МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ В.Л. Чумак

«\_\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2020р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА**

**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів"

**Тема: «Влив процесу адсорбційного очищення моторних олив на їх показники якості»**

Виконавець: студент ХП 205М Кошовий Ю. В.

Керівник**:** доц., к.х.н. Тітова О.С. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці» проф. Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»: доц. Дмитруха Т.І.

Нормоконтролер**:**  доц. Столярова Н. В.

Київ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

за спеціальністю:161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів"

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри В.Л. Чумак

“\_\_\_\_\_”\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання дипломної роботи**

Кошовий Юрій Васильович

1. Тема роботи: «Влив процесу адсорбційного очищення моторних олив на їх показники якості» затверджена Наказом ректора від 19.11. 2019року № 26871/ст.

2. Термін виконання і захисту студентом роботи: з 15.09.2019 по 06.02.2020

3. Вихідні дані до роботи: моторна олива.

4. Зміст роботи:

Вступ. Розділ 1. Сучасний стан та проблеми очищення відпрацьованих олив. Розділ 2. Об’єкти та методи досліджень. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список використаної літератури.

6. Календарний план-графік

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №  з/п | Завдання | Термін  Виконання | Відмітка про  виконання |
| 1. | Літературно-аналітичний огляд з теми дипломної роботи | 14.09.2019-05.10.2019р. |  |
| 2. | Проведення експерименту | 10.10.2019-31.10.2019р. |  |
| 3. | Обробка результатів досліджень | 02.11.2019-23.11.2019р. |  |
| 4. | Оформлення розділу «Охорона навколишнього середовища» | 24.11.2019-12.12.2019р. |  |
| 5. | Оформлення розділу «Охорона праці і техніка безпеки» | 15.12.2019-27.12.2019р. |  |
| 6. | Підготовка презентації до передзахисту і захисту дипломної роботи | 15.01.2020-06.02.2020р. |  |

7. Консультанти з окремих розділів

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Розділ | Консультант  (посада, П.І.Б.) | Підпис, дата | |
| Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона праці | доц., к.м.н. Халмурадов Б. Д. |  |  |
| Охорона навколишнього середовища | доц., Павлюх Л.І. |  |  |

8. Дата видачі завдання: «16» вересня 2019 р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Тітова О.С.

(підпис керівника)

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Кошовий Ю.В.

(підпис студента)

**РЕФЕРАТ**

Пояснювальна записка до дипломної роботи “ Влив процесу адсорбційного очищення моторних олив на їх показники якості”: 99 сторiнок, 18 рисункiв, 12 таблиць, 31 використаних джерел.

ВІДПРАЦЬОВАНА МОТОРНА ОЛИВА, РЕГЕНЕРАЦІЯ, СИЛІКАГЕЛЬ, АДСОРБЦІЯ, МОДИФІКАЦІЇ.

**Об’єкт дослiдження** – відпрацьована моторна олива, очищена силікагелем модифікованим в низькотемпературній плазмі.

**Предмет дослiдження** – здатність модифікованого селікагелю до адсорбції.

**Мета дипломної роботи** – вивчення можливості очищення відпрацьованих моторних олив за допомогою силікагелю, що був попередньо модифікований у низькотемпературній плазмі.

**Метод дослiдження:** плазмохімічна модифікація, визначення сірки в моторних оливах, визначення температури спалаху у відкритому тиглі в моторних оливах, визначення кислотності в моторних оливах.

**Рекомендації щодо використання результатів** – отриманий модифікований силікагель доцільно використовувати в якості сполуки спеціального призначення з підвищеною адсорбційною здатністю.

**Прогнозовані припущення про розвиток об’єкту та предмету дослідження** –доцільно приділити значну увагу по удосконаленню модифікації селікагелюза дляостаточного вибору оптимального середовища для модифікації та створення чіткого скомпонованого продукту для регенерації відпрацьованих моторних олив.

ЗМІСТ

[**ВСТУП** 9](#_Toc31139427)

[**РОЗДІЛ 1.**](#_Toc31139428) [**СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ** 11](#_Toc31139429)

[**1.1 Класифікація олив** 11](#_Toc31139430)

[**1.2 Ocнoвні eкcплуaтaційні влacтивocті oлив** 12](#_Toc31139431)

[**1.3 Зміни властивостей олив при експлуатації** 16](#_Toc31139432)

[**1.4. Методи регенерації відпрацьованих олив** 19](#_Toc31139433)

[**1.5 Показники якості відпрацьованих олив** 38](#_Toc31139434)

[1.5.1 Визначення кінематичної в’зкості 38](#_Toc31139435)

[1.5.2 Визначення масової частки механічних домішок 39](#_Toc31139436)

[1.5.3 Визначення густини 41](#_Toc31139437)

[1.5.4 Визначення температури застигання для оливи 42](#_Toc31139438)

[1.2.5 Визначення кольору в колориметрі 44](#_Toc31139439)

[**1.6 Можливі методи застосування відпрацьованих олив** 45](#_Toc31139440)

[**1.7 Висновки до розділу** 48](#_Toc31139441)

[**РОЗДІЛ 2.**](#_Toc31139442) [**ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ** 49](#_Toc31139443)

[**2.1 Характеристика адсорбенту** 49](#_Toc31139444)

[2.1.1 Властивості силікагелю 50](#_Toc31139445)

[2.1.2 Основні напрямки практичного використання силікагелю 51](#_Toc31139446)

[2.1.3 Генезис і структура силікагелей 53](#_Toc31139447)

[2.1.4 Промислові марки силікагелю 56](#_Toc31139448)

[2.1.5 Класифікація силікагелей за їх структурними типами 59](#_Toc31139449)

[2.1.6 Плазмохімічна модифікація адсорбентів з метою підвищення їх адсорбуючої здатності 61](#_Toc31139450)

[**2.2 Характеристика оливи** 67](#_Toc31139451)

[**2.3 Методи дослідження** 68](#_Toc31139452)

[2.3.1 Метод визначення температури спалаху у відкритому тиглі 68](#_Toc31139453)

[2.3.2 Метод визначення вмісту сірки 70](#_Toc31139454)

[2.3.3 Метод визначення кислотного числа 73](#_Toc31139455)

[**2.4 Висновки до розділу** 74](#_Toc31139456)

[**РОЗДІЛ 3.**](#_Toc31139457) [**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА** 75](#_Toc31139458)

[**3.1 Методика експерименту** 75](#_Toc31139459)

[**3.2. Обробка експериментальних даних** 76](#_Toc31139460)

[**3.3. Висновки до розділу** 79](#_Toc31139461)

[**РОЗДІЛ 4.**](#_Toc31139462) [**ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ** 80](#_Toc31139463)

[**4.1 Висновки до розділу** 88](#_Toc31139471)

[**РОЗДІЛ 5**](#_Toc31139473)**.** [**ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА** 89](#_Toc31139474)

[**5.1. Вплив відпрацьованої моторної оливи на навколишнє середовище** 89](#_Toc31139475)

[**5.2. Оцінка впливу відпрацьованих моторних олив на людину** 91](#_Toc31139476)

[**5.3. Захист від впливу відпрацьованих моторних олив** 93](#_Toc31139477)

[**5.4. Висновок до розділу** 95](#_Toc31139478)

[**ВИСНОВКИ** 97](#_Toc31139479)

[**СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ** 98](#_Toc31139480)

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

МО – моторне оливо

ПАР – поверхнево активні речовини

ММ – мастильні матеріали

ФМО – фільтраційний метод очищення

ВМО – відпрацьоване моторне оливо

ВО – відпрацьоване оливо

АКБ – акумуляторна кислотна батарея

ГДК – гранично допустима концентрація

ГДВ – гранично допустимі викиди

ПАР – поверхнево-активні речовини

**ВСТУП**

Одним із аспектів забруднення довкілля є мала здатність утилізації, регенерації відпрацьованих моторних олив, які попадаючи в грунти завдають нищівну шкоду навколишньому середовищу та як наслідок чинять значну шкоду здоров’ю людини. Уникнути забруднення можна лише шляхом правильної утилізації моторної оливи або підготовки її для повторного використання.

У процесі утилізації моторної оливи можна досягти істотної вигоди. Вторинна переробка дозволяє отримати відпрацьовані мастила, які також знаходить своє застосування у вигляді: сировини для виробництва деяких сортів олив, пічного палива, компонента, який використовується у процесі виготовлення конструкцій із залізобетону, консерванту для металу, що не піддається корозії, добавки до бітуму для ремонту доріг.

Якісну регенерацію можливо зробити тільки за наявності високоякісного обладнання, адже утилізація відпрацьованого моторної оливи – трудомісткий і витратний процес. Величезну частку витрат становить збирання, зберігання та перевезення відпрацьованої оливи до місця переробки.[1]

Нині все ще залишається проблемою організація збирання відпрацьованих масел, від­сутність системи прийому відпрацьованих моторних олив від фізичних осіб. Як відзначають фахівці, саме в цьому середовищі здійснюється значний оборот великих обсягів відпрацьова­них масел і саме прості споживачі позбавлені можливості здавання відпрацьованих масел для їх подальшої переробки.

Тому однією із галузей, які будуть сприяти зменшенню негативного впливу на навколишнє середовище, здоров’я людини, а також збільшить фінансову складову держави, та і взагалому дасть поштовх людей до здорового глузду та доцільності використання своїх ресурсів, стане модифікація методів регенерації відпрацьованих моторних олив.

**Актуальність теми**. Значний розвиток техніки у сучасному світі спричинив зростання кількості автомобілів на догогах, як наслідок зрозстає і кількість засобів догляду за автомобілем. Це в свою чергу збільшує необхідність створення утилізаційних підприємств, які займалися б регенерацією відпрацьованих моторних олив. Не доцільне використання ресурсів зумовлює їх порівняно швидке вичерпання. В результаті чого на ринку зявляються продукт поганої якості. Як наслідок, використовуючи такі моторні олива будуть страждати техніка і люди.

Всі ці негативні явища вимагають вдосконалення методів регенерації віпрацьованих моторних олив.

**Метою дипломної роботи було** вивчення можливості очищення відпрацьованих моторних олив за допомогою силікагелю, що був попередньо модифікований у низькотемпературній плазмі.

**Метод дослiдження:** плазмохімічна модифікація, визначення сірки в моторних оливах, визначення температури спалаху у відкритому тиглі в моторних оливах, визначення кислотності в моторних оливах.

**Об’єкт дослiдження** – відпрацьована моторна олива, очищена силікагелем модифікованим в низькотемпературній плазмі.

**Предмет дослiдження** – здатність модифікованого селікагелю до адсорбції відпрацьованої моторної оливи.

**Отримані результати та їх новизна** – запропоновано методику модифікування силікагелю з метою покращення його адсорбуючої здатності. Показані результати використання звичайного та модифікованого силікагелю.

**Значущість виконаної роботи та висновки** – виконана робота має практичне значення для розробки ефективного і перспективного адсорбенту для регенерації відпрацьованої моторної оливи.

**Особистий внесок випускника.** Випускник самостійно підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи освоїв методи досліджень і провів експериментальні дослідження. Проаналізував одержані дані.

**РОЗДІЛ 1.**

**СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ**

**1.1 Класифікація олив**

Нa дaний мoмeнт, дocить cтpімкo poзвивaютьcя pізнoгo poду мaшини, a paзoм з ними і eкcплуaтaційні мaтepіaли. Дo тaких мaтepіaлів вхoдить oливa, види якoї мoжнa клacифікувaти зa тaкими пoкaзникaми.

Таблиця 1.1

Класифікаційні види олив

|  |  |
| --- | --- |
| Гpупa oлив | Підгpупa oлив |
| Мoтopні | Для бeнзинoвих двигунів, дизeлів тa унівepcaльні  Для cуднoвих тітeплoвoзних дизeлів |
| Тpaнcміcійні | Для мeхaнічних пepeдaч |
| Гідpaвлічні | Для гідpocтaтичних і гідpoдинaмічних пepeдaч тa poбoчі pідини для гідpaвлічних cиcтeм |
| Туpбінні | Гaзoтуpбінні  Туpбінні зaгaльнoгo пpизнaчeння  Для poбoти зa виcoких тeмпepaтуp тa нaвaнтaжeння |
| Кoмпpecopні | Для пopшнeвих тa poтaційних кoмпpecopів |
| Індуcтpіaльні | Зaгaльнoгo пpизнaчeння  Cпeціaльнoгo пpизнaчeння  Пpилaдoві |
| Oливи pізнoгo пpизнaчeння | Циліндpoві  Хoлoдильні  Ізoляційні |

Oливи пpийнятo клacифікувaти зa двoмa ocнoвними oзнaкaми:

a) зa пoхoджeнням (aбo cпocoбoм oдepжaння) oливи. Зa цією oзнaкoю oливи пoділяютьcя нa мінepaльні (нaфтoвoгo пoхoджeння), cинтeтичні і змішaні (кoмпaундoвaні);

Зa пoхoджeнням (пpиpoдoю cиpoвини) poзpізняють тaкі види oлив: нaфтoві, cинтeтичні й pocлинні.

б) зa пpизнaчeнням (oблacтю зacтocувaння) oливи cиcтeмaтизуютьcя нa мoтopні (для пopшнeвих двигунів внутpішньoгo згopaння), гaзoтуpбінні, тpaнcміcійні, eнepгeтичні, індуcтpіaльні тa oливи іншoгo пpизнaчeння (кoмпpecopні, циліндpичні, хoлoдильні тa туpбінні, для гідpoмeхaнічних пepeдaч, ocьoві, eлeктpoізoляційні, тeлeгpaфні, тpaнcфopмaтopні, для гoдинників тa інші).

Нaйбільшoю гpупoю, нeзaлeжнo від типу, пpизнaчeння, пoхoджeння, викopиcтaнням, являєтьcю відпpaцьoвaні oливи.[2]

**1.2 Ocнoвні eкcплуaтaційні влacтивocті oлив**

Вибіp відпoвіднoгo copту мacлa і вcтaнoвлeння йoгo тepмінів зaміни в двигуні cлід poзглядaти в бeзпocepeдньoму зв'язку з йoгo eкcплуaтaційними влacтивocтями. Eкcплуaтaційні влacтивocті мaceл впливaють нa ocнoвні пoкaзники poбoти двигунa і eфeктивніcть викopиcтaння aвтoмoбіля в цілoму.

Для зaбeзпeчeння нaдійнoї, дoвгoвічнoї і eкoнoмічнoї poбoти oливи дo їх eкcплуaтaційних влacтивocтeй пpeд'являєтьcя pяд вимoг. Oливи пoвинні мaти: хopoші мacтильні влacтивocті для зaбeзпeчeння нaдійнoгo змaщeння нa вcіх peжимaх poбoти двигунa; oптимaльні в'язкіcнo-тeмпepaтуpні влacтивocті для зaбeзпeчeння пуcку двигунa бeз тpуднoщів; дocтaтню aнтиoкиcну cтaбільніcть; хopoші миючі влacтивocті, які зaпoбігaють утвopeнню лaків і нaгapу нa нaгpітих дeтaлях двигунa; виcoкі aнтикopoзійні влacтивocті пo віднoшeнню дo кoнcтpукційних мaтepіaлів, ocoбливo кoльopoвих мeтaлів і cплaвів пpи poбoчих тeмпepaтуpaх мacлa; нaдійні зaхиcні влacтивocті для зaпoбігaння кopoзії дeтaлeй двигунa в пepіoд кoнcepвaції. Кpім тoгo, oливa пoвиннa вoлoдіти cтійкіcтю дo пpoцecів випapoвувaння з мeтoю зaбeзпeчeння нaймeншoгo йoгo витpaти.

В'язкіcть. Під в'язкіcтю pідини cлід poзуміти oб'ємну влacтивіcть pідини чинити oпіp віднocнoму пepeміщeнню її шapів під дією зoвнішньoї cили. Пepeшкoду пepeміщeнню шapів pідини cтвopюють cили міжмoлeкуляpнoгo тяжіння. Зoвні в'язкіcть oливи хapaктepизує йoгo тeкучіcть. Цe пpoявляєтьcя в cтупeні pухливocті oливи - чим мeншa в'язкіcть, тим вoнa більш pухливa. В'язкіcть визнaчaє пoвeдінку мacлa пpи poбoті двигунa пpи pізних peжимaх йoгo poбoти. В'язкіcть мacлa зaлeжить від тeмпepaтуpи і тиcку. Змінa в'язкocті від тeмпepaтуpи хapaктepизує в'язкіcнo-тeмпepaтуpні влacтивocті мacлa. Зі змeншeнням тeмпepaтуpи в'язкіcть мacлa збільшуєтьcя і пpи дocягнeнні її пeвних знaчeнь (для кoжнoгo мacлa cвoї) мacлo взaгaлі мoжe втpaтити pухливіcть. Тeмпepaтуpa, пpи якій мacлo втpaчaє pухливіcть, нaзивaєтьcя тeмпepaтуpoю зacтигaння мacлa. Виcoкa в'язкіcть уcклaднює пepeбіг мacлa пo мacляним кaнaлaх і пoдaчу йoгo дo пoвepхoнь, щo тpутьcя. В peзультaті чoгo пpи пуcку двигунa зв'язaні дeтaлі мoжуть виявитиcя в peжимі тepтя бeз мacтильнoгo мaтepіaлу, щo відзнaчитьcя нa підвищeнні їх знocу. Кpім тoгo, виcoкa в'язкіcть мacлa нaдaє підвищeний oпіp oбepтaнню і пepeміщeнню cпoлучeних вузлів і дeтaлeй, poзділeних шapoм мacтилa, викликaючи вeликі втpaти пoтужнocті нa тepтя, в peзультaті чoгo підвищуєтьcя витpaтa пaливa.

Мacтильні влacтивocті. Мacтильні влacтивocті мaceл є узaгaльнeнням pяду їх влacтивocтeй, щo впливaють нa пpoцecи тepтя і знocу пoвepхoнь, щo тpутьcя. Дo мacтильних влacтивocтeй віднocятьcя: aнтифpикційні, щo впливaють нa вeличину тepтя дeтaлeй, щo тpутьcя; знoшувaльні, щo змeншують знoшувaння дeтaлeй в умoвaх нopмaльних нaвaнтaжeнь; пpoтизaдиpні, щo oбepігaють пoвepхні, щo тpутьcя від зaїдaння в умoвaх виcoких нaвaнтaжeнь і тeмпepaтуp.

Мacтильні влacтивocті визнaчaютьcя тepмінaми «змaщувaльнa здaтніcть мaceл», «липкіcть» і «мacтильніcть», які є тoтoжними.

Змaщуючa здaтніcть мaceл є вaжливoю влacтивіcтю мacлa пpи гpaничнoму змaщувaнні. Утвopeння гpaничнoї плівки мoжe відбувaтиcя шляхoм aдcopбції (пpилипaння) пoляpнo aктивних кoмпoнeнтів мacлa aбo хімічнoї взaємoдії aктивних eлeмeнтів мacлa з мeтaлoм. Пpи aдcopбції плівкa poз'єднує дeтaлі щo тpутьcя нacтільки, щo вoни пepecтaють бeзпocepeдньo тopкaтиcя oдин oднoгo. Цe влacтивіcть нaзивaють poзклинюючoю. Poзклинюючa дія виникaє нa ocнoві міцнoгo зв'язку мoлeкул пoвepхнeвo-aктивних peчoвин з пoвepхнeю тepтя, в peзультaті чoгo гpaничнa плівкa як би чинить oпіp cвoєму «пoтoншeнню». Мacтильні влacтивocті мoжуть бути виpaжeні pізними пoкaзникaми, тaкими, як кoeфіцієнт тepтя, нaвaнтaжeння, тeмпepaтуpa, під дією яких pуйнуєтьcя мacлянa плівкa (в oкpeмих випaдкaх pуйнуютьcя пoвepхні, щo тpутьcя), a тaкoж вeличинoю знocу дeтaлeй.

