективніший для даної оливи деемульгатор Sot. Розчинник використовується для зменшення в'язкості ВМО, а також для зменшення температури підігріву, що значно пришвидшує процес зневоднення, а також зменшує енергетичні витрати.

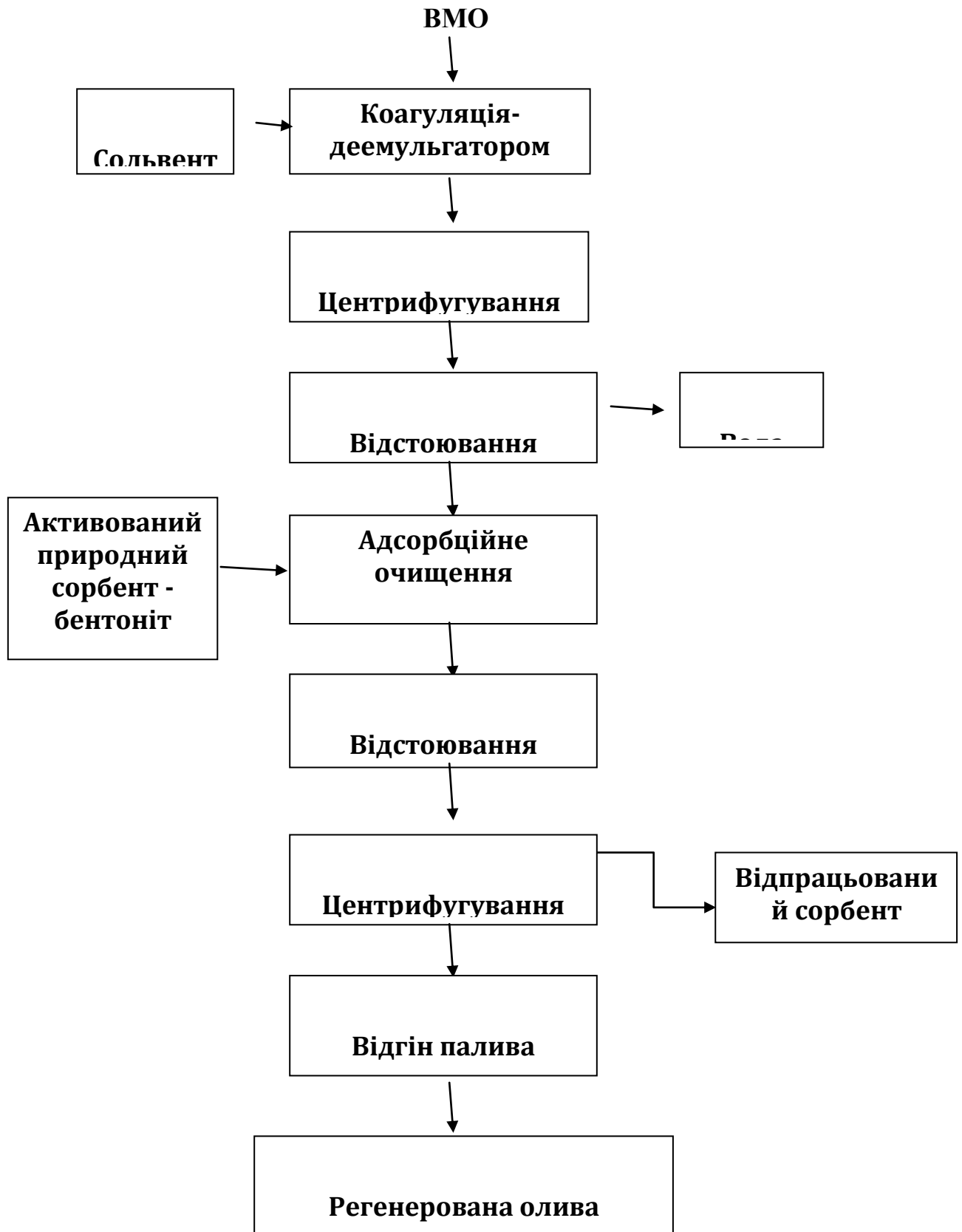


Рисунок 1 - Блок-схема комплексного процесу регенерації ВМО

Перша стадія очищення включає: коагуляцію, центрифугування та відстоювання. Внаслідок якої ми отримуємо очищену ВМО з вмістом води 0,8%. Друга стадія регенерації включає адсорбційного очищення, де одночасно відбувається доочищення ВМО від води до 0,1%, а також механічних домішок, смол та асфальтенів.

