

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-296-10-67-77>

УДК 665.6

КОАГУЛЯЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

Червінський Т.І., Казимирів П.І.

COAGULATION PURIFICATION OF USED MOTOR OILS

Chervinskyi T.I., Kazymyryv P.I.

Відпрацьовані нафтові оливи є токсичними сполуками з низьким рівнем біорозкладу і становлять значну загрозу для довкілля. Особливо серйозну екологічну шкоду спричиняє їх потрапляння у ґрунти та водойми. Для відновлення властивостей відпрацьованих олив застосовують різні технологічні операції, що базуються на фізичних, хімічних і фізико-хімічних процесах, спрямованих на видалення продуктів старіння та забруднень. Однак, найбільш проблемними для процесів регенерації є обводнені відпрацьовані оливи (оливні емульсії), у складі яких міститься значний вміст води чи водних розчинів охолоджувальних сумішей, які потрапляють до олив внаслідок аварійних ситуацій. Складність регенерації обводнених олив полягає у тому, що вода, яка є у складі олив, перешкоджає проведенню фізичних методів очищення, зокрема фільтрації, відстоювання, осадження осадів, зневоднення методами атмосферно-вакуумної перегонки через стійкість водно-оливних емульсій. У роботі досліджено процес коагуляції відпрацьованої мінеральної моторної оливи у присутності різних коагулянтів, які є дешевими і доступними на вітчизняному ринку: крохмаль, карбоксиметилцелюлоза, лауретсульфат натрію та кокамідопропілбетаїн. Встановлено вплив природи та кількості коагулянтів на експлуатаційні властивості очищеної моторної оливи. Використання 10 % мас. крохмалю за 80 °C і тривалості 30 хв. дозволило здійснити повне вилучення емульгованої води з відпрацьованої оливи, зменшити вміст механічних домішок та незначно покращити вязкісно-температурні властивості оливи. Залучення у процес коагуляції карбоксиметилцелюлози дало можливість повністю вилучити з відпрацьованої оливи емульговану воду, покращити значення вязкісно-температурних властивостей, зменшити вміст механічних домішок та знизити значення кислотного числа моторної оливи. Водночас, досягнення бажаних результатів процесу коагуляції відпрацьованої моторної оливи

може бути досягнуто при використанні більше 20% мас. лауретсульфат натрію. Доведено, що коагулянт кокамідопропілбетаїн у кількості 10% мас. дозволяє практично повністю вилучити емульговану воду, незначно знизити вміст механічних домішок та покращити значення вязкісно-температурних властивостей очищеної мінеральної моторної оливи. Однак, за встановленої кількості кокамідопропілбетаїну відбувається зростання значення кислотного числа очищеної оливи. Успішне використання обраних коагулянтів для очищення відпрацьованої мінеральної моторної оливи підтверджено дослідними та ІЧ-спектроскопічними методами аналізів. Зневоднену й частково очищену мінеральну моторну оливу для відновлення її експлуатаційних властивостей необхідно скерувати на комбіновані методи регенерації.

Ключові слова: відпрацьовані оливи, старіння олив, регенерація олив, коагуляція, поверхнево-активні речовини, механічні домішки, кислотне число, ІЧ-спектр

Вступ. Екологічна безпека використання мастильних матеріалів тісно пов'язана з необхідністю утилізації відпрацьованих мастильних речовин, які сьогодні належать до найпоширеніших техногенних відходів. Вони справляють негативний вплив на всі складові довкілля — атмосферу, гідросферу та літосферу [1, 2].

Відпрацьовані моторні оливи (ВМО) є токсичними сполуками з низькою здатністю до біологічного розкладу. Забруднення ними гідросфери становить близько 20 % від загального обсягу техногенного впливу. Ці речовини накопичуються в навколишньому середовищі та з часом можуть спричинити

порушення екологічного балансу. Саме тому світова спільнота віднесла відпрацьовані нафтопродукти до категорії небезпечних відходів, які згідно з міжнародними нормами мають підлягати обов'язковому збору та утилізації, а в окремих випадках — знешкодженню. Найефективнішим методом утилізації вважається їх регенерація, що дозволяє відновити експлуатаційні характеристики. У більшості розвинених країн світу налагоджено системи збору та повторної переробки таких матеріалів не лише з екологічних міркувань, але й через їхню економічну доцільність. Відсутність подібної діяльності в тій чи іншій країні свідчить про ігнорування владними структурами ключових державних пріоритетів — охорони довкілля, збереження здоров'я населення та раціонального використання ресурсів [3, 4].