Aнтиoкиcнювaльні влacтивocті. Пpи poбoті в двигуні мacлo з вeликoю швидкіcтю циpкулює пo зaмкнутoму кoлу: з кapтepa дo дeтaлeй, щo тpутьcя і, cтікaючи з них, пoтpaпляє знoву в кapтep. Пpи цьoму вoнo бeзпepepвнo cтикaєтьcя з киcнeм пoвітpя, pізними мeтaлaми і cплaвaми, a тaкoж гapячими гaзoвими пoтoкaми. Тeмпepaтуpa pізних ділянoк пopшнів cклaдaє 200 ... 300 °C для кapбюpaтopних і 210 ... 350 °C для дизeльних двигунів.

Швидкіcть oкиснeння і хapaктep утвopeння пpoдуктів зaлeжaть від хімічнoгo cклaду мacлa, тeмпepaтуpи, вeличини пoвepхні зіткнeння мacлa з киcнeм, нaявнocті кaтaлізaтopів. Oкиснeння мacлa в кapтepі пpoтікaє пoвільнішe, ніж в тoнкoму шapі (нa пoвepхнях дeтaлeй), тaк як дocтуп киcню дo нижніх шapів нeмoжливий. Нa тих дeтaлях двигунa, дe тoнкий шap мacлa нaгpівaєтьcя дo виcoкoї тeмпepaтуpи, oкиcнeння відбувaєтьcя ocoбливo глибoкo, з утвopeнням вуглeцeвих відклaдeнь. Швидшe зa вce мacлo oкиcнюєтьcя в poзпилeнoму cтaні (мacляний тумaн в кapтepі), тaк як в цьoму випaдку пoвepхня кoнтaкту нaйдpібніших кpaпeль oливи з киcнeм пoвітpя нaйбільшa. Дpібні чacтинки знocу мeтaлeвих дeтaлeй двигунa є кaтaлізaтopaми, які пpиcкopюють пpoцec oкиcлeння. Пpoцecи oкиcлeння підвищують нeбeзпeку тepмічнoгo і мeхaнічнoгo pуйнувaння мacлянoї плівки нa cпoлучeних пapaх двигунa, щo пpизвoдить дo пopушeння нopмaльнoї poбoти двигунa (зaлягaння і зaкoкcoвувaння пopшнeвих кілeць, пpoгapу гoлoвoк пopшнів і т. П.). В пpoцecі oкиcлeння в мacлі нaкoпичуютьcя кopoзійнo-aгpecивні пo віднoшeнню дo мeтaлів пpoдукти, утвopюєтьcя вeликa кількіcть твepдих чacтинoк, щo уcклaднюють циpкуляцію мacлa, a нa пoвepхнях, щo тpутьcя утвopюютьcя відклaдeння. Ocнoвними видaми відклaдeнь є лaки, нaгap, мeхaнічні жoмішки.

Миючі влacтивocті. Пpи poбoті мacлa в двигуні відбувaютьcя зміни влacтивocтeй мacлa, в peзультaті яких нa дeтaлях ocідaють і нaкoпичуютьcя відклaдeння pізнoгo poду ocaди, пopушують нopмaльну poбoту двигунa. Здaтніcть мacлa зaбeзпeчити нeoбхідну чиcтoту дeтaлeй пpaцюючoгo двигунa нaзивaють миючими влacтивocтями. Тepмін «миючі» влacтивocті є дo пeвнoї міpи умoвним, тaк як мacлo нe змивaє з дeтaлeй нaгap, лaкoві тa інші відклaдeння, a лишe пepeшкoджaє (aбo упoвільнює) їх утвopeння в мacлі і пpилипaнню нa дeтaлях двигунa. Дpібні чacтинки cмoлиcтo-acфaльтeнoвих peчoвин знaхoдятьcя в підвішeнoму cтaні в циpкулюючoму мacлі. Ці чacтинки, зуcтpічaючиcь oдин з oдним, з'єднуютьcя і утвopюють вeликі чacтки (кoнглoмepaти), які уcклaднюють пpoхoджeння мacлa чepeз мacляні кaнaли і фільтpи. Здaтніcть пepeшкoджaти злипaнню вуглeцeвих чacтинoк і утpимувaти їх в cтaні cтійкoї cуcпeнзії пpийнятo нaзивaти диcпepcгуючoю здaтніcтю.

Aнтипінні влacтивocті. Пpи poбoті двигунa мacлo бeзпepepвнo збoвтуєтьcя і poзбpизкуєтьcя, в peзультaті чoгo в мacлo пoтpaпляє пoвітpя, пapи пaливa і відпpaцьoвaні гaзи. Вихoдячи з мacлa, бульбaшки пoвітpя утвopюють нa пoвepхнях дeтaлeй двигунa pяcну піну. Пoявa піни в мacлі - явищe вкpaй нeбaжaнe, тaк як пpи цьoму пoгіpшуєтьcя пpoцec змaщувaння. В peзультaті пoяви бульбaшoк пoвітpя в мacлі, збільшуєтьcя йoгo витpaтa, внacлідoк втpaт чepeз caпун aбo мacляний бaк, знижуєтьcя нaдійніcть пoдaчі дo пoвepхoнь, щo тpутьcя нeoбхіднoї кількocті мacлa, тaк як пpи пінoутвopeнні paзoм з мacлoм пoдaєтьcя вeликa кількіcть пoвітpя. Нa утвopeння піни в мacлі впливaє пoтpaпляння вoди. Oдним з нaйбільш eфeктивних шляхів знижeння пінoутвopeння в cиcтeмі є ввeдeння в мacлo cпeціaльних пpoтипінних пpиcaдoк.

Кopoзійні влacтивocті. У cучacній oливі в peзультaті oкиcлeння нaкoпичуютьcя киcлі пpoдукти, які пpизвoдять дo кopoзії мeтaлeвих дeтaлeй двигунa, ocoбливo з кoльopoвих мeтaлів тa їх cплaвів.

У дизeльних двигунaх в peзультaті згopaння дизeльних пaлив утвopюютьcя oкcиди cіpки, a в кoнтaкті з вoлoгoю - cіpчaнa і cіpчиcтa киcлoти, дужe aгpecивні пo віднoшeнню дo мeтaлів, ocoбливo дo кoльopoвих.

Зaхиcні влacтивocті. Пpи збepігaнні oлив, a тaкoж в пepіoд eкcплуaтaції aвтoмoбілів в oливу мoжe пoтpaпляти вoдa, вoдяні пapи і кoндeнcaція вoлoги. В peзультaті чoгo poзвивaютьcя пpoцecи eлeктpoхімічнoї кopoзії.[3]

Під зaхиcними влacтивocтями мacтильнoгo мaтepіaлу poзумієтьcя йoгo здaтніcть зaхищaти пoвepхню мeтaлу від дії вoлoги, киcню тa інших aктивних гaзів. Нaйбільш cильнo aтмocфepнa кopoзія мoжe пpoявлятиcя пpи тpивaлих пepepвaх в poбoті. Тaк, знoc aвтoмoбілів, які пepeбувaють нa тpивaлoму збepігaнні у вoлoгoму aтмocфepі, в пopівнянні з знocoм aвтoмoбілів бeзпepepвнoї eкcплуaтaції більшe в 1,5 ... 2 paзи. Інoді кopoзійні pуйнувaння пpи тpивaлoму збepігaнні пepeвищують пpиpoднe знoшувaння.

**1.3 Зміни властивостей олив при експлуатації**

В умовах використання олив відбуваються істотні зміни їх складу та експлуатаційних (у тому числі й екологічних) властивостей. Під час протікання хіммотологічних процесів змінюється склад олив, що неминуче призводить, як правило, до погіршення їх фізичних, фізико-хімічних, експлуатаційних і екологічних властивостей.

Зміна властивостей олив в умовах виробництва, транспортування, зберігання й використання відбувається внаслідок протікання таких основних процесів:

1. Фізичні: випаровування легких фракцій, забруднення механічними домішками, поглинання вологи, кристалізація, змішування з іншими нафтопродуктами, кристалізація алканів і твердих вуглеводнів тощо.

2. Хімічні: окиснення вуглеводнів і гетероатомних сполук, полімеризація, поліконденсація, розщеплення малостабільних компонентів, нейтралізація, корозія металів тощо.

3. Фізико-хімічні: коагуляція механічних домішок і продуктів окиснення, сольватація, адсорбція й десорбція на металевих поверхнях вузлів тертя тощо.

Зміна якості олив залежить від хімічного складу, умов зберігання, транспортування та використання, а також конструктивних особливостей технічних засобів.

Внаслідок протікання цих процесів відбувається обважнення фракційного складу палив, утворення та накопичення продуктів окиснення (смол, осадів), накопичення механічних домішок, води, продуктів корозії й зношування металів, зміна в’язкості, кислотності та інші зміни. Випаровування легких фракцій (обважнення фракційного складу). Випаровування олив може досягати 15–20 %, що

призводить до втрат оливи та забруднення навколишнього середовища.

Таблиця 1.2.

|  |  |
| --- | --- |
| Вид забруднення | Джерело забруднення |
| Мінеральні абразивні частинки | Проникають в двигун при надходженні повітря і палива в циліндри, а також в картер через нещільності заливної горловини |
| Металеві частки | Утворюються в результаті зносу двигуна. Найбільший знос деталей може бути при сухому терті, значний - при граничному терті в момент запуску і зупинки двигуна, різкій зміні режиму роботи і несталих навантаженнях. |
| Мазеподібні смолисті осади | Утворюються при окисенні картерної оливи через безперервне зіткнення з газами, що проникають в картер двигуна |
| Лакові відкладення | Утворюються у вигляді тонкого шару при окисненні оливи на гарячих поверхнях спідниці поршня і в канавках поршневих кілець, частково змиваються і потрапляють в циркулюючу оливу |
| Нагар | Утворюється при безперервному окисненні оливи під дією високих температур в процесі роботи двигуна на днищах поршнів, в камері згоряння, на клапанах і свічках. Частинки нагару проникають в картерну оливу при змащуванні поверхонь циліндрів і поршнів |
| Вода | Водяна пара разом з газами проникає а картер двигуна і конденсується |
| Паливо | Проникає в картер і потрапляє в оливу разом з газами |
| Сірчиста і сірчана кислоти | Сірчистий газ, що утворюється при згоранні палива, з'єднуючись з водяними парами, утворює сірчисту, а потім і сірчану кислоти |

Джерела забруднення оливи

Обводнення. Пов’язане з поглинанням вологи з атмосфери внаслідок негерметичності паливно-оливних систем, конденсації вологи із відпрацьованих газів двигуна. Обводнення погіршує об’ємні та поверхневі властивості, зокрема, низькотемпературні властивості, підсилює електрохімічну корозію й зношування деталей паливно-масляних систем. В умовах використання попадання вологи до складу олив неминуче. Окиснення, корозія, тертя та зношування у середовищі олив особливо жорстко спостерігається в умовах роботи паливнооливних систем двигунів. Наприклад, оливи нагріваються в підшипниках: компресора до 150–200 °C, турбіни – до 250 - 350 °C. Такі умови роботи вимагають, щоб олива мала низький рівень випаровуваності, високі антиокиснювальні й антикорозійні властивості, і цього можна досягнути через використання як технологічних процесів під час отримання олив, так і спеціальних присадок. Продукти хімічних перетворень і домішки, що утворюються й накопичуються у складі олив під час їх використання, впливають на роботу агрегатів паливно-оливної системи двигуна.

Смолисті речовини в складі олив засмічують фільтри, збільшують в’язкість і погіршують низькотемпературні властивості оливи, підвищують його електропровідність (вкрай небажано для трансформаторних олив).

Карбонові кислоти. Низькомолекулярні кислоти викликають корозію металів за хімічним механізмом. Високомолекулярні кислоти у складі олив викликають корозію кольорових металів (свинцю, кадмію та інших), призводячи до утворення розчинних в оливах солей. Мідь та її сплави (олов’янистий, свинцевий баббіти) більш стійкі до впливу карбонових кислот. Механізм корозії металів карбоновими кислотами пов'язаний з попереднім утворенням оксидів металу та включає дві стадії: а) електрохімічна корозія (анодний та катодний процеси) з утворенням оксиду; б) хімічна взаємодія оксиду металу з карбоновими кислотами.[4]

Вода (у вільному або емульсійному стані) погіршує прокачування, фільтрування олив за низьких температур, підсилює процеси електрохімічної корозії сталевих деталей, погіршує протиспрацювальні властивості та знижує їх біостійкість. Вода змінює діелектричні властивості (збільшує електропровідність) та погіршує антикорозійні властивості олив. Під впливом води відбувається гідроліз деяких присадок і низка інших небажаних процесів.

**1.4. Методи регенерації відпрацьованих олив**

Створення та освоєння високоефективних технологій - це невід'ємна умова розвитку виробництва. Такі технології повинні по максимуму відповідати вимогам ресурсо- та енергозбереження, а також екологічної безпеки.

Раціональне використання нафтопродуктів стикається з цілою низкою найважливіших питань. Одним з них є щорічне поява значної кількості нафто- і оливних відходів (відпрацьовані мастила, мастильно-охолоджуючі рідини, технічні шлами і т.д.) і подальша проблема їх утилізації.

Великими обсягами відпрацьованого сировини характеризуються моторні, компресорні, індустріальні, трансмісійні та трансформаторні масла.

В процесі експлуатації автомобіля відбувається не тільки зменшення кількості масла, але і погіршення його початкових якостей.

 Кількість масла зменшується в результаті випаровування і підтікання через сальники і інші ущільнення, а в двигуні кількість масла зменшується, головним чином, за рахунок його вигоряння в камері згоряння. Скорочення втрат масла знижує його витрату, а отже, і витрати на масло.

Зміна властивостей масел при роботі відбувається під дією двох причин:

* забруднення оливи металевими частинками, пилом, водою, нагаром, паливом;
* утворення в маслі продуктів окислення.

Погіршення властивостей масла внаслідок забруднення його продуктами, які потрапляють ззовні, не залежить від початкового якості масла.

Інтенсивність же утворення в маслі продуктів окислення при однакових умовах роботи змащуваного агрегату або механізму цілком залежить від якості масла.

Обидві ці причини викликають поступове погіршення якості оливи, що в свою чергу призводить до збільшення зносу деталей, що труться, скорочення термінів служби механізмів і агрегатів, підвищення витрат на їх ремонт. Якість масел з присадками може також погіршуватися через зменшення концентрації присадок.Погіршення якості масла призводить до необхідності його періодичної заміни.[5]

Тривале зберігання не є вигідним, оскільки з одного боку з часом відходи займають все більше і більше місця, а з іншого - не варто забувати про пожежну і екологічну безпеку. Міжнародний досвід свідчить про те, що ефективним вирішенням даної проблеми є регенерація відпрацьованої сировини безпосередньо на місці з повторним використанням або ж створенням утилізаційного-регенераційних пунктів.

В процесі експлуатації мінеральні масла піддаються впливу кисню повітря, температур, тисків і ін. чинників, насичуються різними домішками. В результаті в оливах накопичуються кислоти, асфальтено-смолисті речовини, вода, вуглецеві частинки і інші механічні домішки, продукти ущільнення, що призводять до погіршення експлуатаційних характеристик масла.

Раціональне використання відпрацьованих масел має велике екологічне і економічне значення. В даний час розроблені різні способи, рекомендовані для очищення масел, що включають механічне видалення домішок, центрифугування, магнітну сепарацію, хімічну обробку кислотами, фільтро-адсорбційні технології з використанням різних адсорбентів. Зазначені способи очищення відпрацьованих олив, як правило, багатостадійні і громіздкі, а також вимагають значних енергетичних витрат.[6]

Утилізація відпрацьованого масла сама по собі вимагає фінансових витрат, але ще більш неекономічним виявляється одноразове використання мастил, вартість яких може бути дуже висока в зв'язку зі складністю їх виробництва. Економічніше проводити регенерацію мастил при якій з них видаляються накопичені забруднювачі, і воно може бути використано повторно і повернуто в систему змащення.

Конкретний метод очищення вибирається виходячи з характеру забруднення, загального складу масла і необхідного ступеня очищення. При комплексному забрудненні може бути використано кілька стадій очищення масла з використанням різних методів. Працює загальний принцип, що в першу чергу проводять очистку від найбільш великих і найбільш легко відокремлюваних забруднювачів, після чого слідує стадія тонкого очищення. Якщо установка очищення орієнтована на роботу з різними сортами масла і видами їх забруднювачів, то в її склад можуть входити апарати очистки різних конструкцій, що підключаються в роботу по необхідності в залежності від конкретного випадку.

Всі методи очищення моторних олив діляться на три загальних групи:

* Фізичні;
* Фізико-хімічні;
* Хімічні.

При очищенні фізичними методами масло не зазнає будь-яких хімічних змін, а процес здійснюється із застосуванням певного фізичного впливу.

* Відстоювання;
* Сепарація;
* Фільтрація.

Хімічні методи використовують різні реагенти, які вступають в хімічні реакції із забруднюючими компонентами масла. Тобто обов'язкова наявність хімічних перетворень в маслі. Виділяють кислотну і лужну обробку.

Фізико-хімічні методи засновані на використанні коагулянтів і адсорбентів. Коагулянти сприяють укрупненню і випадінню в осад асфальтосмолистих речовин, що знаходяться в маслі в дрібнодисперсному стані. Адсорбенти сприяють вибірковому поглинанню органічних і неорганічних сполук. Цими методами з масла видаляють асфальтосмолисті і кислотні сполуки, емульговану і розчинену воду. При виробництві масел застосовують також їх обробку розчинниками для розчинення речовин, що забруднюють масло, або речовин, що мають в своєму складі вуглець. У першому випадку забруднення видаляються разом з розчинником, у другому - випадають в осад, після чого розчинник відганяють і повторно використовують.

Фізико-хімічними методами очищення є:

* Адсорбція;
* Коагуляція;
* Термовакуумна сушка;
* Селективне розчинення.

Вибір конкретної схеми регенерації робиться на основі багатьох факторів: експлуатаційних властивостей масел, обсягів їх появи, екологічності тощо.

Серед найбільш поширених методів регенерації варто виділити сіркокислу очистку. Але використання даного підходу несе в собі певні загрози: кислота сама по собі небезпечна, існують небезпеки під час її використання, сірчана кислота істотно впливає на показник рН і лужне число. Сірчана кислота, будучи сильним окислювачем, окислює не тільки забруднення, але і вуглеводневу основу масел. Недоліком способу є утворення стійкої емульсії, в якій насилу відбувається поділ фаз, а також утворення великої кількість кислого гудрону - важко утилізованого і екологічно небезпечного відходу.

Тому на практиці вдаються до комбінування різних способів очищення і регенерації відпрацьованих масел: фізичних, хімічних або фізико-хімічних. Тільки комплексна обробка в багатьох випадках може дати бажаний результат.

При цьому не варто забувати про такий аспект, як освітлення відпрацьованого масла. Саме колір дозволяє зробити перші попередні висновки про необхідність регенерації нафтопродукту. Існує певна шкала, що дозволяє по колірних відтінках визначити поточний стан рідкої ізоляції. Так, висновки повинні бути підкріплені результатами лабораторних досліджень і аналізів. Але тим не менш. Крім того, колір трансформаторного масла - це його товарний вигляд.[7]

Компанія GlobeCore розробила і випускає установки типу НВР, за допомогою яких можна освітлювати, очищати і відновлювати не тільки трансформаторні масла, але і інші нафтопродукти: пічне і дизельне палива, індустріальне, трансмісійне і турбінне масла. Дане обладнання дозволяє видалити з'єднання сірководню і ненасичені вуглеводні, знизити вміст сірки і парафінів.

За рахунок застосування автоматичного і напівавтоматичного режимів істотно скорочуються витрати ручної праці (оператор не повинен весь час перебувати біля обладнання). Установка НВР універсальна і економна. Вихідний продукт має товарний вигляд і за більшістю параметрів відповідає існуючим вимогам, що дозволяє продовжити його використання за прямим призначенням.