Стадія адсорбційного очищення є обов'язковою для регенерації всіх видів ВМО. Використання адсорбційного очищення пропонується для збільшення виходу високоякісної оливи, а з точки зору екології – чистоти процесу.

Для ВМО з вмістом води 0,8% регенерація починається з другої стадії, яка включає адсорбційне очищення, де проходить видалення води та очищення від асфальтенів та смол, механічних домішок. Процес центрифугування ВМО включає очищення від механічних домішок, які в них потрапили в процесі експлуатації, так і від адсорбенту, який на цей час ще знаходиться в ВМО. Виводиться також залишкова кількість води, яка адсорбована як на бентоніті, так і на механічних домішках.

Після центрифугування відділений від ВМО відпрацьований сорбент відправляється на утилізацію. На завершальній стадії процесу регенерації використовуємо відгін паливних фракцій. Ректифікаційна колона передбачає відгін палива з регенованої моторної оливи: при цьому одержуємо бензинову фракцію, яка википає в границі 50 – 215°C і дизельну фракцію при температурі 180 – 350°C. Це дозволяє отримати кращу якість регенованої оливи. Отже, застосовуючи запропоновану нами блок-схему отримуємо регеновану оливу на яку вироблені технічні вимоги ТУ У 23.2-22340203-044:2011. Внаслідок проведених експериментальних досліджень стосовно відпрацьованої моторної оливи з врахуванням запропонованої комплексної технологічної схеми отримані наступні параметри регенованої оливи які подані в таблиці 3.

Таблиця 3 - Параметри регеноерованої оливи

№ п/п	Назва	Показники
1	Густина при 20°C, кг/м ³ , не більше	900
2	В'язкість кінематична при 40°C, мм ² /с В'язкість кінематична при 100°C, мм ² /с	36,06 5,6
3	Температура спалаху визначена у відкритому тиглі, °C, не нижче	180
4	Колір на колориметрі ЦНТ, одиниці ЦНТ, не більше	3
5	Масова частка води, %, не більше	0,1
6	Індекс в'язкості	90
7	Кислотне число, мг КОН на 1 г, не більше	0,05
8	Зольність, % мас	0,05
9	Оптична густина	0,24
10	Масова частка механічних домішок, %, не більше	0,009

ВИСНОВКИ

Розроблений комплекс правових, організаційних та технологічних заходів для попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами. Розрахована шкода, яка завдається довкіллю за умов потрапляння в ґрунти 10% від всіх ВМО, які щорічно утворюються на Україні. Забрудненням цими ВМО 100 га землі, навколишньому середовищу наноситься шкода, на відшкодування якої потрібно 5,8 млн грн. Розроблено комплекс організаційних заходів щодо збору ВМО. Розроблено комплексну технологію регенерації ВМО, яка включає стадії зневоднення, адсорбційного очищення, центрифугування та відгонки палива і дозволяє регенерувати ВМО із різним початковим вмістом води. Регенерована олива згідно досліджених параметрів може повторно використовуватися в машинах і механізмах промислового обладнання, як компонент базової оливи для виготовлення моторних та індустріальних олив.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Необходимость и проблемы создания в Украине отрасли по вторичной переработке отработанных смазочных масел : материалы 1-ой международной конференции [«Сотрудничество для решения проблемы отходов»], (Харьков, 5–6 февраля 2004 г) / С. В. Кульшенко. – Х., 2004. – С. 12.
2. Бурлака Г.Г. Рынок нефти и нефтепродуктов на рубеже XXI века / Г.Г. Бурлака, В.О. Зиневич; под ред. Н.С. Герасимчук — К. : Ин-т биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, 2003. – 332 с.
3. Андреев В.Г. Перспективное направление рециклинга нефтесодержащих отходов / В.Г. Андреев, Г.П. Толмачев // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 6. – С. 3.
4. Сурин С.А. Отработанные масла: вторая жизнь / С.А. Сурин // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 22-23.
5. Стриж О. Дослідження ефективності сорбентів та удосконалення технології відновлення якості турбінних оливо / О. Стриж, С. Бойченко // Журнал «Нефть и газ». – 2009. – № 3. – С. 54-62.
6. Экологическая программа "РОСА" (сбор и переработка отработанных масел) : материалы Международной научно-практической конференции [“Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов”], (Москва, 26–28 ноября 2003 г.) / По материалам докладов (проект) — М., 2003. – 132 с.
7. Смазочные материалы и проблемы экологии / [Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н.]. – К. : Издательство ГУП «Нефть и газ», 2000. – 282 с.
8. Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов / В.М. Школьников, А.А. Гордукалов, В.И.