Для відновлення експлуатаційних властивостей відпрацьованих нафтових олив (ВНО) застосовують різноманітні технологічні процедури, що ґрунтуються на фізичних, хімічних та фізико-хімічних процесах і спрямовані на усунення продуктів окиснення та забруднювальних домішок. Процес очищення ВНО зазвичай передбачає послідовне проходження кількох етапів: спочатку здійснюється механічне очищення для вилучення незначної кількості води та твердих домішок, далі застосовують теплофізичні методи (атмосферна або вакуумна перегонка), після чого — фізико-хімічні способи, такі як коагуляція та адсорбція. У випадку, якщо після цих етапів очищення характеристики олив залишаються нижчими за встановлені нормативи, вдаються до хімічної регенерації, яка хоча й забезпечує глибше відновлення, водночас значно підвищує витрати та собівартість кінцевого продукту [5-10].

Однак найбільші труднощі при регенерації виникають у випадку обводнених відпрацьованих олив (емульсійного типу), які містять значну кількість води або водних розчинів охолоджувальних рідин, що потрапляють до складу олив унаслідок аварійних ситуацій [11].

Складність їх регенерації полягає в тому, що присутність води значно ускладнює застосування традиційних фізичних методів очищення — таких як фільтрація, відстоювання, осадження або атмосферно-вакуумна перегонка. Це обумовлено високою стабільністю водно-оливних емульсій.

У зв'язку з цим, у технологічних процесах відновлення таких олив необхідно впроваджувати методи, здатні ефективно відділити воду від оливної фази, щоб забезпечити подальше очищення та повноцінну регенерацію відпрацьованих мастильних матеріалів [12, 13].

На нашу думку, одним із доцільних підходів до очищення обводнених відпрацьованих моторних олив є застосування коагуляційного методу. Цей спосіб дозволяє ефективно видаляти воду з емульсій за допомогою коагулянтів на основі поверхнево-активних речовин (ПАР), які є доступними та економічно вигідними реагентами, широко представленими на ринку.

Мета роботи. Встановити можливість використання процесу коагуляції для очищення відпрацьованих мінеральних моторних олив із застосуванням доступних на вітчизняному ринку поверхнево-активних речовин з метою подальшого обґрунтування ефективного методу їх регенерації.

Виклад основного матеріалу дослідження. Вихідними відпрацьованими мінеральними моторними оливами (ВММО) слугували оливи марок М-10Г₂К та М-10ДМ. ВММО М-10Г₂К була отримана з служби технічного обслуговування після її заміни у картері дизельного двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ) вантажного автомобіля через потрапляння рідини у картер ДВЗ з системи охолодження. Для отриманої ВММО були встановлені деякі експлуатаційні показники, зокрема: кінематична в'язкість за 50°C — 64,43 мм²/с, за 100°C — 12,16 мм²/с; індекс в'язкості (ІВ) — 109; вміст води — 1,17%; кислотне число (КЧ) — 0,634 мг КОН/г; вміст механічних домішок — 0,032%. ВММО М-10ДМ була отримана з паливно-оливного парку сільськогосподарського підприємства у Львівській обл., яка була злита з картера дизельного двигуна сільськогосподарської техніки марки Т-150 після весняно-осінніх польових робіт у 2024 р. Вона характеризувалась вмістом води — 0,06%, вмістом механічних домішок — 0,062%, кінематичною в'язкістю за 50°C — 51,65 мм²/с, кінематичною в'язкістю за 100°C — 10,22 мм²/с, ІВ 88, КЧ — 2,71 мг КОН/г.

Використаними коагулянтами слугували крохмаль марки «техн.», карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) марки «техн.», лаурет сульфат натрію марки «GalaxyLES70» (SLES) та кокамідопропілбетаїн (КАПБ). Усі

вихідні речовини використовували без додаткового очищення.

Процес очищення відпрацьованої моторної мінеральної оливи із застосуванням вказаних коагулянтів здійснювали у лабораторному реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, термометром та дозатором для введення реагенту. У реактор завантажували 100 г зразка ВММО, нагрівали до температури 80 °С, після чого, підтримуючи інтенсивне перемішування, дозовано подавали коагулянт через однакові часові інтервали у необхідній кількості відповідно до маси оливи. Тривалість процесу становила 30 хвилин. Після його завершення реакційну суміш переносили у ділильну воронку та залишали для відстоювання. Після відокремлення нижнього шару (осаду) верхній шар (очищену оливу) скеровували на фільтрацію та визначення її експлуатаційних показників згідно стандартизованих методик аналізів.