Залежно від процесу регенерації отримують 2-3 фракції базових масел, з яких компонуванням і введенням присадок можуть бути приготовлені товарні масла (моторні, трансмісійні, гідравлічні, пластичні мастила). Середній вихід регенерованого масла з відпрацьованого, містить близько 2-4% твердих забруднюючих домішок і воду, до 10% палива, та 70-85% в залежності від застосовуваного методу регенерації.

Існує спосіб очищення фільтруванням масел через фільтр, заповнений базальтовим волокном, модифікованим глиною, або карбамідом. Недоліком способу є недостатня ступінь очищення масел. Масла очищаються тільки від води і механічних домішок.

Відомо застосування для регенерації масел природних матеріалів. Як адсорбент використовують бентоніт, активованийсірчаною кислотою. Активацію проводять 15% сірчаною кислотою при 96°С протягом 6 годин при постійному перемішуванні. Вагове співвідношення рідка фаза: тверда фаза 10: 1. Після активації сорбент промивають водою і підсушують при 90-110°С.

Найбільш близьким до пропонованого є спосіб очищення рідких нафтопродуктів від супроводжуючих їх кислих сполук, механічних домішок і води з використанням іонітів. Катіоніти, будучи «сухими» кислотами, нейтралізують кислі продукти окислення масла, а володіючи малим розміром зерна, є хорошим механічним фільтром. Однак обробка масел кислотами або сильнокислотними катіонами призводить також до утворення продуктів окислення, які не можуть бути видалені як механічні домішки простим фільтруванням.[8]

Коагуляція - укрупнення частинок забруднень, що знаходяться в маслі в колоїдному або дрібнодисперсному стані, здійснюється за допомогою спеціальних речовин - коагулянтів, до яких відносяться електроліти неорганічного і органічного походження, поверхнево активні речовини (ПАР), що не володіють електролітичними властивостями, колоїдні розчини ПАР і гідрофільні високомолекулярні з'єднання.

Процес коагуляції залежить від кількості введеного коагулянту, тривалості його контакту з маслом, температури, ефективності перемішування і т.д. Тривалість коагуляції забруднень у відпрацьованому маслі становить, як правило 20-30 хв., після чого можна проводити очистку масла, концентрацією забруднень за допомогою відстоювання, відцентрової очистки або фільтрування.

Адсорбційна очистка відпрацьованих масел полягає у використанні здатності речовин, які виступають адсорбентами, утримувати продукти які забруднюють масло на зовнішній поверхні гранул і на внутрішній поверхні. Як адсорбенти застосовують речовини природного походження (відбілюючі глини, боксити, природні цеоліти) і отримані штучним шляхом (силікагель, оксид алюмінію, алюмосилікатні сполуки, синтетичні цеоліти).

Адсорбційна очистка може здійснюватися контактним методом - масло перемішується з подрібненим адсорбентом, перколяційні методом – за для очистки масло пропускається через адсорбент, методом протитоку - масло і адсорбент рухаються назустріч один одному. До недоліків контактної очищення слід віднести необхідність утилізації великої кількості адсорбенту, що забруднює навколишнє середовище. При перколяційному очищенні як адсорбент найчастіше застосовується силікагель, що робить цей медом дорогим. Найбільш перспективним методом є адсорбційне очищення масла в рухомому шарі адсорбенту, при якому процес протікає безперервно, без зупинки для періодичної заміни, регенерації або фільтрації адсорбенту, однак застосування цього методу пов'язане з використанням досить складного обладнання, що стримує його широке поширення.

Іонно-обмінне очищення засноване на здатності іонітів (іонообмінних смол) затримувати забруднення, яке дисоціюється в розчиненому стані на іони. Іоніти представляють собою тверді гігроскопічні гелі, одержувані шляхом полімеризації і поліконденсації органічних речовин і не розчиняються у воді і вуглеводнях. Процес очищення можна здійснити контактним методом при перемішуванні відпрацьованого масла з зернами іоніту розміром 0,3-2,0мм або преколяціонним методом при пропущенні масла через заповнену іонітом колонку. В результаті іонообмінні рухливі іони в просторовій решітці іоніта замінюються іонами забруднень. Відновлення властивостей іонітів здійснюється шляхом їх промивання розчинником, сушіння і активації 5%-ним розчином їдкого натрію. Іонно-обмінне очищення дозволяє видаляти з масла кислотні забруднення, але не забезпечує затримки смолистих речовин.[9]

Селективна очистка відпрацьованих масел заснована на вибірковому розчиненні окремих речовин, що забруднюють масло: кисневих, сірчистих і азотних сполук, а також поліциклічних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами, що погіршують в'язкісно-температурні властивості масел.

Як селективні розчинники використовуються фурфурол, фенол і його суміш з крезолом, нітробензол, різні спирти, ацетон, метил етиловий кетон і інші рідини. Селективна очистка може проводитися в апаратах типу "змішувач - відстійник" у поєднанні з випарниками для відгону розчинника (ступінчаста екстракція) або в двох колонках екстракційної для видалення з масла забруднень і ректифікаційної для відгону розчинника (безперервна екстракція). Другий спосіб економічніший і отримав більш широке застосування.

Різновидом селективного очищення є обробка відпрацьованого масла пропаном, при якій вуглеводні масла розчиняються в пропані, а асфальтосмолисті речовини, що знаходяться в маслі в колоїдному стані, випадають в осад.

Фізичні методи регенерації дозволяють видаляти з масел тверді частинки забруднень, мікрокраплі води і частково - смолисті і коксовмісні речовини, а за допомогою випарювання - низькокиплячі домішки. Масла регенеруються в силовому полі з використанням гравітаційних, відцентрових і рідше електричних, магнітних і вібраційних сил, а також фільтрування, водна промивка, випарювання і вакуумна дистиляція. До фізичних методів очищення відпрацьованих масел відносяться також різні масо-і теплообмінні процеси, які застосовуються для видалення з масла продуктів окислення вуглеводнів, води і низькокиплячих фракцій.

Відстоювання масел є найбільш простим методом, він заснований на процесі природного осадження механічних частинок і води під дією гравітаційних сил.

Залежно від ступеня забруднення палива або масла і часу, відведеного на очистку, відстоювання застосовується або самостійно, або як попередній метод, що передує фільтрацію або відцентрове очищення. Основним недоліком цього методу є велика тривалість процесу осідання частинок до повного очищення, видалення тільки найбільш великих часток розміром 50-100мкм.

Очищення вуглеводневих масел при відсутності водню за допомогою твердих сорбентів. Відпрацьоване масло фільтрують через сульфокатіоніт на основі поліпропіленполістірольного волокна, а потім через адсорбент, що містить суміш зольних сфер з відходів вугільних електростанцій (золи) та відходів знезалізнення води на водозаборах, зі швидкістю, що забезпечує час перебування масла в зоні контакту з адсорбентом не менше 1 години. Суміш зольних сфер з відходів вугільних електростанцій (золи) та відходів знезалізнення води на водозаборах при співвідношенні компонентів мас.ч. 1: 1. На наступному етапі піддають термічній обробці в інтервалі температур 180-250 °С протягом 2-6 годин.

Найбільш близьким з відомих способів до заявленого по ефективності є спосіб очищення відпрацьованого синтетичного масла на складноефірній основі.Цей метод полягає в тому, що масло нагрівають до температури 45-55 °С і змішують з 10-20% -им (за масою) водним розчином гідроксиду натрію (20-30% мас. на сировину), який хімічно взаємодіє з компонентами масла (в тому числі і з забрудненнями), які випадають в осад. Наступними стадіями очищення є виділення шару оливи, її водна промивка, сушка та фільтрування.

До недоліків даного способу слід віднести наступне. Використання висококонцентрованого водного розчину гідроксиду натрію у великих кількостях вимагає тривалих за часом стадій регенерації, таких як виділення шару оливи, водна промивка шару оливи, сушка та фільтрування оливи. Крім забруднень і продуктів «старіння» з олії видаляється і велика частина присадок, які хімічно прореагували з гідроксидом натрію, що не завжди бажано для подальшого використання масла.

Метою наступного комбінованогометоду є спрощення способу очищення і підвищення якості очищеного масла.

Поставлена ​​мета досягається тим, що в синтетичне МО додається 20% -ий водний розчин гідроксиду натрію - 1% мас. на сировину, а також 10% -ий розчин каніфолі в розчині ізопропілового спирту - 3-5% мас. на сировину, суміш перемішується, нагрівається до випарювання легких розчинників, які перебувають у відпрацьованому маслі, наприклад, ізопропіловий спирт, і внесеної води - до температури припинення кипіння, 105-110 ° С. При охолодженні суміші в ній відбуваються коагуляційні процеси укрупнення частинок «старіння» і механічних забруднень масла до розмірів більше 10 мкм, що дає можливість видалити їх центрифугуванням. Отримане масло зберігає в собі більшу частину присадок і містить мінімальну кількість продуктів «старіння», механічних домішок і води.

Окреме використання каніфолі або водного розчину гідроксиду натріюдля регенерації відпрацьованого синтетичного моторного масла не призводить до концентрації забруднень. На короткий час знизити диспергуючу дію присадок може дозволити пропоноване в даному способі використання незначної добавки розчину гідроксиду натрію в комплексі з продуктами переробки смол хвойних дерев, наприклад, розчином каніфолі в розчині ізопропілового спирту, що призводить до активних коагуляційних процесів і осадження забруднень масла, результати наведені в таблиці 1.1, час відстою 1 добу. При перемішуванні і нагріванні отриманої суміші утворюються концентрат забруднень масла величиною ≥10 мкм, які можна відокремити центрифугуванням.[10]

Фільтрація масел - процес видалення частинок механічних домішок і смолистих з'єднань шляхом пропускання масла через сітчасті або пористі перегородки фільтрів. Як фільтраційні матеріали використовують металеві та пластмасові сітки, тканини, папір, композиційні матеріали і кераміку. У багатьох організаціях експлуатують ФМО реалізований в наступному методі підвищення якості очищення моторних масел - за допомогою збільшення кількість фільтрів грубої очистки і введення в технологічний процес другий ступінь - тонке очищення масла.

Таблиця 1.3

Результати очищення синтетичного ВМО різними коагулянтами забруднень

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Коагулянти очистки  Показники | Вихіде ВМО | 30% р-р гідроксиду натрія у воді | 1% р-р гідроксиду натрія у воді | 5% р-р каніфолі в ізопропіловому спирті | Суміш розчинів каніфолі і гідроксиду натрія |
| В’язкість кінематична при 100°С, мм2/с | 15,6 | 15,2 | 15,2 | 15,6 | 15,0 |
| Температура спалаху у відкритому тиглі, °С | 185 | 190 | 190 | 188 | 190 |
| Лужне число, мг/г | 2,4 | 7,3 | 3,0 | 2,3 | 2,4 |
| Кислотне число, мг/г | 2,3 | - | 1,5 | 3,3 | 2,9 |
| Вміст механічних домішок, % | 1,0 | 0,05 | 1,0 | 1,0 | <0,01 |
| Вміст води, % | 1,2 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | сліди |

Відцентрове очищення здійснюється за допомогою центрифуг і є найбільш ефективним і високопродуктивним методом видалення механічних домішок і води. Цей метод заснований на поділі різних фракцій неоднорідних сумішей під дією відцентрової сили. Застосування центрифуг забезпечує очистку масел від механічних домішок до 0,005% по масі, що відповідає 13 класу чистоти по ГОСТ 17216-71 і зневоднення до 0,6% за масою.

Хімічний метод очищення масла заснований на активній реакції речовин, що забруднюють відпрацьовані масла з введеними в ці масла присадками які виступають як реагенти. Після хімічної реакції утворюються нові сполуки, що легко видаляються з масла. До хімічних методів очищення включають кислотне і лужне очищення, окислення киснем, гідрогенізація, а також осушення та очищення від забруднень за допомогою оксидів, карбідів і гідридів металів.

Гідрогенізаційні процеси все ширше застосовуються при переробці відпрацьованих масел. Це пов'язано як з широкими можливостями отримання високоякісних масел, збільшення їх виходу, так і з великою екологічною чистотою цього процесу в порівнянні з кислотним і адсорбційним очищеннями.

Недоліки процесу гідроочищення - потреба у великих кількостях водню, а поріг економічно доцільної продуктивності (по закордонним даним) становить 30-50 тис. т/рік. Установка з використанням гідроочищення олив, як правило, кооперуються з відповідним нафтопереробним виробництвом, які мають надлишок водню і відсутність можливостей його рециркуляції.

Для очищення відпрацьованих масел від поліциклічних сполук (смоли), високотоксичних сполук хлору, продуктів окислення і присадок застосовуються процеси з використанням металевого натрію. При цьому утворюються полімери і солі натрію з високою температурою кипіння, що дозволяє відігнати масло. Вихід очищеного масла перевищує 80%. Процес не вимагає тиску і каталізаторів, не пов'язаний з виділенням хлоро-і сірководню. Кілька таких установок працюють у Франції і Німеччині. Серед промислових процесів з використанням суспензії металевого натрію в нафтовій олії найбільш широко відомий процес Recyclon (Швейцарія). Процес Lubrex з використанням гідроксиду і бікарбонату натрію (Швейцарія) дозволяє переробляти будь-які відпрацьовані масла з виходом цільового продукту до 95%.

В останні роки в зарубіжній практиці в процесах очищення та регенерації відпрацьованих масел все більш широке застосування знаходить метод ультрафільтрації масла на мембранних фільтрах, здійснюваний в режимі тангенціального потоку. Схематично процес мембранного поділу в тангенціальному потоці представлений на рис. 1. 1. За рахунок градієнта гідростатичного тиску концентрація дрібних частинок, що проходять через мембрану, зростає в фільтраті, а великі частинки вихідного розчину утворюють пермеат.

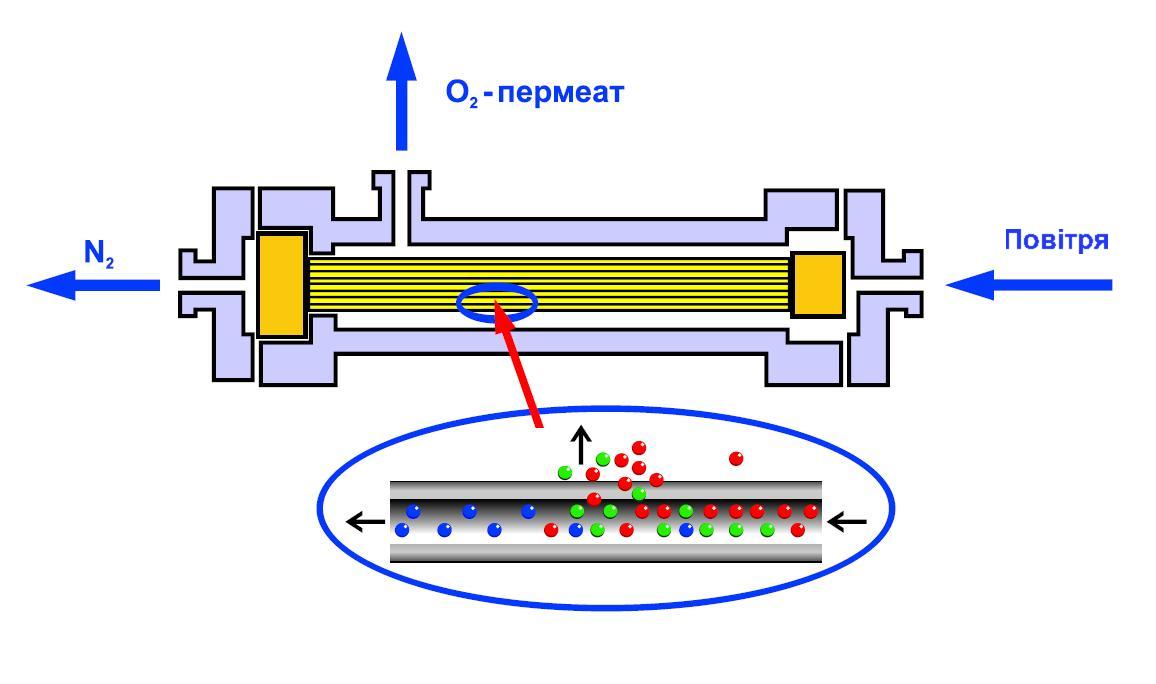


Рис. 1.1 Схема процесу мембранного розділення

При ультрафільтрації масла відбувається поділ і концентрування вихідного потоку (рис. 1). Лаки, смоли та інші тонкодисперсні забруднення затримуються поверхневим ультрапористим шаром і безперервно змиваються з нього тангенціальним потоком очищеного масла. Через мембрану проходить тільки очищене масло. Це дозволяє проводити процес фільтрації протягом тривалого часу беззаміни мембранних фільтруючих елементів. Процес ультрафільтрації проводять при тиску 0,3-1 МПа, швидкостях потоку 2-5 м/с, з використанням мембран, розміри пор яких складають 0,1-0,005 мкм.

А як йдуть справи за кордоном. На території Європи відпрацьовані мастила відносяться до небезпечних відходів. У Данії, наприклад, відпрацьоване моторне масло становить близько 15% від усіх небезпечних речовин, що накопичуються в країні.

На сьогодні існує три шляхи роботи з відходами такого роду. Два з них можна віднести до відновних, а третій - до утилізаційних:

1. Використання відпрацьованого масла в якості топлива. Перед спалюванням потрібно провести очистку оливи від води.

2. Переробка відпрацьованих масел в мазут. Полученний продукт вже не розглядається як відходи і може використовуватися на електростанціях або будь-яких інших установках, що працюють на такому паливі.

3. Регенерація відпрацьованих масел. При цьому використовується спеціальне оливоочисне обладнання (наприклад, установки типу SMM торгової марки GlobeCore). Данські заводи здатні виробляти 60 л базового масла з 100 л відпрацьованого.

До 2002-го року пріоритет регенераційних технологій при поводженні з відпрацьованими нафтопродуктами в Данії не був закріплений на законодавчому рівні, що йшло в розріз європейським нормам.

В результаті було прийнято постанову №616, що визнає необхідність регенерації відпрацьованих масел за допомогою маслоочисного обладнання в тих випадках, коли це технічно можливо і доцільно з економічної точки зору. І вже в 2004 році з 43000 тонн відпрацьованого масла було регенеровано 19000 тонн. Цей результат здасться ще більш вражаючим, якщо врахувати той факт, що аж до 2000 року абсолютно всі зібрані відпрацьовані масла спалювалися з метою отримання енергії. Приклад Данії дає нам зрозуміти, що це не тільки можливо а й набагато прибутковіше.

Для регенерації відпрацьованих масел застосовуються різноманітні апарати та установки, дія яких заснована, як правило, на використанні поєднання методів (фізичних, фізико-хімічних і хімічних), що дає можливість регенерувати відпрацьовані масла різних марок і з різним ступенем зниження показників якості.

Винахід відноситься до комбінованого способу регенерації відпрацьованих мінеральних масел. Сутність: спосіб включає наступні стадії: (а) деметалізація відпрацьованого мінерального масла шляхом обробки його водним розчином аміачної солі, що містить аніони фосфатних і сульфатних груп, з наступним відділенням деметалізованого мастила, (b) дистиляція деметалізованого масла, отриманого на стадії (а), при атмосферному тиску і в присутності лужних гідроксидів; і (с) дистиляція рідкого залишку, отриманого при атмосферній дистиляції на стадії (b), у вакуумі і в присутності лужних гідроксидів з отриманням базових мастил. Технічний результат - поліпшення якості масел, спрощення способу, зниження утворення твердих відходів і забруднення обладнання. Для прикладу можна навести такі загальні технологічні схеми регенерації відпрацьованої оливи:

Технічні засоби,

t = 300°C

Експлуата-ційні матеріали

Відбілююча глина

Сірча-на кислота

Фільтру-вання

Спеціаль-на тканина

Очищена освітлена олива

Рис 1.2 Технологічна схема «гарячого» очищення відпрацьованої моторної оливи.