Юзефович,

М.Р. Петросова // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 1. – С. 36.

9. Економічний аспект ренегерації відпрацьованих мастил : матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції [«Проблеми хімітології»], (Київ, 15-19 травня, 2006 р.) / Бурлака В.Г. – К., 2006. – С. 133-150.

10. Юзефович В.И. Организация системы сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕЭС и России / В.И. Юзефович, В.М. Школьников,

А.А. Гордукалов, М.Р. Петросова // Мир нефтепродуктов. – 2004. – №4. – С. 28.

11. L 133/66. UA. Офіційний вісник Європейського Союзу. 22.5.2008. ДИРЕКТИВИ... Директива Ради 87/102/ЄЕС від 22 грудня 1986.

12. Про затвердження Положення про контроль за транскордонними перевезеннями небезпечних відходів та їх утилізацією/видаленням і Жовтого та Зеленого переліків відходів: постанова КМУ від 13.07.2000 р. № 1120 – К. : Офіційний вісник України. – 2000. – № 29 (04.08.2000). – С. 1217.

13. Шашкин И. П. Регенерация отработанных нефтяных масел / И.П. Шашкин, И.В. Брай – К. : Издательство «Химия», 1970. – 301 с.

14. Коваленко В.П. Загрязнения и очистка нефтяных масел / Коваленко В.П. – К. : Химия, 1978г. – 304 с.

15. Отработанные смазочные материалы и проблемы защиты окружающей среды : матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції [«Проблеми хімотології»], (Київ, 15-19 травня, 2006 р.) / А.Е. Евдокимов, И.Р. Облацикова, С.Э. Каминский. — К., 2006.

16. Юнусов М.Ю. Физико-химические основы утилизации отработанных смазочных материалов: дисс. канд. хим. наук : 02.00.04 – физическая химия / Юнусов М.Ю. — Душанбе, 2006. — 116 с. .

17. Топильницький П.І. Виробництво та споживання олив у світі та в Україні / П.І. Топильницький // Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості : IV науково-технічна конференція, 11-14 вересня 2007 : тези доповідей. — Львів, 2007. — С. 21-24.

18. Принципи подбора оптимального состава высокоэффективного деэмульгатора водонефтяных эмульсий / Л.З. Климова, Э.В. Калинина, Е.Г. Гаевой [и др.] // Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — № 3. — С. 226-233.

19. Тронов Тронов В.П. Разрушение водно-нефтяных эмульсий под воздействием ПАВ / В.П. Тронов // Химия и технология топлив и масел. — 1982. — № 12. — С. 24-25.

31259340. Сольвент нефтяной. Технические условия : ГОСТ 10214-78. — [Действует с 01.01.79]. — М. : Изд-во стандартов, 1978. — 4 с. — (Межгосударственный стандарт).

31259341. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул / Львовский Е.Н. — К. : Высшая школа, 1988. — 239 с.

20. Оценка активности сорбентов для регенерации масел / Евдокимов А. Ю., Эльтеков А. Ю., Фалькович М. И. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. — 1990. — № 10. — С. 6-8.

21. Очистка отработанных масел с помощью активированных глин / Марцин И.И., Манк В.В., Могуленко В.О. [и др.] // Нефтяная и газовая промышленность. — 1998. — № 1. — С. 45-47.

22. Пальгорскитные глины для очистки отработанных нефтяных масел / Евдокимов А. Ю., Ахад А., Фалькович М. И. [и др.] // Химия и технология топлив и масел. — 1992. — № 6. — С. 14-15.

23. Совмещение процессов в технологиях модификации природных дисперсных сорбентов : XLII Zjazd naukowy Polskiego towarzystwa chemicznego i stowarzyszenia inzynierow i techników przemysłu chemicznego (Poland, Rzeszow, 7-8 września 1999) / Малеванный М.С., Однориг З.С., Санников Н.И., Вячеслав Л. — Rzeszow, 1999. — Р. 203.

24. Особенности химической активации бентонитов : труды научно-технической конференции [“Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”], (Щелкино, 11-15 июня 2001 г.) / М.С. Мальований, І.М. Ільків, О.М. Креховецький, М.І. Санніков. – Х., 2001. – Т. 3. – С. 656-657.