Для підтвердження ефективності очищення ВММО були записані ІЧ-спектри за допомогою спектрометра Spectrum Two FT-IR виробництва Perkin Elmer з використанням кювети із селеніду цинку товщиною 0,1036 мм. Обробка та аналіз спектральних даних проводилися за допомогою програмного забезпечення Spectrum v.10.03.06.

Як відомо, крохмаль і карбоксиметилцелюлоза широко застосовуються у процесах коагуляції. Лауретсульфат натрію та кокамідопропілбетаїн активно використовуються для приготування побутових і промислових миючих засобів. З метою встановлення методики очищення ВММО із застосуванням зазначених коагулянтів необхідно встановити вплив кількості вибраних коагулянтів на ефективність очищення відпрацьованих мінеральних моторних оливи. Отримані результати проведених досліджень подано у табл. 1-4 та зображено на рис. 1-4.

Результати досліджень з вивчення впливу кількості крохмалю на процес очищення ВММО марки М-10Г₂К подано у табл. 1.

Примітки: температура процесу коагуляції – 80 °С, тривалість – 30 хв.

З отриманих результатів проведених досліджень, що подані у табл. 1 встановлено, що із збільшенням кількості крохмалю від 5 до 20% мас. не відбувається значних змін у значеннях кінематичної в'язкості й кислотного числа. Однак, відбувається зростання значення ІВ, зменшення вмісту механічних домішок та повне вилучення води з ВММО. Оптимальне значення кількості крохмалю становить 10% мас. Збільшення кількості коагулянта більше за оптимальну кількість не приводить до суттєвого покращення експлуатаційних властивостей очищеної оливи. На нашу думку, дія крохмалю полягає у здатності спричиняти флокуляцію краплинок води та із зростанням його концентрації й температури сприяти утворенню гелеподібної структури, яка при відстоювання відокремлюється від оливи. Тому оптимальною кількістю крохмалю для успішного перебігу процесу очищення обводненої ВММО було обрано 10 % мас від кількості завантаженої у реактор оливи.

Для очищеної за оптимальної кількості коагулянту моторної оливи М-10Г₂К був записаний ІЧ-спектр, зображений на рис 1.

Аналіз записаного ІЧ-спектру очищеної крохмалем в кількості 10% мас. мінеральної моторної оливи М-10Г₂К, показав, що валентні коливання парафіно-нафтонових вуглеводнів були ідентифіковані в області смуг поглинання 2925-2860 см⁻¹, деформаційні коливання метильної вуглеводневої групи були підтверджені в області смуг поглинання 1450-1380 см⁻¹, вуглеводневі валентні коливання вуглецевої вуглець-вуглець групи були ідентифіковані за 1740-1725 см⁻¹.

Таблиця 1

Вплив кількості крохмалю на експлуатаційні властивості очищеної мінеральної моторної оливи М-10Г₂К

Крохмаль, % мас.	Кінематична в'язкість мм ² /с		Індекс в'язкості	Вміст води, % мас.	Кислотне число, мг КОН/г	Вміст мех. домішок, %
	50 °С	100 °С				
0	64,43	12,16	109	1,17	0,634	0,032
5	53,7	10,6	105	0,09	0,634	0,030
10	51,98	11,42	117	сліди	0,634	0,027
20	51,67	11,42	117	сліди	0,634	0,025

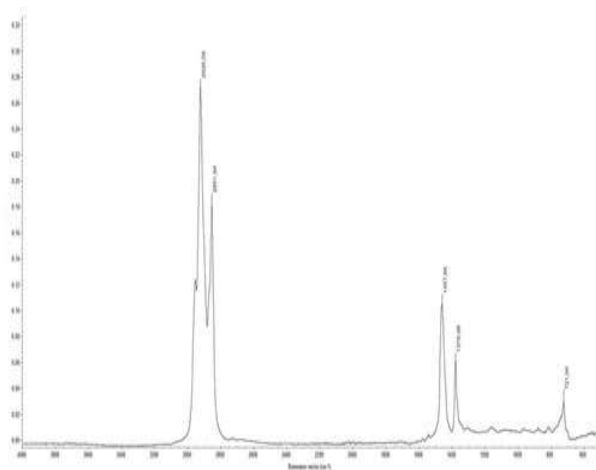


Рис. 1. ІЧ-спектр очищеної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 10% мас. крохмалю

Як зазначалось вище, при використанні оливи у ДВЗ має місце утворення первинних продуктів «старіння» (спирти, альдегіди, органічні кислоти, етери, естери, кетони). Присутність у вуглеводневому складі оливи вище перелічених груп вуглеводнів підтверджено смугами поглинання карбонільної групи C=O в області смуг поглинання за 1745-1625 cm^{-1} . Присутність органічних карбонових кислот підтверджена смугами поглинання карбоксильної групи в області 1725-1685 cm^{-1} . Відсутність води в очищеній за 10% мас. крохмалю моторній оливі М-10Г₂К було підтверджено відсутністю характерної для гідроксильної групи смуги поглинання в області 3400 cm^{-1} .