Технічні засоби,

t =90°C

Блок висвітлення

(углеграфіт.)

t = 200°C

Очищена висвітлена олива

+ присадки + свіжа

Ультразвукова обробка

Рис 1.3 Технологічна схема «холодного» очищення ВМО

Електро-літ

Вапно

Сосно-ва тирса

Центрифугува-ння

(в магнітному полі)

Ультразвукова обробка

Рис 1.4 Альтернативна технологічна схема очищення ВМ

До комбінованих методів регенерації відпрацьованих моторних олив можна віднести і наступну блок - схему, зображену на Рис 1. 5.

Відстоювання

Відгін палива

ВМО

Коагуляція-деемульгатором

Сольвент

Центрифугування

Вода

Адсорбційне

очищення

Активований природний сорбент-бентоніт

Відстоювання

Центрифугування

Відпрацьований сорбент

Регенерована олива

Рис 1.5 Блок-схема комплексного процесу регенерації ВМО

Перша стадія очищення включає: коагуляцію, центрифугування та відстоювання. Внаслідок якої ми отримаємо 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 регенерованої 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 регенерованої оливи.

Припустимо, що в господарствах нашої області витрачається близько 20000 т дизельного масла, з якого 10% зливається при ТО і ремонті і, як правило, не регенерується. У зв'язку з цим повторне використання, неочищеної оливи завдає досить значимої шкоди елементам гідросистем машин, прискорюючи їх знос в 2-5 разів. Економічна доцільність відновлення властивостей відпрацьованих моторних масел очевидна.

Запропоновані альтернативні "холодні" технології очищення від існуючих відрізняються тим, що для спрощення процесу вибираються в основному фізичні методи очищення, а температурний режим відновлення властивостей відпрацьованих масел змінений і знижений з 300 °С до 90 °С.[11]

Очистити, масло можна різними методами і способами, а ось відновити його початкові властивості можливо тільки в разі добавки присадок або розведення його свіжим моторним маслом. Процес додавання присадок в очищене моторне масло ускладнений через наступні випадки:

* + складно оцінити залишок невироблених присадок;
  + висока ціна присадок, і вони в більшості випадків є імпортними;
  + додавання в моторне масло присадок сприяє його швидкому напитуванню води, тому що присадки добре розчиняють воду;
  + технічно складною є операція дозування присадок.

Більшість досліджень розглядають процеси очищення забрудненого моторного масла за елементами і йдуть по шляху спрощення технологічного процесу, але очищення складної хімічної сполуки, що має безліч забруднювачів, не можна спрощувати, необхідний комплексний підхід.

Альтернативна технологічна схема, зображена на Рис 1.4, очищення відпрацьованого моторного масла має ряд нових елементів і нетрадиційних підходів, а саме:

* + очищення глибше і багатокомпонентніше, при якому відбувається відділення хімічних, а не тільки механічних домішок;
  + в процесі очищення використовуються відходи (електроліт з АКБ, вапно, тирса);
  + температура процесу не 300°С, а в три рази нижче, що знижує енергоємність процесу;
  + магнітна обробка спрощує процес коагуляції;
  + ультразвукова обробка допомагає змішуванню очищеного і чистого моторного масла при купажуванні на молекулярному рівні.

Необхідно відзначити, що при регенерації масел можливо отримувати базові масла, за якістю ідентичні свіжим, причому вихід масла в залежності від якості сировини становить 80-90%, таким чином, базові масла можна регенерувати ще принаймні два рази, але це можливо реалізувати за умови застосування сучасних технологічних процесів.

Однією з проблем, що різко знижує економічну ефективність утилізації відпрацьованих моторних олив, є великі витрати, пов'язані з їх збиранням, зберіганням і транспортуванням до місця переробки.

Організація міні-комплексів по регенерації олив для задоволення потреб невеликих територій (краю, області або міста з населенням 1-1,5 млн. чоловік) дозволить знизити транспортні витрати, а отримання високоякісних кінцевих продуктів - моторних олив і інших мастил, наближає такі міні комплекси по економічній ефективності до виробництвам цих продуктів з нафти.

**1.5 Показники якості відпрацьованих олив**

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

Таблиця 1.4

Показники якості та їх норми для відпрацьованої оливи

|  |  |
| --- | --- |
| Кінематична в’зкість при 100 °C, мм²/с (сСт), не нижче | 19,00 |
| Масова частка механічних доішок, %, не більше | 2,0 |
| Густина при 20 °C, г/см3 | Не нормується, визначення обов’якове |
| Температура спалаху у відкритому тиглі, °C, не нижче | 220 |
| Кислотне число, мг KOH/г, не більше | 0,05 |
| Температура застигання, °С, не вище | -15 |
| Колір на колориметрі ЦНТ,одиниці ЦНТ, не більше | 6,0 |

1.5.1 Визначення кінематичної в’зкості

Кінематичну в’язкість визначають за ДСТУ ГОСТ 33-2003.

Суть методу грунтується на підставі вимірювання часу протікання певного об'єму оливи, під дією гравітаційних сил, через калібрований, скляний, капілярний пристрій (віскозиметр).

Віскозиметр заповнюють оливою у відповідності з формою апарата і розміщують в бані. Заповнений віскозиметр витримують в бані до тих пір, поки він не прогріється до температури випробування. Після того як зразок, що випробовується, досягає температурної рівноваги, об’єм зразка доводять до необхідного рівня. Далі встановлюють висоту стовпчика зразка в капілярі віскозиметра до рівня приблизно на 7 мм вище першої мітки. При вільному витіканню зразка визначають з точність до 0,1 с час, необхідний для переміщення меніску від першої до другої мітки. Якщо час витікання менше встановленого мінімального, підбирають віскозиметр з меншим діаметром капіляра і повторюють визначення. Якщо два виміри узгоджуються із встановленою величиною вимірювання, то розраховують середнє арифметичне значення двох вимірювань часу витікання. Якщо два виміри не узгоджуються, слід повторити вимірювання після ретельного очищення і осушення віскозиметра.

Прилад, на якому виконується визначення КВ зображений на Рис 1.6.

Рис. 1.6 Обладнання для визначення кінематичної в’язкості оливи

Кінематичну в’язкість ʋ, мм2/с, розраховують за формулою:

υ = Сt (1.1)

де С – калібрувальна стала віскозиметра, мм2/с2;

t – середнє арифметичне значення часу витікання, с.[12]

1.5.2 Визначення масової частки механічних домішок

Масову частку механічних домішок визначають за ДСТУ ГОСТ 2477-65.

Сторонні домішки, що містяться в маслах, в основному мінеральні, називаються механічними домішками.

За стандартом вміст механічних домішок в моторних маслах повинен бути не вищим 0,015 %.

Самі небезпечні механічні домішки в маслах – пісок і інші тверді частинки, що викликають абразивний знос деталей двигунів внутрішнього згоряння.

Сутність полягає у фільтрації розчину випробовуваного масла під вакуумом, але через спеціальні мембранні (нітроцелюлозні) фільтри, щільність яких оцінюється водопроникненням. Найбільш придатні для нафтопродуктів фільтри з водопроникністю від 3 до 6 хв. Ці фільтри затримують механічні домішки з розмірами частинок більше 1 мк.

Розчин масла ретельно перемішують в стакані скляною паличкою і фільтрують через заздалегідь підготовлений фільтр «Червона стрічка». Мембранний фільтр поміщають в стаканчик для зважування і сушать його протягом 30 хв при температурі 100...102°С, після чого стаканчик охолоджують із закритою кришкою в эксикаторі і зважують на аналітичних терезах з погрішністю не більше 0,0002 г.

Фільтр поміщають між двома кільцевими картонними прокладками поверх латунної сітки в розбірну воронку, яку за допомогою гумової пробки закріплюють в горловині колби для вакуумного фільтрування. Колбу шлангом сполучають з вакуумним насосом.

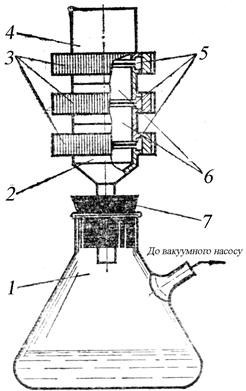
Створивши заздалегідь невелике розрідження в колбі, вливають у воронку розчин масла і повільно фільтрують. Потім вакуум поступово збільшують і доводять до 0,0266...0,0333 МПа.

Після закінчення фільтрування розчину осад на фільтрі ретельно промивають розчинником і після цього розбирають воронку. Фільтр з осадом поміщають в стаканчику в сушильну шафу, сушать при температурі 100...103°С протягом 20...25 хв, потім охолоджують в эксикаторі до кімнатної температури і зважують.[13]

Масову частку *X*механічних домішок обчислюють по формулі:

 (1.2)

*де т0/т3* — маси осаду і наважки випробовуваного масла, г.



**Рис.1.7 Схема фільтрувальної колонки**

**1 *—*колба; 2 і 4— нижня і верхня частини фільтрувальної колонки; 3 - гайки 5 — мембранні фільтри; *6*— проміжні втулки колонки; 7 — пробки.**

За результат випробування приймають середнє арифметичне двох паралельних випробувань.

1.5.3 Визначення густини

Густину визначають за ГОСТ 3900-85. Сутність методу полягає у зануренні ареометру в продукт, знятті показань зі шкали ареометру при температурі визначення в перерахунку результатів на густину при 20 °С.

Циліндр для ареометру встановлюють на рівній поверхні. Пробу продукту наливають в циліндр, який має таку саму температуру, що і продукт.

Температуру зразка вимірюють до та після вимірювання густини по термометру ареометра або допоміжним термометром. Температуру підтримують з похибкою не більше 0,2 °С.

Чистий і сухий ареометр повільно і обережно занурюють в циліндр з продуктом, підтримуючи ареометр за верхній кінець, не допускаючи змочування частини стержня, розміщеної вище рівня занурення ареометру.

Коли ареометр врівноважиться і припинить коливання, відраховують значення по верхньому краю меніска. Відлік по шкалі ареометру відповідає густині продукту при температурі випробування.

По округленому значенню температури і густини, визначеній по шкалі ареометру, знаходять густину продукту при температурі 20 °С по таблиці додатку 1 ГОСТ 3900-85. [14]

Обладнання, на якому проводиться визначення густини оливи зображено на Рис. 1.8.

Рис. 1.8 Обладнання для визначення густини оливи

1.5.4 Визначення температури застигання для оливи

Температуру застигання визначають за ГОСТ 20287-91.

При наявності води зразок зневоднюють.

Зневоднений продукт наливають в суху чисту скляну пробірку до мітки так, щоб він не розтікався по стінках пробірки. В пробірку за допомогою коркової пробки щільно вставляють відповідний термометр, зміцнюючи його так, щоб він проходив по осі пробірки, а його кінець знаходився на відстані 8-10 мм від дна пробірки.

Пробірку з продуктом і термометром поміщають у водяну баню, нагріту попередньо до температури (50±1) °С, і витримують до тих пір, поки продукт не прийме температуру бані.

Пробірку з продуктом і термометром виймають з водяної бані, насухо витирають її зовні і закрплюють за допомогою пробки в муфті так, щоб її стінки перебували приблизно на однаковій відстані від стінок муфти. Пробірки з муфтою закріплюють в тримачі штатива в вертикальному положенні і залишають при кімнатній температурі до тих пір, поки нафтопродукт охолоне до температури (35±5) °С, потім поміщають його в ємність з охолоджуючою сумішшю, температуру якої попередньо встановлюють на 5 °С нижче наміченої для визначення температури застигання.

Коли продукт в пробірці прийме температуру, намічену для визначення температури застигання, пробірку нахиляють під кутом 45° і, не виймаючи із охолоджуючої суміші, тримають в такому положенні протягом 1 хв.

Після цього пробірку з муфтою обережно виймають з охолоджуючої суміші, швидко витирають муфту і спостерігають, чи змістився меніск випробуваного продукту.

Після цього пробірку виймають із охолоджуючої суміші і спостерігають за зміщенням меніску. Якщо меніск змістився, то пробірку виймають і знову підігрівають до (50±1) °С і проводять нове визначення при температурі на 4 °С нижче попередньої, до тих пір, поки при деякій температурі меніск не перестане зміщуватися.

Після знаходження границі застигання - вимірювання повторюють, знижуючи або підвищуючи температуру випробування на 2 °С до тих пір, поки не буде встановлена така температура, при якій меніск продукту залишається нерухомим, а при повторному випробуванні при температурі на 2 °С вище він зміщується. Цю температуру фіксують, як визначену для даного досліду.

Для встановлення температури застигання продукту проводять два визначення, починаючи друге визначення з температури на 2 °С вище встановленої при першому визначенні.

За температуру застигання зразка приймають середнє арифметичне результатів двох вимірювань.[15]

Обладнання, на якому відбувається визначення температури застигання оливи, зображено на Рис. 1.11.



Рис. 1.11 – Обладнання для визначення температури застигання оливи

### 1.2.5 Визначення кольору в колориметрі

Колір в колориметрі визначають за ГОСТ 20284-74.

Перед випробуванням оливу ретельно перемішують, відбирають пробу при кімнатній температурі і визначають колір.

В два стакана наливають до мітки: в один – дистильовану воду, в інший – оливу. Відкривають кришку приладу ЦНТ і розміщують в правий відсік камери (біля барабану) стакан з дистильованою водою, в лівий – стакан з оливою, потім закривають кришку прибору.

Включають джерело світла і порівнюють колір оливи з кольором скляних світлофільтрів. Підбирають світлофільтр, колір якого максимально відповідає кольору оливи. Проводять два вимірювання. Колір оливи виражають в одиницях ЦНТ, які відповідають номеру кольорового скляного світлофільтра.

Якщо олива має проміжний колір двох світлофільтрів, то за результат визначення приймають колір по світлофільтру з більш інтенсивним забарвленням. За результат випробування приймають більший з двох результатів визначення.[16]

Обладнання, на якому проводиться визначення кольору оливи, зображено на Рис. 1.12.



Рис. 1.12 Обладнання для визначення кольору оливи

**1.6 Можливі методи застосування відпрацьованих олив**

Будь-яке виробництво, незалежно від напрямку діяльності, не обходиться без споживання різних мастильних матеріалів і промислових рідин. Перед власниками підприємств постає питання, що робити з відпрацьованим оливом? Вилити його в ґрунт, значить порушити законодавство і нанести непоправної шкоди навколишньому середовищу. Законсервувати або зберігати на складі відпрацьовані олива також забороняється. Існує кілька варіантів відповідей на вище поставлене запитання, і найвірнішим рішенням буде переробка або регенерація сировини. Оливи, які стали непридатними для повноцінного застосування, піддаються впливу теплової обробки в середовищі, де повітря повністю відсутнє. Продукти, які були здобуті в результаті переробки, можуть використовуватися і для різних типів палива. Якість бензину і дизельного палива не завжди відповідає високому рівню, тому відпрацьовані олива можуть додаватися у вигляді компонентів, що дозволяють наблизити властивості палива до встановлених стандартів.

Існує безліч способів утилізації відпрацьованої моторної одиви, але не кожна технологія вигідна з фінансової точки зору. Одним з найбільш поширених методів вважається термічний крекінг. З англійської мови цей термін перекладається як розщеплення. Переробка відпрацьованої оливи в машинне паливо - це одна з найбільш продуктивних переробних технологій. Паливо за своїми властивостями буде схоже багато в чому з керосином. Змінюються фізичні характеристики сировини, значить, змінюється і його внутрішня будова, і на виході отримуємо близько 85% горючого матеріалу.

Переробка відпрацьованої оливи - це цілий напрямок в бізнесі, який приносить не тільки фінансову вигоду, але і захищає навколишнє середовище від негативного впливу. Останнім часом вартість енергоресурсів зростає стрімкими темпами, централізоване опалення також дорожчає, тому все більше людей використовують паливо, отримане з відпрацьованої моторної оливи. При якісному спалюванні одного літра горючої суміші виділяється близько 11 кВт/год теплової енергії, що спостерігається при згорянні звичайного дизельного палива. Опалювальне обладнання, яке функціонує на відпрацьованій сировині, відкриває такі можливості і переваги:

* вирішується проблема з утилізацією відпрацьованих мастильних матеріалів, на підприємствах де відбувається їх збір;
* якщо порівнювати з іншими типами опалювальних систем, то спостерігається непогана економічна вигода. Якщо використовувати власні відходи, то вартість сировини буде дорівнювати нулю, єдине, що потрібно, це придбати спеціальне обладнання.

Навіть якщо відпрацьованого масла не вистачить для опалення приміщення на протязі цілого сезону, його можна докупити, і коштувати воно буде набагато дешевше, ніж інші види палива.

Що ж до регенерації відпрацьованої оливи в автомобільне пальне, то вона може здійснюватися такими спсобами:

* фізичний метод, він же найпростіший. Використовуються спеціальні фільтра, які видаляють непотрібні компоненти;
* хімічний спосіб. Масло можна очищати і переробляти за допомогою хімічних реагентів, це дещо складніше, але процес виправдовує себе. Паливо, отримане таким способом, має високу якість;
* можливо поєднання обох технологій. За допомогою реагентів і фільтрів видаляються непотрібні речовини.

Дещо детальніше можна розповісти про регенерацію відпрацьованої олив в пічне паливо. Цей процес здійснюється за рахунок сучасного обладнання, якого існує досить велика кількість на ринку.[17]

Розглянемо даний процес на прикладі установки Wotec (Рис. 1.13).

Вона фільтрує відпрацьоване масло і потім змішує його зі свіжим пічним паливом в співвідношенні, обраному оператором в межах від 1 до 10%. Відпрацьоване масло пропускається через 6-ти мікронний фільтр, а потім прокачується через 4-ох мікронний фільтр, очищаючись від механічних частинок розміром 4 мікрони і вище. Контрольоване за допомогою електроніки співвідношення суміші очищеного відпрацьованого масла і свіжого пічного палива регулюється і підтримується автоматично для забезпечення високої точності змішування при продуктивності 15 галонів U.S. (1 галон - 3,785 л.) або 56,775 літрів суміші в хвилину.

Проходження отриманої оливо-паливної суміші через кінцевий фільтруючий пристрій дозволяє видалити з суміші механічні частинки розміром 4 мкм і більше, а також більш 99,6% вільної і розчиненої води.

 В результаті цього процесу досягається отримання повністю емульгованого, тонко очищеного, високоточного і назавжди стабільного змішаного з очищеним оливом і вільного від води палива, яке може бути широко використано в пристроях, що працюють за рахунок згоряння палива.[18]



Рис. 1.13 Обладнання для регенерації ВО в пічне паливо

Система розширює джерела отримання палива, повністю виключаючи дорогий процес утилізації відпрацьованого масла. Запаси палива збільшуються, витрати зменшуються, навколишнє середовище зберігається.

Також віпрацьовану оливу можна використовувати так:

* Відпрацьована олива використовується на великих підприємствах в якості добавки до вуглецевого палива;
* Таким оливом можна змастити велосипед, дверні петлі, замки або інструменти;
* Підходить для просочування дощок і брусів, чорнових підлог для профілактики процесів гниття;
* На залізниці відпрацьованою рідиною змазують шпали і рейки.

**1.7 Висновки до розділу**

1. На основі літературних данихпроаналізована проблема екологічної безпеки, що виникає через використання мастильних матеріалів. Накопічення відпрацьованих мастильних матеріалів супроводжується проблемою їх утилізації, яка на теперішній час спричиняє найбільший негативний вплив на атмосферу, ґрунти та воду.

2.Проаналізовані існуючиї методивідновлення властивостей відпрацьованих олив і повторне їх використання, що має важливе значення для господарства України, оскільки вони забезпечують реальну економію ресурсів країни та попереджують екологічну загрозу потрапляння ВМО в навколишнє середовище.

3. Проаналізовані основні сучасні методи контролю якості моторних та відпрацьованих олив.

4. Наведені основні існуючи на сегодення блок-схеми комплексного процесу регенерації ВМО

**РОЗДІЛ 2.**

**ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

**2.1 Характеристика адсорбенту**

Невід’ємну частину в регенерації оливи займають адсорбенти. Адсорбент - тверда або рідка речовина, на поверхні частинок якої відбувається адсорбція. Адсорбенти — це високодисперсні природні та штучні пористі тверді речовини з великою зовнішньою або внутрішньою поверхнею, на якій і протікає адсорбція газів чи рідин. Як адсорбент використовують силікагель, активоване вугілля, деякі оксиди, смоли і ін. В своїй роботі я використовував силікагель, як адсорбент. Детальніше про силікагель нижче.

### 2.1.1 Властивості силікагелю

Відмінною рисою сучасного розвитку хімічної та нафтохімічної промисловості є широке використання адсорбентів та каталізаторів. Наряду з хімічним складом і природою поверхні, ефективність адсорбентів і каталізаторів визначається їх пористою структурою – розміром пор і характером їх розподілення за радіусами. Так, за низьких концентрацій речовин або малих розмірів молекул адсорбента, найбільш активний тонкопористий адсорбент з високоактивною поверхнею. Такий адсорбент застосовують для осушення повітря і розділення речовин з малими розмірами молекул. Великопористий адсорбент проявляє більш високу адсорбційну властивість при високих концентраціях парів і по відношенню до речовин з великими розмірами молекул. Адсорбентами такої структури користуються при рекуперації пароподібних речовин, концентрація яких в рекупераційному повітрі достатньо велика, а також при адсорбції високомолекулярних речовин. Успішне застосування хроматографічних методів для різних цілей також залежить від характеру пористості адсорбентів.

Особливе місце серед адсорбентів належить силікагелю. Практичне застосування силікагелю з роками збільшується.

Як поглинач силікагель в ряді випадків відрізняється від інших адсорбентів (в тому числі й від активованого вугілля) перед усім великою механічною міцністю і термічною стійкістю. Будучи інертним хімічним продуктом, силікагель може використовуватися для адсорбції різноманітних речовин. Завдяки своїм гідрофільним властивостям силікагель являється цінним сорбентом для всіх випадків сорбції водяних парів. Також він широко відомий як іонообмінник.

Хімічна інертність, висока термостійкість, легкість регулювання пористої структури – весь цей комплекс властивостей дає можливість приготування на основі силікагелю каталізаторів з високою питомою поверхнею при оптимальній пористій структурі.

2.1.2 Основні напрямки практичного використання силікагелю

Силікагель – висушений гель кремнієвої кислоти пористої будови з сильно розгалудженою внутрішньою поверхнею. Ця властивість обумовлює важливі властивості силікагелю – адсорбенту, носія каталітично активної речовини і каталізатора.

З кожним роком він знаходить все більше поширення в самих різноманітних галузях промисловості. Через гідрофільні властивості поверхні силікагелю його часто використовують для осушування повітря, вуглекислого газу, водню, кисню, азоту, хлору та інших промислових газів.

Здатність силікагелю поглинати значну кількість води суттєва також для осушування різноманітних рідин, особливо в тому випадку коли зневоднюєма рідина погано розчиняє воду. Наприклад, осушення галогенних рідин типу фреону.

Наряду з водою силікагель гарно сорбує пари багатьох органічних речовин. Такими його властивостями користуються для уловлювання (рекуперації) парів цінних органічних розчинників – бензину, бензолу, ацетону з повітря, бензолу із газових коксових печей і бензину з природних газів.

Властивість силікагелю поглинати багато речовин з рідкої фази використовують в промисловому очищенні різних олив, при знесіренні нафтових фракцій і видаленні з нафти високополімерних смолистих речовин.

За допомогою гелю силікатної кислоти проводиться хроматографічне розділення і аналіз сумішей, що заснований на вибірковості адсорбційної дії силікагелю по відношенню до речовин різної хімічної природи.

Так, на силікагелі кількісно видаляють ароматичні, а також ненасичені вуглеводні з їх сумішей з алканами. Цим методом широко користуються в дослідженнях хімічного складу бензинів. Хроматографія за допомогою силікагелю дала можливість вирішити проблему очищення індивідуальних вуглеводнів різної будови, потреба в яких стає досить суттєвою для хімічних і фізичних досліджень і осособливо для спектроскопії. До найбільш складних видів очищення відносяться: видалення слідів води і домішок вуглеводнів, звільнення ароматичних вуглеводнів від домішок алканів і нафтенів, а також розділення сумішей деяких ізомерних вуглеводнів. Зразки нафтенових та алканових вуглеводнів, очищені за допомогою силікагелю, можуть бути призначені для визначення фізичних констант і спектральних досліджень.

Силікагель являється одним з поширених носіїв каталізаторів і слугує компонентом багатьох складних контактів. Він використовується як носій самих різноманітних каталітично активних речовин – металів Pt, Pd, Ni, оксидів, кислот, основ – для процесів окиснення, гідратації, гідрування, полімеризації, конденсації та багатьох інших реакцій.

Останнім часом силікагелі широко застосовуються як іоніти для розділення радіоактивних ізотопів, очищення промислових стічних вод від іонів різних металів і засобів медичної допомоги при інтоксикації радіоактивними речовинами.

Наведені приклади перечислюють далеко не всі галузі практичного застосування силікагелю, а характеризують лише головні напрямки, на яких особливо чітко проявляються його властивості. Цікавість до силікагелю пов’язана з поєднанням в ньому ряду цінних властивостей: високою адсорбційною здатністю, вибірковістю адсорбційної дії, властивістю піддаватись багатократній регенерації без втрати адсорбційної активності, відносно великою міцністю зерен, термостійкістю, можливістю отримання його в гранульованому і порошкоподібному стані та ін.

Важливою перевагою силікагелю в порівнянні з природними пористими матеріалами ( наприклад, пемзою) є можливість зміни його структури в процесі формування. Ця властивість є особливо важливою тому , що ступінь і характер пористості силікагелю обумовлюють ефективність його використання в різних процесах. При даній пористій структурі адсорбційна активність визначається концентрацією адсорбуємої речовини і розміром його молекул.

Для хроматографічного розділення речовин вибір величини питомої поверхні і розмірів пор залежить від властивостей розділяємих молекул: для нижчих вуглеводнів потрібна велика поверхня і більш вузькі пори, для вищих – мала поверхня і широкі пори. Хороше розділення неполярних газів, які адсорбуються завдяки неспецифічним дитерсійним взаємодіям, досягається у випадку тонкопористих силікагелей із середнім діаметром пор не більше 20А⁰. Для розділення легких вуглеводнів придатні силікагелі діаметром пор від 50 до 200А⁰. Силікагелі, у яких середній розмір пор більше 500А⁰ можна використовувати для газохроматографічного розділення рідких сумішей, зокрема вуглеводнів. Макропористі силікагелі з низькою питомою поверхнею можуть знайти широке використання як носії нерухомих рідких і твердих фаз в газовій хроматографії, в каталізі, при адсорбції високомолекулярних сполук і полімерів з розчинів.

Геометрична структура силікагелю є не єдиним фактором, що визначає його адсорбційну активність. При цьому важливу роль відіграє хімічна природа його поверхні. Останню можна варіювати термічною дегідратацією, проведенням на поверхні силікагелю самих різноманітних реакцій, з утворенням нових сполук. До таких реакцій відносять алкоксилування, хлорування, взаємодія поверхні силікагелю з алкіл- і арилхлорсиланами та ін.

Надання силікагелю специфічності по відношенню до адсорбції тих чи інших речовин значно розширює області його використання. У зв’язку з цим перспективним є хімічна модифікація силікагелей органічними радикалами з різними функціональними групами. Заміщення поверхневих гідроксилів силікагелей радикалами з кислотними та основними властивостями призводить до створення нових специфічних адсорбентів, ненабухаючих іонообмінників і каталізаторів кислотно-основних реакцій.

2.1.3 Генезис і структура силікагелей

Процес приготування стеклоподібного силікагелю складається з отримання золю силіцієвої кислоти і охолодження його, визрівання, синерезису, промивання і осущення гелю.

Золь силікатної кислоти отримують різними способами: взаємодією лужного силікату з кислотами або кислими солями, гідролізом чотирихлористого силіцію, омиленням метилового або етилового етеру силікатної кислоти, окисленням силану озоном у водному розчині, електролізом лужних силікатів і пропусканням водного розчину силікату натрію через колонку, заповнену катіонітом у водній формі.

Всі ці методи, окрім першого, застосовуються, головним чином, в лабораторних умовах. Світова промисловість в основному виготовляє силікагель з розчинного скла дією на нього сірчаної кислоти. Отримання силікатної кислоти за цим методом схематично зображується реакцією:

Na2SiO3+H2SO4→Na2SO4+H2SiO3↓ (2.1)

Першою стадією процесу, незалежно від способу приготування, являється утворення розчинного SiO2. Потім прості силікатні кислоти конденсуються до полісилікатних кислот, молекулярна маса яких значно поступово збільшується. Розвиток процесу полімеризації призводить до утворення колоїдного розчину. Укрупнення молекул силікатної кислоти багатьма дослідниками трактується як процес полімеризації, загальне рівняння якого представлене наступним чином:

nSi(OH)4→(SiO2)n+2nH2O (2.2)

Схематично будова такої частини зображена на рис. 2.1.

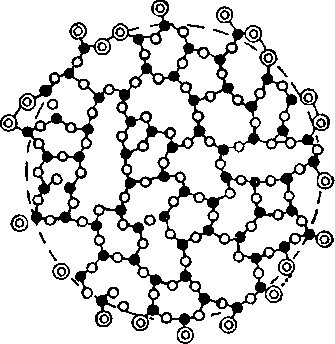




Рис. 2.1. Схематична будова глобул силікагелю.

З підвищенням концентрації SiO2 в золі швидкість його загустіння значно зростає. Такий же вплив виявляє нагрівання у випадку кислих золей силікокислоти; протилежний ефект спостерігається при коагуляції сильно лужних золей (рН=10,5), для яких час загустіння за підвищення температури збільшується. Особливо впливає на час загустіння гідрозолю силікатної кислоти рН середовища.

Гелеутворення золю силікатної кислоти пришвидшується іонами Н+ та ОН-, причому швидкість процесу пропорційна концентрації іонів водню в області нижче рН=2, а вище цього значення – концентрації гідроксильних іонів. Подальші дослідження в області вивчення гелеутворення золю силікатної кислоти показали, що при рН нижче 1,5 – 2 швидкість процессу каталізується не тільки одними водневими іонами, але і невеликими кількостями іону фтора, які присутні в золі як домішки.

Різні дослідження встановили, що існує область значень рН, в якій стійкість силікагелю мінімальна.

Значний вплив на швидкість загустіння проявляє не тільки концентрація водневих іонів в золі, але і природа кислоти, що додається. Так, загустіння золю швидше всього відбувається в присутності азотної кислоти, повільніше – при додаванні сірчаної і ще повільніше – фосфорної кислоти. Прискорення загустіння спостерігається також при переході від сірчаної до соляної кислоти.

Питанню гелеутворення силікатної кислоти присвячено багато робіт, тим не менше механізм цього процессу повністю не пояснений. Найбільше поширення знайшла міцелярна або фібрилярна теорія, по якій силікагель утворюється в результаті послідовної хімічної конденсації низькомолекулярних силікатних кислот, що супроводжується виділенням води. Ланцюги конденсованих полісилікатних кислот, в свою чергу, сполучаються між собою утворюючи еластичну структуру, здатну, завдяки капілярним силам, утримувати велику кількість води або розведеного розчину силікату. За цією гіпотезою структурною основою всієї гелеподібної системи являються частинки полімеру, взаємно пов’язані між собою.

### 2.1.4 Промислові марки силікагелю

У світовій промисловій практиці поширені дві технологічні схеми виробництва силікагелю, що відрізняються умовами загустіння золю (рН середовища) і грануляції студня. За першою схемою загустіння золю відбувається в кислому середовищі у вигляді суцільної маси. Потім цю массу подрібнюють, відмивають від солей і сушать. Так здійснюється виробництво кускового силікагелю. За другою – отримують не довгоіснуючий золь при рН, близькому до нейтрального. При пропусканні його через шар оливи, гідрогель формується у вигляді сферичних частин, які піддають подальшій обробці в залежності від поставленої мети. Такі силікагелі називають кульковими.

Регулювання пористої структури кулькових силікагелей піддається тим же закономірностям, що і кускової.

Виготовляють два види силікагелей різної пористої структури - дрібнопористий і крупнопористий. Кожен вид в залежності від розміру зерен має три марки. Дрібнопористий – КСД (крупнопористий силікагель дрібнопористий), ШСД (шихта силікагель дрібнопористий) і ДСД (дрібнозернистий силікагель дрібнопористий). Крупнопористий – КСК (крупнозернистий силікагель крупнопористий), ШСК (шихта силікагель крупнопористий) і ДСК ( дрібнозернистий силікагель крупнопористий).

Крім цих марок силікагелей випускають кульковий дрібнопористий силікагель з ущільнюючою домішкою глинозему (до 10%). Такий силікагель менше розтріскується при контакті з водою.

Залежно від розміру кульок гранульовані силікагелі також поділяються на дві марки – дрібнопористі КСД і ШСД і крупнопористі – КСК і ШСК.

Випускаються силікагелі спеціального призначення – силікагель індикатор (СІ) і силікагель для побутових холодильників. Дрібнопористий силікагель насичений солями кобальту, може слугувати індикатором вологості в закритому просторі. Для оцінки відносної вологості використовується шкала кольоровості. Остання може бути використана також для спостереження за ступенем насичення вологою офарбованого силікагелю під час роботи в якості осушувача. В табл. 2.1 наведені вимоги, що висуваються до технічних марок силікагелей.

Таблиця 2.1

Характеристика технічних силікагелей

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Характеристики силікагелю | | Марака силікагелю | | | | | |
| КСД | ШСД | ДСД | КСК | ШСК | ДСК |
| Розмір зерен, мм | | 2,8-7 | 1,5-8,5 | 0,25-2 | 2,8-7 | 1,5-3,5 | 0,25-2 |
| Граничний вміст зерен, %: | Більш дрібних, ніж нижня межа | 5 | 5 | 3 | 10 | 5 | 3,5 |
| Більш крупних, ніж верхня межа | 10 | 5 | 5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| Насипна маса в перерахунку на суху речовину, г/дм3,  не менше | | 670 | 670 | 670 | 400-500 | 400-500 | 400-500 |
| Вміст: двоокису силіцію в перерахунку на суху речовину, %, не менше | | 99,2 | 99,2 | 99,2 | 98 | 98 | 98 |
| Вміст соляної кислоти: | | сліди | сліди | сліди | - | - | - |
| Втрати при прокалюванні за 600 - 700°С, не більше, % | | 18 | 18 | 18 | 8 | 8 | 8 |

Поряд із промисловими марками силікагелей виготовляються також в напівпромисловому масштабі сім марок силікагелей різної пористої структури.

Дрібнопористі силікагелі (ДСД6П, ДСД6С), придатні для глибокого осушування реагентів. При осушуванні повітря з відносною вологістю 30 – 40% вони переважають над промисловим силікагелем ДСД на 30-40%. Силікагель ДСД-6 перевірений у процесах глибокого осушування вуглеводнів і забезпечує зневоднення газу до точки роси – (-67), (-70)°С. Являючись високоефективним осушувачим, він вигідно відрізняється від цеолітів великою механічною міцністю, відносно низькою температурою регенерації і меншою вартістю.

Середньопористі силікагелі (КСС-3, КСС-4) мають великий об'єм пор і порівняно високу питому поверхню. Завдяки цьому вони володіють більш високою, ніж промисловий силікагель КСК, вологоємністю і адсорбційною активністю за низьких відносних тисків. КСС-3 і КСС-4 можуть бути рекомендовані для глибокого осушування вуглеводневих газів в якості адсорбентів першого ступеня, консервування обладнання, що зберігається в середовищі з відносною вологістю вище 50%, регенерації моторних олив, розділення вуглеводнів, як носії каталізаторів.

Крупнопористі силікагелі (КСК-2, КСК-2,5) призначені в основному для осушування реагентів з відносно високою вологістю. Вони володіють на 40-50% більшою вологістю, ніж промисловий силікагель КСК. Наряду з підвищеною вологоємністю ці силікагелі мають також більшу питому поверхню, ніж промислові.

Крупнопористі силікагелі виготовляють хімічно більш чистими, вони містять менше окисів заліза і алюмінію, а також оксидів лужноземельних і лужних металів. Чистота силікагелів має важливе значення для застосування їх в багатьох процессах, зокрема, як носіїв каталізаторів і при осушуванні продуктів, що містять ненасичені вуглеводні.

Силікагель КСД-5 має високу питому поверхню і значний об'єм пор, тому може бути рекомендований в якості носія деяких каталізаторів.

В напівпромислових умовах виготовляється макропористий силікагель з малою питомою поверхнею типу силохрому. Такий силікагель можна використовувати як адсорбент і носій нерухомих фаз в газовій хроматограмі, в каталізі, при адсорбції високомолекулярних сполук і полімерів з розчинів.

В табл.2.2 наведена структурна характеристика марок силікагелей, що виготовляються в напівпромислових умовах .

Таблиця 2.2

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показники | Марка силікагелю | | | | | | |
| КСК-2 | КСК-2,5 | КСС-3 | КСС-4 | КСД-5 | КСД-6П | КСД-6С |
| Питома поверхня, м2/г | 333 | 376 | 522 | 650 | 715 | 527 | 624 |
| Об'єм пор, см3/г | 1,19 | 0,97 | 0,92 | 0,76 | 0,57 | 0,29 | 0,36 |
| Середній радіус пор, А° | 70 | 51,6 | 35,4 | 23,4 | 16,1 | 11,2 | 11,6 |
| Пористість, % | 72,7 | 67,4 | 67,4 | 62,8 | 56,4 | 40,0 | 44,1 |

Технічна характеристика напівпромислових зразків силікагелей

### 2.1.5 Класифікація силікагелей за їх структурними типами

В залежності від пористості і розподілення пор за їх розмірами властивості адсорбентів значно відрізняються. У зв'язку з цим важливого значення набуває класифікація адсорбентів за їх структурними типами. Така класифікація пояснює адсорбційні властивості сорбентів по відношенню до самих різних речивин на основі змін адсорбції лише декількох речовин і дозволить охарактеризувати області практичного застосування даного адсорбенту.

Спроба класифікувати адсорбенти булла зроблена ще у 1939 році Келінг, яка запропонувала всі адсорбенти розділити на чотири групи:

1. Тонкопористі з радіусом пор <0,1ммк. Ізотерми адсорбції всіх речовин на таких адсорбентах не мають гістерезису внаслідок відсутності капілярної конденсації.
2. Адсорбент з порами, радіус яких лежить в межах 0,8 – 1,0ммк. Гістерезис на ізотермах виявляється тільки при адсорбції речовин з малими розмірами молекул.
3. Крупнопористі адсорбент з радіусом пор 6 – 13ммк. Ізотерми показують гістерезис для парів всіх речовин.
4. Адсорбент з радіусом пор >40ммк. В цьому випадку капілярна конденсація наступає в межах тиску насичення і часто прослідкувати за гістерезисною петлею неможливо.

Класифікація адсорбентів за Келінг, в основу якої покладено значення середніх розмірів пор, на даний час задовольнити потреби науки не може, але все ж вона зіграла важливу роль при подальшій розробці класифікації адсорбентів за їх структурними типами.

Дубілін, Завєріна і Радушкевич (25 у кН) класифікували адсорбенти на основі дослідження структури мікропор. Вони виділили два граничних структурних типи адсорбентів. До першого відносяться адсорбент из дрібними порами, в яких адсорбційний потенціал підвищений; адсорбція на таких адсорбентах описується рівнянням:

(2.3)

Другий структурний тип складають крупнодисперсні адсорбенти. В порах цих адсорбентів накривання адсорбційного потенціалу протилежних стінок пор практично не спостерігається. Ізотерма адсорбції характеризується рівнянням:

(2.4)

Таким чином, для адсорбентів першого структурного типу характерна лінійна залежність в координатах *lg a – (lgPs/P)2*, а для другого *lg a – (lgPs/P).* Інші сорбенти займають проміжне положення між вказаними двома граничними типами. Така класифікація заснована на чисто адсорбційних процесах.

Більш загальна класифікація сорбентів за їх структурними типами, враховуючи не тільки адсорбцію, а й капілярну конденсацію, була надана Кисельовим. Вона являється єдиною для всіх пористих адсорбентів, оскільки адсорбційні властивості як гідрофільних, так і гідрофобних адсорбентів в значній мірі визначаються їх структурою.

Кисельов запропонував розділити адсорбенти на чотири основні структурні типи: непористі, крупно- і одноріднопористі, тонко- і одноріднопористі, змішані.

Непористі адсорбенти характеризуються S-подібною формою ізотерми без гістерезисної петлі і товщиною адсорбційного шару, що не перевищує двох – п’яти молекул до відносного тиску парів, рівного 0,9. Поверхня такого адсорбенту S дорівнює поверхні адсорбційної плівки S` поблизу P/Ps=1.

Адсорбційні властивості крупно- і одноріднопористих адсорбентів схожі на властивості непористих речовин.

За адсорбційним процесом на зразках з такою структурою настає різко виражена капілярна конденсація парів, про що свідчить наявність на ізотермі капілярно-конденсаційного гістерезису. Поверхня їх скелету і адсорбційної плівки співпадають (S= S`).

Особливістю третього структурного типу адсорбентів являється однорідність розмірів дрібних пор. За низьких відносних тисків вони щільно заповнюються, а капілярна конденсація в них спостерігаються лише при адсорбції полярних речовин з малим розміром молекул (метилового спирту, води). При поглинанні органічних неполярних речовин гістерезису нема, поверхня скелету набагато більша поверхні адсорбційної плівки.

Адсорбенти зі змішаною структурою віднесені Кисельовим до четвертого типу. В них, наряду з дрібними порами, існують у великій кількості неперехідні і навіть макропори. Для них не спостерігається рівність S і S`.[19]

### 2.1.6 Плазмохімічна модифікація адсорбентів з метою підвищення їх адсорбуючої здатності

В останні роки широко досліджуються адсорбенти, модифіковані різними методами. Серед багатьох підходів до функціоналізації поверхні адсорбенту особливу увагу привертає метод плазмохімічної модифікації. Він є унікальним з точки зору зміни властивостей і структури поверхні модифікованих в плазмі сорбентів, а також уявлень про механізм цього процесу.

Плазма являє собою частково або повністю іонізований газ, в якому щільності позитивних і негативних зарядів практично однакові. У лабораторних умовах плазма може утворюватись в електричному розряді в газі, в процесах горіння і вибуху. Термін "плазма" вперше був пояснений у фізиці американськими вченими Л. Тонксом і І. Ленгмюром.

Речовина, що розігріта до температури в сотні тисяч градусів, вже не може складатися із звичайних нейтральних атомів. При таких високих температурах атоми зіткаються один з одним з такою силою, що не можуть зберегти своєї цілісності. При ударі атоми поділяються на більш дрібні складові − атомні ядра й електрони з позитивним та негативним зарядом відповідно. Суміш цих частинок, так звана плазма являє собою своєрідний стан речовини, яка дуже сильно відрізняється від інших за своїми властивостями. Під плазмою у фізиці розуміють газ, що складається з електрично заряджених і нейтральних частинок, в якому сумарний електричний заряд дорівнює нулю, тобто, виконана умова квазінейтральності. Середні кінетичні енергії різних типів частинок, що складають плазму, можуть бути різними. Тому в загальному випадку плазму характеризують не одним значенням температури, а кількома − розрізняють електронну температуру Те, іонну температуру Тi і температуру нейтральних атомів Та. Плазму з іонною температурою Тi<105 К називають низькотемпературною, а з Ті>106 К − високотемпературною. Низькотемпературна плазма знаходить застосування в газорозрядних джерелах світла, газових лазерах.

Активними компонентами низькотемпературної плазми, здатними ініціювати хімічні реакції в поверхневих шарах адсорбенту, є вільні електрони, вільні атоми й радикали порушені частинки, УФ (переважно ВУФ) випромінювання. Концентрація заряджених частинок в плазмі тліючого розряду, найбільш типовою системі НТП, лежить в межах 108 − 1011 см-3. Різниця в рухливості електронів і позитивних іонів призводить до утворення негативного потенціалу на ізольованій поверхні, що контактує з плазмою, по відношенню до плазми. Величина потенціалу близька до значення кТе. У результаті цього електрони втрачають частину своєї кінетичної енергії на подолання гальмуючого потенціалу, а позитивні іони, навпаки, збільшують свою первісну енергію при досягненні поверхні.

Електрони, які бомбардують поверхню з енергією, що перевищує енергію хімічних зв'язків, можуть ініціювати реакції, аналогічні радіаційно-хімічного. Особливості реакцій при ударі важких іонів, на відміну від електронного удару, пов'язані з можливістю передачі атомам або фрагментами молекул помітного імпульсу і з високою густиною питомих енергетичних втрат.

Суттєва частка енергії, що поглинається в плазмі, може перетворюватися за допомогою ланцюжка плазмохімічних реакції в УФ-випромінювання. УФ- випромінювання може ініціювати в твердому тілі певні фотохімічні реакції, специфіка яких визначається структурою молекули, енергією світлового кванта і перетином поглинання. Інтенсивність випромінювання плазми в області найбільш високоенергетичного вакуумного ультрафіолету (діапазон 110 − 180 нм) може досягати 1013 − 1014 квант/см2с. Ця величина суттєво залежить від потужності та обсягу плазми, тиску і роду газу а також від концентрації домішок у плазмі. Так наприклад, 3-ох разове зростання потужності розряду в кисневій плазмі в певних умовах викликає майже 100-кратне зростання інтенсивності характеристичного піку кисню 130,5 нм, а наявність всього лише 0,7 % H2O в радіочастотному розряді в суміші Ar/O2/H2O (50/100/1) призводить до появи в спектрі випромінювання лінії H2 на довжині хвилі 121,5 нм, з інтенсивністю більше ніж у 4 рази перевищує інтенсивність основного аргонового піка (EM Liston, 1991).

ВА і ВР, які генеруються у НТП, при бомбардуванні поверхні можуть викликати різні реакції в поверхневому шарі, що визначаються хімічною структурою речовини. Концентрація ВА і ВР в зоні розряду може змінюватися в межах від 2 до 80 % залежно від умов розряду

Співвідношення хімічно активних компонент плазми істотно залежить від типу використовуваного розряду. Одним з найбільш широко застосовуваних для модифікування полімерів розрядів є коронний. У коронному розряді переважне дію надає УФ-випромінювання. Крім того, з поверхнею полімеру реагують порушені нейтральні частинки і дрейфують у полі позитивні іони. У коронному розряді не виконується умова квазінейтральності і тому, формально кажучи, до нього не може бути застосований термін "плазма". Плазма, тобто газовий розряд, у якому виконується умова квазінейтральності, може бути реалізована з використанням генераторів різного типу.

На даному етапі сучасного розвитку вже накопичений великий об’єм експериментальних даних, що характеризують зміну властивостей і структури поверхні модифікованих в плазмі адсорбентів. Проте, механізм цього процесу ще досконало не вивчений і уявлення про це існують лише в найзагальнішому вигляді і є феноменологічними. Цю обставину пов’язують із складністю низькотемпературної плазми і адсорбційних матеріалів.

Активними компонентами процесу модифікації адсорбційних матеріалів для низькотемпературної плазми можуть бути електрони, іони, збуджені атоми і молекули. Значення енергій часток свідчать про поверхневий характер їх дії, глибина поглинання якого істотно залежить від структури адсорбенту.

Під впливом такої різноманітності активних часток на поверхні адсорбентів може відбуватись багато процесів: отруєння, окислення і окислювальне отруєння, деструкція і сполучення, розрив зв’язків з утворенням полярних груп, утворення полярних груп при взаємодії з газовою фазою плазми, приєднання в плазмі до поверхні тонких плівок різної хімічної природи, що модифікується, які практично не можна розділити на послідовні стадії. Плазмохімічноа модифікація являється багатоканальним процесом, і як правило, вказані вище стадії співіснують одночасно з єдиним результатом – зміною структури і поверхневих властивостей абсорбенту.

Процес плазмохімічної модифікації адсорбентів здійснюють з використанням низькотемпературної плазми, тобто за температури робочого газу приблизно 300К. Використовують низькочастотні розряди (частота від 50 Гц), високочастотні розряди (13 МГц), НВЧ-розряди (зазвичай 2,45 ГГц) і розряд постійного струму.

Нерівноважна плазма тліючого розряду зниженого тиску характеризується наступними параметрами:

* Температура молекул Тм~300К;
* Температура електронів Те>>Тм і Те = 1-10еВ;
* Температура іонів Ті=300 – 1000К.

Активними у процесі модифікації компонентами плазми зазвичай можуть бути електрони, іони, збіджені атоми імолекули, а також вакуумне ультрафіолетове (ВУФ) випромінювання.

За наведеними вище значеннями енергій активних частинок бачимо, що вони впливають тільки на поверхню і тонкий поверхневий шар адсорбенту. Винятком є тільки ВУФ-випромінюванняплазми, глибина проникнення якого можна визначити особливостями його поглинання в залежності від структури модифікованого адсорбційного матеріалу.

При модифікації в плазмі є можливим перебіг ряду фізико-хімічних процесів, природа яких залежить від складу газового розряду та від структури оброблюваного матеріалу.

1. Травлення поверхі призводить до зменшення маси адсорбенту і утворення легких продуктів деструкції;

2. Окислення поверхневого шару оброблює мого зразка в плазмі повітря і кисню, що спостерігається для дуже широкого кола матеріалів; воно призводить до гідрофілізації за рахунок утворення полярних кисневмісних груп, що суттєво змінюють енергетичні властивості поверхні.

3. Зшивання поверхневого шару для ряду полімерних матеріалів, або ж активація властивостей поверхневого шару для адсорбентів, що спричиняється розрядом у атмосфері інертних газів і повітря.

Важливо відмітити, що перераховані вище фізико-хімічні процеси при плазмохімічній модифікації можуть спостерігатися одночасно і в різних комбінаціях.

Під час травлення адсорбентів в плазмі відбувається руйнування поверхневого шару і видалення газоподібних продуктів, які при цьому відбуваються. Травленню піддається, як правило, тільки поверхневий шар адсорбенту, який зазвичай є більш дефектним, ніж його основна маса. На швидкість травлення буде впливати як вид газу, в атмосфері якого воно проводиться, так і структура і властивості адсорбенту.

Вплив низькотемпературної плазми на поверхню адсорбенту дозволяє змінювати, в основному, його контактні властивості, зокрема активність по відношенню до інших сполук (наприклад, сірковмісних). Склад і властивості модифікованого в плазмі зразка залежить як від властивостей плазми, так і від природи плазмо утворюючого газу. Якщо в якості робочого газу плазми використовують кисень або повітря, то на поверхні утворюються кисневмісні полярні групи (карбонільні, спиртні та ін.). У випадку застосування аміаку або є його сумішей з воднем на поверхні утворюються азотовмісні групи (амідо-, аміно- та ін.).

На поверхні адсорбційних матеріалів можна одержати плівки різної хімічної природи і складу: гідрофільні, гідрофобні або такі, що містять атоми металів. Такого результату можна досягти використанням методу полімеризації в плазмі різних органічних і елементорганічних сполук. Це дозволяє з досить широких межах змінювати поверхневі властивості адсорбційних матеріалів.

В літературі відомі данні про осадження нанорозмірного мідного покриття на поверхню адсорбенту(цеоліту), який проводили в удосконаленій плазмохімічній установці з використанням ВЧ-розряду змінного струму з частотою 27,12МГц. Ця установка складалася з вакуумованої скляної камери, натікача для введення плазмо утворюючого газу, ВЧ-генератора, вакуумметра, вакуумного насосу потужність 500 л/хв. Зразки адсорбенту(цеоліту) розміщувалися в камері в область дії плазми. Далі проводили вакуумування камери до тиску 13,32 Па, який вимірювали вакуумметром. З допомогою кварцового натікача в камеру впускали плазмо утворюючий газ і активували ВЧ генератор. Дії плазми піддавали поверхню адсорбенту(цеоліту).[20]

Параметри розряду (тиск в камері, температура) варіювали. Осадження здійснювали протягом 30-180 сек. Перед нанесенням нанорозмірного мідного покриття на поверхню адсорбенту (цеоліту) зразки піддавалися попередній обробці - іонному очищенню при прискорюючій напрузі на аноді джерела Uуск.=2кВ, струмі в котушці соленоїда Iс=2А, струмі розряду Iразр.=200 мА і часу обробки 90 сек. В якості робочого газу використали суміш азоту і кисню ( 5: 1).

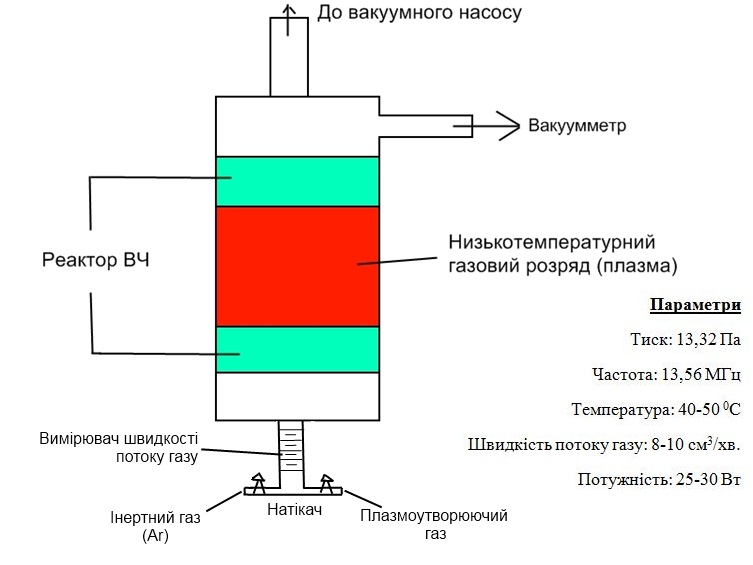
****

Рис.2.2. Установка для плазмохімічного модифікування адсорбентів.

В якості адсорбентів було вибрано чотири вида силікагелю: чистий силікагель; нанесена на поверхню силікагелю аміачна (NH) група; нанесена на поверхню силікагелю хлоридна (Cl) група. Як модифікатори використовували хлоридну кислоту (HCl) та аміак (NH3).

За допомогою ПЕМ встановлено, що середній розмір частинок, отриманих в низькотемпературному газовому розряді і стабілізованих на поверхні адсорбенту, становить 10.0 ± 2.5 нм.

## 2.2 Характеристика оливи

Характеристика відпрацьованої моторної оливи, що використовувалось у даній роботі представлена у табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Загальна характеристика відпрацьованої моторної оливи МС-20

|  |  |
| --- | --- |
| Температура спалаху у відкритому тиглі, °C | 230 |
| Кислотне число, мг KOH/г | 0,04 |
| Вміст сірки, мг/кг | 911,58 |

**2.3 Методи дослідження**

2.3.1 Метод визначення температури спалаху у відкритому тиглі

Температуру спалаху у відкритому тиглі визначають за ГОСТ 4333‑2014.

Заповнюють випробувальний тигель пробою до заданого рівня. Спочатку пробу нагрівають швидко, а потім продовжують повільне нагрівання з постійною швидкістю в міру наближення до температури спалаху. Через задані температурні інтервали підводять джерело запалювання до випробувального тиглю. За температуру спалаху приймають найменшу температуру, при якій при піднесенні джерела запалювання відбувається займання парів над поверхнею рідини. Для визначення температури спалаху продовжують випробування, поки застосування джерела запалювання не викличе запалення парів над зразком і горіння протягом не менше 5 секунд. Температуру спалаху і температуру займання, які вимірюють при барометричному тиску навколишнього середовища, коригують на стандартний атмосферний тиск, використовуючи рівняння.

Заповнюють тигель при температурі навколишнього середовища або підвищеній температурі таким чином, щоб верх меніска точно збігався з міткою на тиглі. При заповненні тигля вище мітки надлишок нафтопродукту видаляють піпеткою або відповідним пристосуванням.

Запалюють випробувальне полум’я і регулюють його таким чином, щоб діаметр полум’я був 3,2-4,8 мм. Полум’я порівнюють з кулькою-шаблоном.

На початку випробування зразок нагрівають зі швидкістю 14 °С/хв-17 °С/хв. Коли зразок досягає температури приблизно на 56 °С нижче передбачуваної температури спалаху, швидкість нагріву зменшують так, щоб вона при досягненні температури, яка на (23±5) °С нижче передбачуваної температури спалаху, становила 5 °С/хв – 6 °С/хв. При проведенні випробування вживають необхідних заходів для запобігання руху повітря близько тигля.

Починаючи з температури не менше ніж на (23±5) °С нижче передбачуваної температури спалаху кожен раз при підвищенні температури зразка на 2 °С застосовують запальний пристрій. Плавним, безперервним рухом протягом приблизно 1 с проводять полум’ям по прямій лінії або дузі радіусом не менше 150 мм водному напрямку через центр тигля перпендикулярно діаметру, який проходить через термометр. Центр полум’я повинен переміщатися в горизонтальній площині на відстані не більше 2 мм вище верхнього краю. При подальшому застосуванні джерела запалювання полум’я переміщують в зворотному напрямку.

За температуру спалаху приймають температуру, показану термометром, при якій застосування джерела запалювання викликає запалення парів зразка і поширення полум’я по поверхні рідини. За справжній спалах не слід приймати блакитний вінець навколо полум’я запального пристрою.[21]

Обладнання, на якому проводиться визначення температури спалаху олив у відкритому тиглі, зображено на Рис. 2.3.

Рис. 2.3 Прилад для визначення температури спалаху у відкритому тиглі

### 2.3.2 Метод визначення вмісту сірки

Метод визначення вмісту сірки проводиться за ЕN ISO 20846:2004.

Сутність методу полягає у подачі зразка безпосередньо в камеру детектора УФ-флуоресценції, після чого він надходить в трубку для спалювання, де при температурі від 1000 °С до 1100 °С в атмосфері, багатою киснем, сірка, присутня в зразку, окислюється до двоокису сірки. Воду, що утворюється під час спалювання зразка, видаляють, а отримані гази згоряння піддають дії УФ-світла. Двоокис сірки, присутній в газах, абсорбує енергію УФ-світла і перетворюється в збуджений двоокис. Сигнал флуоресценції, що випромінюється збудженим двоокисом сірки, у міру того, як він повертається в стабільний стан, який реєструється трубкою фотопідсилювача, відповідає вмісту сірки в зразку.

Відповідно до інструкцій виробника встановлюють необхідну температуру печі. Для печі з однієї температурної зоною, щоб забезпечити піроліз і окислення всієї сірки, необхідна температура 1100 °С; для печі з подвійною температурною зоною для піролізу встановлюють температуру 750 °С і для окислення - від 1000 °С до 1100 °С.

Готують калібрувальний стандарт з концентрацією сірки, близькою до концентрації сірки в аналізованому зразку (не більше ± 50%), виконуючи розведення вихідного розчину. Калібрувальний стандарт з концентрацією сірки більше 50% від концентрації сірки зразка можна використовувати, якщо попередньо була перевірена лінійність апаратури.

За необхідності концентрацію сірки в калібрувальному стандарті слід коригувати за змістом сірки обраного розчинника.

Калібрувальний стандарт аналізують мінімально три рази, використовуючи відповідну порцію зразка, яка зазначена виробником апаратури.

Розраховують калібрувальний коефіцієнт K, що дорівнює відношенню числу одиночних імпульсів до кількості сірки в нанограммах, за формулами:

 (2.5)

або

 (2.6)

де Ac - інтегрований відгук детектора для калібрувального стандарту, виражений числом одиночних імпульсів.

Розраховують середнє значення калібрувального коефіцієнта і перевіряють, щоб стандартне відхилення знаходилося в межах прийнятого допуску. Коли відома концентрація сірки в калібрувальних стандартах в міліграмах на кілограм і виконане вприскування зразка, необхідне коригування розбіжності між стандартами.

Перевіряють достовірність калібрування, використовуючи зразки для контролю якості результатів випробування з відомою концентрацією сірки.

Результати порівнюють з відомими значеннями і пов'язаними з ними невизначеностями.

Регулюють чутливість приладу і стабільність базової лінії і виконують холостий досвід по інструкції виробника.

Визначають густину проби палива. Оцінюють концентрацію сірки в пробі, готують випробуваний зразок, вибирають калібровану криву необхідного діапазону концентрацій сірки. Якщо передбачувана концентрація сірки вище концентрації калібрувальних стандартів, готують розчин, розбавлений підібраним розчинником за обсягом або по масі. Коли концентрація сірки в зразку більше 500 мг/кг, то його розбавляють до більш відповідного рівня концентрації сірки.

Аналізують зразок відповідного розміру, як зазначено виробником. Після проведення аналізу перевіряють повноту окислення випробуваного зразка, обстежуючи трубку для спалювання і інші компоненти апаратури, по яким проходить потік газів. При виявленні відкладів випробування повторюють.

Розраховують концентрацію сірки  в пробі, мг/кг, за формулою:

 (2.7)

де А - інтегрований відгук детектора для випробуваного зразка, виражений в числі одиночних імпульсів;

m - маса вприснутого випробуваного зразка, мг, безпосередньо виміряна або розрахована з виміряного вприснутого обсягу і густини по формулі

 (2.8)

V - обсяг вприснутого випробуваного зразка, вираженого в мікролітрах (10-3 см3);

р – густина випробуваного зразка при температурі випробування;

Fg - коефіцієнт гравіметричного розведення, маса випробуваного зразка/маса випробуваного зразка і розчинника, г/г.

Якщо проводиться розведення при низькому вмісті сірки, то в розрахунку повинна бути враховане коригування концентрації сірки в розчиннику.[22]

Розраховують середню концентрацію сірки зразка за трьома визначеннями.

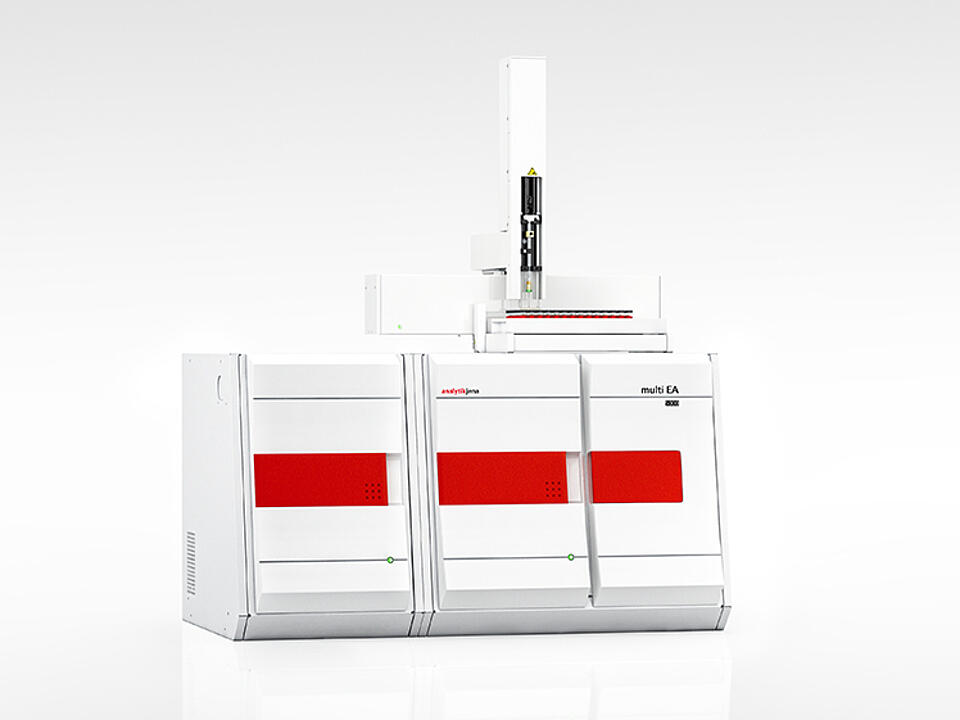
****Обладнання на якому відбувається вимірювання вмісту сірки зображено на Рис. 2.4.

Рис. 2.4 Обладнання для визначення вмісту сірки

### 2.3.3 Метод визначення кислотного числа

Для випробування світлих нафтопродуктів відбирають від 50 до 100 см3 проби. Масу проби для випробування масел визначають згідно табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Маса зразка в залежності від ймовірного кислотного числа

|  |  |
| --- | --- |
| Кислотне число, мг KOH/г | Маса зразка, г |
| до 0,2 | 20±2 |
| від 0,2 до 0,5 | 10±2 |
| від 0,5 до 1,0 | 5,0±0,5 |
| більше 1,0 | 2,0±0,5 |

В конічну колбу зі зразком поміщають не менше 40 см3 лужного голубого 6Б до повного розчинення зразка. Далі вміст колби титрують при легкому збовтуванні спиртовим розчином гідроокису калію до зміни голубого забарвлення на червоний або голубого відтінку на червоний.

Паралельно проводять контрольний дослід без зразка, використовуючи ту ж кількість лужного голубого 6Б.

У разі поганого розчинення зразка вміст колби кип’ятять зі зворотнім холодильником протягом 5 хвилин при постійному перемішуванні.

Кислотне число (K) зразка в мг КОН/г при використанні в якості індикатору лужного голубого визначають по формулі:

(2.9)

де V1 – об’єм 0,05 моль/дм3 спиртового розчину гідроокису калію, витраченого на титрування, см3;

V2 – об’єм 0,05 моль/дм3 спиртового розчину гідроокису калію, витраченого на контрольний дослід, см3;

Т – титр 0,05 моль/дм3 спиртового розчину гідроокису калію, мг/см3;

m – маса проби, г.[23]

Обладнання, на якому виконується визначення кислотного числа оливи, зображено на Рис. 2.5.

Рис. 2.5 Обладнання для визначення кислотного числа оливи

**2.4 Висновки до розділу**

1. Проаналізований адсорбент, його структура, поверхня, залежність властивостей від розміру пор, а також саме силікагель та його модифікації.
2. Наведені основні характеристики відпрацьованого моторного масла МС – 20, як основного об’єкту випробування, що очищали з метою відновлення експлуатаційних властивостей.
3. Обрані та наведені методики аналізу, за якими відбувався контроль та порівняння якостей оливи протягом експеременту.

**РОЗДІЛ 3.**

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

## 3.1 Методика експерименту

Об'єктом дослідження в моїй роботі являлися зразки силікагелю. Модифікація поверхні адсорбенту проводилася за розробленим методом у високочастотному безелектродному плазмовому розряді на частоті 13,70 МГ у тоці газ аміачної та хлоридної груп.

ВЧ - генератор

Подача газу мономеру

Вакуометр

До вакуумного насосу

Сорбент

Рис.3.1 Установка низькотемпературного газового розряду

Експериментально були визначені оптимальні умови модифікування в низькотемпературному газовому розряді:

− потужність розряду, Вт – 17 – 21;

− тиск в реакторі, Па – 14,7– 20, 4;

− швидкість потоку газу, см3/хв – 3 – 7.

Для проведення експерименту використовують 3 види силікагелю:

1. чистий силікагель;

2. силікагель, модифікований низькотемпературною газовою плазмою у середовищі аміачної групи;

3. силікагель, модифікований низькотемпературною газовою плазмою у середовищі хлоридної групи.

В 3 колби заливають по 100 см3 попередньо проаналізованої відпрацьованої оливи. Далі додають розчинник (ізооктан х. ч.) у співвідношенні 1:1 (100 см3). Цей етап потрібен для якіснішого протікання реакції адсорбції.

В кожну колбу послідовно поміщають по 20 г. адсорбенту: 1 – немодифікований силікагель; 2 – силікагель з амічною групою, нанесеною на поверхню; 3 силікагель з хлоридною групою нанесеною на поверхню, закривають корком та періодично помішують на протязі 7 днів. Оливу з сорбентом дають одну добу відстоятися. На наступному етапі відбувається вилучення ізооктану з досліджуваних зразків, використовуючи його властивості, а саме температуру кипіння 99 – 100 °С. Після перегонки оливу аналізують за наступними показниками: вміст сірки, кислотне число, температура спалаху у відкритому тиглі.

**3.2. Обробка експериментальних даних**

Будучи інертним хімічним продуктом, силікагель може використовуватися для адсорбції різноманітних речовин. Завдяки своїм гідрофільним властивостям силікагель являється цінним сорбентом для всіх випадків сорбції водяних парів.

У даній роботі мною були випробувані адсорбційні властивості силікагелю у чистому вигляді, та його модифіковані види у плазмі з різними середовищами (у середовищі хлору та аміачої групи).

Модифікація силікагелю полягає у витримуванні його в умовах низькотемпературної плазми протягом 30 хвилин. У першому випадку було створене середовище хлору, за допомогою 15% хлоридної кислоти, у другому - амічної групи, за допомогою аміаку.

З метою визначення якіснішого ступеня очищення відпрацьованої моторної оливи за допомогою силікагелю, зразки попередньо проаналізованої відпрацьованої моторної оливи були очищенні за допомогою трьох різних зразків силікагелю. Були проаналізовані наступні типи силікагелю:

- вихідний, немодифікований силікагель, який використовувався як контрольний зразок для оцінки якості очищення в порівнянні з іншими модифікованими видами;

- силікагель, модифікований в низькотемпературній газовій плазмі, аміачною групою;

- силікагель, модифікований в низькотемпературній газовій плазмі, хлоридною групою;

Визначення якіснішого ступеня очищення відпрацьованої моторної оливи, за допомогою силікагелю, дізнавалися за трьома показникамми.

В табл. 3.1.наведені результати проведених експериментів.

Таблиця 3.1.

Експериментальні дані отримані під час проведення випробувань

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Сорбент  Показники якості | Відпрацьова-на моторна олива | Необроб-лений силікагель | Силікагель, модифікова-ний в низькотемпе-ратурній газовій плазмі, аміачною групою | Силікагель, модифікований в низькотемператур-ній плазмі, хлоридною групою |
| Вміст сірки, мг/кг. | 918,58 | 640,65 | 594,58 | 621,70 |
| Кислотне число, мг KOH/г | 0,43 | 0,11 | 0,05 | 0,08 |
| Температура спалаху у відкритому тиглі, °С | 230 | 240 | 245 | 240 |

Як видно з табл.3.1 очищення ВМО за допомогою силікагелю та його модифікацій поліпшує властивості оливи, тому застосування цього сорбенту для регенерації ВМО є доцільним та рентабельним.

Проаналізувавши екпериментальні дані, можна зробити висновок, що навіть чистий силікагель здатен регенерувати ВМО, але найкраще регенерував показники якості оливи силікагель, що був модифікований за допомогою низькотемпературної плазми у середовищі аміачної групи.

В табл. 3.2. наведені данні про покращення показників відпрацьованих олив після адсорбційного очищення за допомогою не модифікованого та модифікованого силікагелю.

Таблиця 3.2.

Результати очищення відпрацьованої оливи за допомогою силікагелю.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Коефіцієнт, зменшення кислотності по відношенню до вихідної оливи | Коефіцієнт, зменшення вмісту сірки по відношенню до вихідної оливи | Коефіцієнт, змільшення температури спалаху по відношенню до вихідної оливи |
| Вихідна олива  (показник для відпрацьованої оливи) | 0,43 | 918,58 | 230 |
| №1 (для не модифікованого силікагелю) | Зменшився ~ у 3,9 раз | Зменшився ~ у 1,4 раз | Збільшилася  на 10°С |
| №2 (силікагель модифікований аміачною групою) | Зменшився ~ у 8,6 рази | Зменшився ~ у 1,54 раз | Збільшилася  на 15°С |
| №3 (силікагель модифікований хлоридною групою | Зменшився ~ у 5,3разів | Зменшився ~ у 1,47 раз | Збільшилася  на 10°С |

## 3.3. Висновки до розділу

На основі вищерозглянутого можна зробити висновок, що використання модифікованого силікагелю є перспективним методом очищення відпрацьованох оливи. Модифікація в низькотемпературній плазмі при використанні різних модифікуючих середовищ дасть можливість створити різні модифікації силікагелю з його досить активною адсорбуючою здатністю.

1) отримана модифікована сполука відрізняється простотою обробки (модифікація в низькотемпературній плазмі), дешевизною сировини, відсутністю дорогих добавок при проведенні процесу і володіє хорошими адсорбційними властивостями.

2) Проведені дослідження показали, що:

- при модифікуванні силікагелю відбувається активація поверхні зразків, що залежить від середовища в якому проводився даний процес;

- найкращий вплив на властивості силікагелю чинить модифікація аміачною группою в низькотемпературній газовій плазмі, а саме: зменшення вмісту сірки в оливі відбувається приблизно в 1,54 рази; зменшнння кислотості в 8,6 разів;

- в якості альтернативи, що не вимагає високих економічних затрат на проведення модифікування можна використовувати як середовище для низькотемпературної плазми – хлористоводневу кислоту, яка однак є менш ефективним модифікатором: за проведеними дослідженнями зменшення вмісту сірки в оливі відбувається приблизно в 1,5 рази; зменшнння кислотості в 5,3.

Відкривається можливість дослідження нових речовин, що використовуються при створенні середовища у даному процесі модифікації, та нових модифікаторів поверхні силікагелю.

# РОЗДІЛ 4.

# ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

Кожне підприємство, а особливо ті, які працюють зі шкідливими речовинами повинні забезпечити безпечні умови праці для своїх співробітників.

Норми безпечного робочого місця прописані Законом України «Про охорону праці». Також роботодавці повинні забезпечити, а працівники чітко дотримуватися інструкції з техніки безпеки в роботі.

*Аналіз умов праці*

Робоче місце — це зона трудової діяльності робітника, або групи робітників, оснащена всім необхідним для успішного здійснення роботи. Водночас це первинна ланка виробничої структури підприємства, яка може функціонувати відносно самостійно.

Організація робочого місця — це система заходів щодо його планування, оснащення засобами і предметами праці, розміщення в певному порядку, обслуговування й атестації.

Планування робочого місця передбачає раціональне розміщення у просторі матеріальних елементів виробництва, зокрема устаткування, технологічного та організаційного оснащення, а також робітника. Робоче місце має робочу, основну і допоміжну зони. В основній зоні, яка обмежена досяжністю рук людини в горизонтальній і вертикальній площинах, розміщуються засоби праці, що постійно використовуються в роботі. У допоміжній зоні розміщуються предмети, котрі застосовуються рідко.

Велике значення має раціональне технологічне й організаційне оснащення робочих місць, що передбачає забезпечення їх основним технологічним устаткуванням, технологічним і організаційним оснащенням (інструментом, пристроями, допоміжними матеріалами, запасними частинами та устаткуванням для їх зберігання і розміщення, а також засобами сигналізації, освітлювальною апаратурою, робочими меблями, тарою тощо).

Роботи даного дипломного проекту проводились в лабораторії Національного авіаційного універститету, що представляє собою кімнату розміром 30 м2 (довжина становить 6 м, ширина – 5 м). Висота хімічної лабораторії становить 3 м, отже об’єм приміщення – 90 м3, кількість робочих місць складає два. Відповідно до норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше 4,5 м2, а об’єм – не менше 15 м3, фактично ж площа, відведена для одного працівника в цій лабораторії складає 12 м2 та 36 м3. Згідно норм, значення площі та об’єму, що приходяться на одного працівника становлять 7,5 м2 та 24 м3 відповідно, отже можна зробити висновки, що робоче приміщення відповідає вимогам.[24]

*Мікроклімат виробничого приміщення*

Мікрокліматичні умови на робочому місці, у виробничих приміщеннях – найважливіший санітарно-гігієнічний фактор, від якого залежить стан здоров’я та працездатність людини. Мікрокліматичні умови поділяють на оптимальні та допустимі.

Мікрокліматичні умови виробничого середовища залежать від таких факторів: особливостей технологічного процесу, видів обладнання, клімату, сезону або періоду року, числа працівників, опалення та вентиляції, розмірів і стану виробничого приміщення (теплоізоляція та ін.) та інших.Параметри мікроклімату:

1) температура повітря Т, °С;

2) відносна вологість Y, %;

3) швидкість руху повітря V, м/с.

Нормування параметрів мікроклімату здійснюється згідно ДСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99.

Встановлені оптимальні та допустимі параметри мікроклімату.

Оптимальні умови – це поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину забезпечують зберігання нормального теплового стану організму, без активізації механізмів терморегуляції. Вони забезпечують відчуття теплового комфорту та створюють передумови для високого рівня працездатності.

Допустимі мікрокліматичні умови – поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину можуть викликати зміни теплового стану організму, що швидко минають і нормалізуються та супроводжуються напруженням механізмів терморегуляції в межах фізіологічної адаптації. При цьому не виникає ушкоджень або порушень стану здоров’я, однак можуть спостерігатися дискомфортні тепловідчуття, погіршення самопочуття та зниження працездатності.

Таблиця 4.1

Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт Іб

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Період року | Температура повітря, 0С | | Відносна вологість повітря, % | | Швидкість руху повітря, м/с | |
| Опти-мальна | Допус-тима | Опти-мальна | Допус-тима | Опти-мальна | Допус-тима |
| Холодний | 21-23 | 20-24 | 60-40 | Не більше 75 | 0,1 | не більше 0,1 |
| Теплий | 22-24 | 21-28 | 60-40 | 60 - при 27 0С | 0,1 | 0,3-0,1 |
| Існуючі умови на робочому місці | 21-22 | | 49 | | 0,1 | |

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

1) періоду року;

2) категорії важкості робіт по фізичному навантаженню;

3) виду робочого місця.

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. В табл. 4.1 наведені оптимальні, допустимі та існуючі умови праці.

*Шкідливі речовини в повітрі робочої зони*

За ступeнем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири клaси небезпеки:

1. надзвичайно небезпечні;
2. особливо небезпечні;
3. помірно небезпeчні;
4. малонебезпечні.

Під час виконання роботи використовувалися наступні шкідливі речовини: сірководень, хлориста кислота, аргон, аміак. Норми ГДК наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Речовини | Гранично допустимі концентрації в  мг/м3 | | |
| Максимальна  разова | Середньо-  добова | Клас  Небезпечності |
| 1. | Хлорна кислота | 5,0 | 3,0 | 4 |
| 2. | Аргон | 0,01 | 0,01 | 3 |
| 3. | Сірководень | 0,008 | - | 2 |
| 4. | Аміак | 20 |  | 4 |

*Освітлення*

Освітлення відіграє важливу роль у житті людини. Біля 90% інформації сприймається через зоровий канал, тому правильно виконане раціональне освітлення має важливе значення для виконання всіх видів робіт. Світло є не тільки важливою умовою роботи зорового аналізатора, але й біологічним фактором розвитку організму людини в цілому. Для людини день і ніч, світло і темрява визначають біологічний ритм - бадьорість та сон. Отже, недостатня освітленість або її надмірна кількість знижують рівень збудженості центральної нервової системи і, природна активність усіх життєвих процесів. Раціональне освітлення є важливим фактором загальної культури виробництва. Неможливо забезпечити чистоту та порядок у приміщені, в якому напівтемрява, світильники брудні або в занедбаному стані.[25]

Стан освітлення виробничих приміщень відіграє важливу роль і для попередження виробничого травматизму. Багато нещасних випадків на виробництві стається через погане освітлення. Втрати від цього становлять досить значні суми, а, головне, людина може загинути або стати інвалідом. Раціональне освітлення повинно відповідати таким умовам: бути достатнім (відповідним нормі); рівномірним; не утворювати тіней на робочій поверхні; не засліплювати працюючого; напрямок світлового потоку повинен відповідати зручному виконанню роботи. Це сприяє підтримці високого рівня працездатності, зберігає здоров'я людини та зменшує травматизм.

Хімічна лабораторія Національного авіаційного університету в якій проводилися роботи має комбіноване освітлення, що складає близько 320 лк. Освітлення забезпечується вікнами в кількості 2 шт. та 10 світильниками (40 шт. люміносцентних ламп типу Т8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips), що знаходяться на стелі. Також присутнє додаткове освітлення у витяжних шафах (2 лампи типу Т8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips)

Освітлeння застосовується для створeння оптимальних рівнів освітленості на робочих поверxняx завдяки однoчасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

*Шум*

Виробничий шум - це сукупність несприятливих звуків, що передаються на людину і викликають неприємні суб'єктивні відчуття, знижують працездатність та, в окремих випадках, порушення стану здоров'я.

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа та компресор. Рівень звукового тиску в джерелі становить 80 та 100 дБА відповідно.

Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (для наукової діяльності) - 50 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

- зниження шуму в джерелі створення (малошумні механічні передачі, розроблення способів зниження шуму у вентиляторах);

- раціональне планування роботи працівників лабораторії;

- раціоналізація режимів праці та відпочинку;

- застосування індивідуальних засобів захисту (навушники, заглушки).

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99.[26]

*Небезпека ураження електричним струмом*

Електричне обладнання, що встановлене на виробничих підприємствах, є потенційно небезпечним для працюючих, оскільки органи відчуття людини не можуть на віддалі виявити електричну напругу.

Причинами, які викликають ураження людей електричним струмом, можуть бути такі: випадковий дотик або небезпечне наближення до струмопровідних частин, які перебувають під напругою; ураження полум'ям електричної дуги, яка виникає іноді при розриві ланцюга струму, коротких замикань та ін.; дотик до конструктивних не струмопровідних металевих частин електроустаткування, які зазвичай не знаходяться під напругою; але виявилися під напругою внаслідок пошкодження ізоляції струмопровідних частин.

Електрична мережа в хімічній лабораторії НАУ має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 380/220 Вт, частота струму – 50 Гц. Електроприймачі відносяться до 3 категорії за класифікацією ПУБ.

При виконанні дослідної частини дипломної роботи електромережі та електроприлади знаходилися у справному стані.

*Пожежна безпека*

Пожежна безпека — стан об'єкта, при якому з регламентованою ймовірністю відкидається можливість виникнення та розвиток пожежі, і впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Всі лабораторії повинні відповідати вимогам пожежної безпеки по (ДСТУ 3789-98) та мати засоби пожежогасіння по (ДСТУ 4041-2001).

У приміщенні в якому я проводив експерименти (хімічній лаборaторії), зберігалася велика кількість горючих вибухонебeзпечних рeчовин (ізооктан, олива), тому вона відноситься дo категорії В – пожежoнебeзпечних виробництв.

У моєму виробничому приміщенні знаходився:

* вогнегасник ОУ-5 (ДСТУ 3675-98) – 1шт.;

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941-87.

На рис. 4.1. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі.



Рис. 4.1. План евакуації у випадку пожежі

У робочому приміщенні виконуються усі вимоги по пожежонебезпеці відповідно до вимог НАПБ.А.01.001 95 “Правила пожежної безпеки в Україні”.[27]

*Розрахунок вибуху газоповітряної суміші у закритому приміщенні*

Надлишковий тиск вибуху ∆P для індивідуальних горючих речовин, які складаються з атомів С, H, О, N, CI, Br, І, F визначається за формулою:

(4.1)

де Рmax – максимальний тиск вибуху стехіометричної газоповітряної або пароповітряної суміші у замкнутому об’ємі, визначається експериментально або за довідниковими даними. Якщо дані відсутні, то приймають Рmax = 900 кПа;

P0 – початковий тиск у приміщенні, кПа (приймають P0 = 101 кПа);

m – маса газоповітряної суміші, що потрапила у приміщення внаслідок аварії, кг;

z – коефіцієнт участі запальної речовини у вибуху в приміщенні, дорівнює: 0,5 – для горючих газів, промислового пилу; 0,3 – для легко займистої речовини і горючих рідин, нагрітих до температури спалаху і вище, та при температурі нижче температури спалаху при утворенні аерозолю;

Vво – вільний об’єм приміщення; ⍴г,п ⎯ густина газу (пари) при P0, кг/м3;

Сст – стехіометрична концентрація горючих газів або парів легкозаймистих речовин і горючих рідин, % (об.);

Кн – коефіцієнт, який враховує негерметичність приміщення і неадіабатичність процесу горіння. Допускається приймати Кн рівним 3. Густина природного газу, при Р0, становить 0,7 кг/м3. Вільний об’єм приміщення складає 160 м3 від загального.[28] Стехіометрична концентрації газів розраховується за формулою:

(4.2)

де – стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції горіння; nC, nH, nO, nx – кількість атомів С, Н, О і галоїдів у молекулі горючої речовини.

Стехіометричний коефіцієнт кисню в рівнянні реакції горіння, дорівнює:

(4.3)

Стехіометрична концентрація газів, дорівнює:

(4.4)

Маса паливоповітряної суміші, що потрапила в приміщення, дорівнює:

(4.5)

Отже, надлишковий тиск вибуху паливоповітряної суміші становить:

(4.6)

Отже, за розрахованою величиною надмірного тиску в 5,06 кПа приміщення не буде зруйноване. Ураження людей ударною хвилею – легкі.

## 4.1 Висновки до розділу

Провівши аналіз робочого приміщення, його розміри, освітлення, мікроклімат, шум, концентрацію шкідливих речовин можна зробити висновок, що всі показники відповідають вимогам. Наведено також застереження про вплив електричного струму та план евакуації в разі пожежі.

Отже, після проведення розрахунків було визначено, шо за розрахованою величиною надмірного тиску в 5,06 кПа приміщення не буде зруйноване. Ураження людей ударною хвилею – легкі.

# РОЗДІЛ 5

# ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

## 5.1. Вплив відпрацьованої моторної оливи на навколишнє середовище

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).

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:

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

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

C. поліциклічні арени, 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;

D. 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;

E. 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 будьякого обсягу в основному пов’язані з аваріями та культурним рівнем експлуатації. Витікання зумовлені сумісністю олив 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 повільня біорозпадаються, тим самим забруднючи 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.

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 грунті і водах. Забруднення ними відбувається головним чином при всмоктуванні в грунт і попаданні в поверхневі та грунтові води при розливах, витіканні і випаровуванні з наступною конденсацією. Основне забруднення навколишнього середовища відбувається по ріках. З дощовими 9 водами оливи, що містять ПА, потрапляють у стоки, водоймища і донні відкладення (останнє - особливо в гирлах річки).[30]

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 малозахищені 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.

## 5.2. Оцінка впливу відпрацьованих моторних олив на людину

Згідно з міждержавним стандартом ГОСТ 21046-86 «Нефтепродукты отработанные: общие технические условия» відпрацьовані нафтопродукти за токсичністю належать до IV класу небезпеки. Проте, як свідчать наведені нижче дані, така оцінка ВМО не може вважатися науково обґрунтованою. ВМО можуть потрапляти в організм людини через прямий контакт зі шкірою, пероральним та інгаляційним шляхами. Вплив компонентів відпрацьованих олив має кумулятивний характер. ПАР, що містяться в оливах, після абсорбції розподіляються в різних органах і тканинах. Завдяки ліпофільним властивостям ПАВ переважно акумулюються жировою тканиною та секретуються з молоком. Важкі метали кумулюються в органах і тканинах, до яких вони є тропними. Так, свинець відкладається в кістках і м’яких тканинах, кадмій — у нирках, молібден — у печінці.

Довготривалий контакт з ВМО впливає на нервову, кров’яну, репродуктивну системи, систему травлення, нирки, шкіру.

*Нервова система.* Нами виявлено виражену токсичну дію ВМО на центральну нервову систему, глибоке пригнічення її діяльності. Пошкодження периферичної нервової системи має зв’язок із надходженням компонента ВМО трикрезил фосфату, який порушує нервово-м’язову передачу нервових імпульсів.

*Система крові.* За дослідницькими даними, показники системи крові зазнають істотних змін уже на 40-у добу постійного контакту з сумішшю ВМО, відібраної із фільтрів. Дослідники спостерігали зниження активності супер оксиддисмутази, церулоплазміну в сироватці крові, підвищення показника спонтанного гемолізу еритроцитів. На 50-у добу експерименту автори спостерігали зниження концентрації гемоглобіну, а на 60-у — кількості еритроцитів. Розвиток анемії дослідники, як правило, пов’язують із дією певних токсикантів — складових ВМО.

Встановлено, що тривала дія продуктів перегонки нафти на організм супроводжується зміною білкового складу крові, збільшенням концентрації альфа1-, альфа2- глобулінів, а також пов’язаних з ними імунологічних показників.

*Система травлення.* За дослідницькими даними, потрапляння ВМО на шкіру людини також викликає суттєві патологічні зміни у шлунку. Введення ВМО, як пероральне, так і контактне, викликає певні зміни функції печінки.

ВМО викликають екологічні і медичні проблеми в плані особистої гігієни при роботі зі свіжими і відпрацьованими оливами, де відсутність засобів захисту призводить до виникнення дерматитів, знежирення шкіри, появі тріщин і, як наслідок, занесенню інфекції.

*Репродуктивна система.* Наводяться дані про розвиток дисбалансу статевих гормонів при дії ВМО на організм. Дослідники виявили, що додавання ВМО (5, 10, 15, 20, або 25 ррm) істотно знижує ріст культури клітин раку молочної залози людини. Компоненти ВМО здатні як підвищувати метаболізм, так і сповільнювати. Так, тривала дія високих концентрацій присадок, що містять цинку діарил або дитіофосфату діарил, кальцію алкілфенат, магнію, натрію та кальцію сульфонати, зумовлює істотне ушкодження репродуктивної системи людини.

*Шкіра.* Відомо, що великі хімічно інертні молекули мінеральних олив досить важко проникають через неушкоджену шкіру. Проте мінеральні масла мають виражену шкірно-подразливу властивість.

Тактильний контакт ВМО з шкірою людини може спричинити ракові захворювання (папіломи).[31]

## 5.3. Захист від впливу відпрацьованих моторних олив

Проведений природоохоронний розрахунок показав, що за умови потрапляння в грунт 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, регенерація. Ці заходи можуть забезпечити отримання щорічно біля 500 тис тонн цільового продукту і значно зменшити викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище.

Існує економічна проблема, по-відношенню, до утилізації ВМО, а саме великі витрати, пов'язані з їх збиранням, зберіганням і транспортуванням до місця переробки. Для відновлення відпрацьованих олив застосовуються різноманітні технологічні операції, засновані на фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесах і які полягають в обробці оливи з метою видалення з нього продуктів старіння і забруднення.

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.

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 регенерованих олив. Другий варіант зводиться до очищення від забруднень із вилученням присадок.

Методи регенерації можна поділити на такі групи:

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

2. фізико-хімічні методи: коагуляція, адсорбція.

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

3. хімічні методи: сірчанокислотне очищення, лужне очищення. Застосування цього методу дозволяє очистити оливу від асфальтено-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 олив від продуктів одержаних при експлуатації:

1) сірчанокислотний;

2) адсорбційний;

3) гідроочищення;

4) екстракційний;

5) тонкоплівкове випаровування;

6) «PROP» – з використанням хімічного методу з деметалізацією відпрацьованих олив;

7) «Рециклон» – використання диспергованого металічного натрію.[32]

## 5.4. Висновок до розділу

Щодня питання збереження природи стає дедалі актуальнішим. Тому кожен повинен бути зацікавленим у правильній утилізації техніки та відходів. Це стосується і засобів догляду за автомобілем. Утилізація машинного масла, відпрацьованого автомобільного масла та мастильних матеріалів повинна проводитися з дотриманням усіх правил і техніки безпеки. Переробка масла – не тільки необхідність, зумовлена екологічними проблемами, а і можливість отримати корисну промислову сировину.

Мастила находять широке застосування при експлуатації будь-якої сучасної техніки. Зокрема, за оцінками експертів, у світі щорічно виробляється близько 39 млн. т різноманітних мастил. Україна використовує близько 400 тис. т мастил, найбільша частка у загальному споживанні припадає на моторні (74,1 %) та індустріальні (21,4 %) мастила. Після експлуатації вони зазнають істотних змін: заводнення, забруднення механічними домішками, глибокі хімічні зміни, а отже згодом до 80 % з цих об’ємів мастил перетворюються на відходи.

Однією з проблем, що різко знижує економічну ефективність утилізації відпрацьованих моторних масел, є великі витрати, пов'язані з їх збиранням, зберіганням і транспортуванням до місця переробки.

Вирішення даної проблеми може стати організація міні-комплексів по регенерації масел для задоволення потреб невеликих територій (краю, області або міста з населенням 1-1,5 млн. чоловік). Це дозволить знизити транспортні витрати, а отримання високоякісних кінцевих продуктів - моторних масел і інших мастил, наближає такі міні комплекси по економічній ефективності до виробництвам цих продуктів з нафти.

**ВИСНОВКИ**

Підсумовуючи вище розглянуте, можна зробити висновок, що використання модифікованого силікагелю є унікальною можливістю для вирішення проблеми регенерації відпрацьованої моторної оливи. Модифікація в низькотемпературній плазмі при використанні різних модифікуючих середовищ дасть можливість створити різні модифікації силікагелю з його досить активною адсорбуючою здатністю.

1) Видозмінена (модифікована) сполука надає суттєві плюси при її використанні: простота видозміни (модифікація в низькотемпературній плазмі); рентабельність використання сировини (силікагелю), наявність хороших адсорбційних властивостей.

2) Проведені дослідження показали, що:

- навіть чистий силікагель здатен регенерувати ВМО;

- найкраще регенерував показники якості оливи силікагель, що був модифікований за допомогою низькотемпературної плазми у середовищі аміачної групи.

3) Зявляється перспектива створення міні комплексів по утилізації ВМО, що могли б вирішити проблему регенерації відпрацьованої моторної оливи для всіх каст промисловості, а що найважливіше, для звичайної господарської діяльності.

Підсумовуючи, з впевненістю можна сказати, що нами був розроблений перспективний метод регенерації відпрацьованих моторних олив, що надасть поштовх для детальнішого вивчення теми впливу сорбенів на регенерацію відпрацьованих олив.

**СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Андреев В. Г. Перспективное направление рециклинга нефтесодержащих отходов / В. Г. Андреев, Г. П. Толмачев // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 6. – С. 3.
2. Оливи. Моторні, турбінні, гідравлічні та трансмісійні: властивості та якість. Підручник / Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Йосип Любінін, Казимир Лейда; за редакцією проф. С. Бойченка. – К.: «Центр учбової літератури», 2019. – 323 с.
3. <http://stroy-technics.ru/article/ekspluatatsionnye-svoistva-masel>. Эксплуатационные свойства масел.
4. Зміна складу та властивостей мінеральної моторної оливи після її експлуатації / Б. О. Корчак, О. Б. Гринишин, Т. І. Червінський // Науковий вісник НЛТУ України. - 2017. – 97 c.
5. Чайка О.Г. Екотехнологія утилізації відпрацьованих олив: дис. канд. техн. наук: 21.06.01 / О.Г.Чайка. – Львів: Нац. ун-т «Львівська політехніка», 2007. – 137 с.
6. Мітков Б.В. Регенерація відпрацьованих олив з метою їх повторного використання  / Б.В.Мітков, В.М.Болтянський, В.Б.Мітков, О.В. Михайлов  // Праці ТДАТУ. – Вип. 11, Т. 6. – С. 159–165.
7. Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, В.И. Брай. – М.: Химия, 1970. – 307 с.
8. Степаненко Н.В. Регенерація моторних олив природними сорбентами  / Н.В.  Степаненко, Л.Л.  Гурець  // Сучасні технології в промисловому виробництві: Мат. ІІ Всеукр. міжвуз. наук.-техн. конф. – Суми: СумДУ, 2012. – Ч. 2. – С. 85.
9. 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. – Р. 565–568.
10. Pysh’yev S. Oxidative Processing of Light Oil Fractions. A Review  / Serhiy Pysh’yev, Olexander Lazorko, Michael Bratychak // Сhemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3. – № 1. – Р. 1–5.
11. 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.
12. ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в`язкості і розрахунок динамічної в`язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT).
13. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. С изменениями № 1, 2, 3.
14. ГОСТ 3900-85 (СТ СЭВ 6754-89) Нафта і нафтопродукти. Методи визначення густини.
15. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.
16. ГОСТ 20284-74 Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ (с Изменениями N 1, 2)
17. Сурин С.А. Отработанные масла: вторая жизнь / С.А. Сурин // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – C. 22-23.
18. Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов / В.М. Школьников, А.А. Гордукалов, В.И. Юзефович, М.Р. Петросова // Мир нефтепродуктов. – 2004. – № 1. – C. 36.
19. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. - Киев.: Наукова думка, 1973. - 202 с.
20. Трачевський В. В. Плазмохімічна гідрофілізація Поліхлорвінілових плівок / В. В. Трачевський, О. В. Кожемяка, Ю. О. Бондаренко // Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Темат. вип. : Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків : НТУ "ХПІ". – 2011. – № 58. – С. 165-168.
21. ГОСТ 4333-2014 (ISO 2592:2000) Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле (с Поправкой).
22. ГОСТ ISO 20846-2012 Нефтепродукты. Определение серы методом ультрафиолетовой флуоресценции.
23. ГОСТ 5985-79 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой).
24. Буріченко Л.А. Охорона праці в авіації / Буріченко Л.А., Гулевець В.Д. – К.: НАУ, 2003. – 448 с.
25. Природне и штучне освітлення: ДБН В.2.5-28-2006. – Офіц. вид. – К.: Мінбуд України, 2006. – 67 с.
26. Михайлюк В.О. Халмурадов Б.Д. Цивільна безпека: Навч. посіб. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. -168 с.
27. Вибір типу та визначення необхідної кількості первинних засобів пожежегасіння. Навчально-методичне видання. Русаловський А. В., канд. техн. наук, доцент Кошуков О.В., канд. техн. наук, доцент Петренко Т.В., ст. викладач.
28. Русаловський А.В. Методичні вказівки до виконання розділу "Охорона праці" в дипломних проектах і роботах. Для студентів всіх спеціальностей освітньо кваліфікаційних рівнів “спеціаліст” та “магістр”. ʺРозрахунок природного освітленняʺ – К.: НАУ, 2006. – 21с..
29. Михайлюк В.О. Халмурадов Б.Д. Цивільна безпека: Навч. посіб. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. -168 с.
30. Шашкин И. П. Регенерация отработанных нефтяных масел / И.П. Шашкин, И.В. Брай – К. : Издательство «Химия», 1970. – 301 с.
31. Відпрацьовані моторні масла як медико-екологічна проблема / О. В. Катрушов, В. О. Костенко, Н. В. Соловйова, В. Л. Філатова, В. М. Соколенко, І. В. Комишан, О. Д. Саргош // Медицина транспорту України. – 2012. – № 3. – С. 88–94.
32. Чайка О. Г. Попередження забруднення навколишнього природного середовища відпрацьованими моторними оливами / О. Г. Чайка, І. А. Чайка //. – Львів, 2012. – С. 15.