Як відомо, карбоксиметилцелюлоза є аніонним полісахаридом, який широко використовується у харчовій (загущувач, стабілізатор, емульгатор), фармацевтичній (стабілізатор суспензій та емульсій, зв'язуюча речовина у таблетках), косметичній (компонент зубних паст, гелів, кремів), нафтогазовій (компонент бурових розчинів, стабілізатор

промивних суспензій свердловин) промисловостях завдяки своїм властивостям згущувача та стабілізатора.

Вивчення впливу кількості карбоксиметилцелюлози на процес очищення ВММО М-10Г₂К здійснювали за вище описаною методикою, а отримані результати досліджень подано у табл. 2

Аналіз результатів, поданих у табл. 2, свідчить про те, що із збільшенням кількості КМЦ має місце зменшення значень кінематичної в'язкості, кислотного числа, вмісту механічних домішок. Водночас, найбільший ступінь вилучення води з ВММО М-10Г₂К був досягнутий у присутності 10% мас. КМЦ. Слід відзначити, що збільшення кількості КМЦ не значно покращувало значення експлуатаційних властивостей очищеної оливи. На наш погляд, КМЦ зв'язує краплинки води з оливи (набухає), утворюючи в'язкий гідрогель, який при відстоюванні відділився від оливи. Отже, на основі отриманих нами результатів досліджень, можемо констатувати про успішність застосування КМЦ для очищення ВММО у кількості 10% мас.

Для моторної оливи М-10Г₂К, очищеної за оптимальної кількості коагулянту КМЦ, був записаний ІЧ-спектр, який зображений на рис 2.

Аналізуючи ІЧ-спектр очищеної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 10% мас. карбоксиметилцелюлози, зображений на рис. 2, можемо підтвердити відсутність смуги поглинання гідроксильної групи за 3210-3450 cm^{-1} . Водночас, має місце зменшення інтенсивності смуг поглинання карбоксильних груп в області 1810-1625 cm^{-1} , що свідчить про зменшення значення кислотного числа.

Отримані нами результати проведених досліджень підтверджують успішність застосування КМЦ як коагулянта для очищення відпрацьованих моторних оливи.

Таблиця 2

Вплив кількості КМЦ на експлуатаційні властивості очищеної оливи М-10Г₂К

КМЦ, % мас.	Кінематична в'язкість, mm^2/s		Індекс в'язкості	Вміст води, % мас.	Кислотне число, мг КОН/г	Вміст мех. дом., % мас.
	50°C	100°C				
0	64,43	12,16	109	1,17	0,634	0,032
5	58,86	10,79	115	0,07	0,482	0,028
10	57,28	10,61	115	сліди	0,379	0,021
20	58,36	10,8	117	сліди	0,379	0,015

Примітки: температура процесу коагуляції – 80 °С, тривалість – 30 хв.

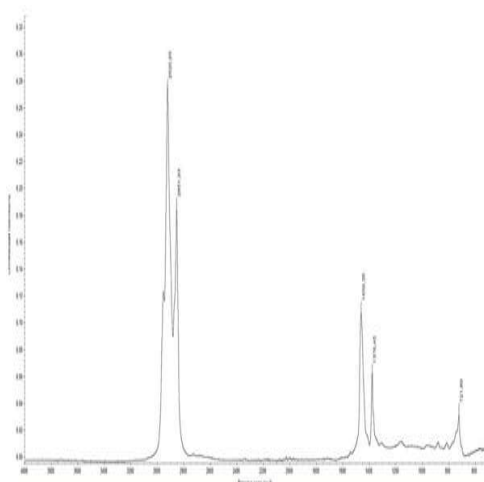


Рис. 2. ІЧ-спектр очищеної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 10 % мас. КМЦ

Як відомо, SLES – це амфіфільна ПАВ (володіє одночасно і гідрофільними і гідрофобними властивостями), що застосовується при виробництві більшості миючих засобів, шампунів, зубних паст, косметичної продукції. Встановлення можливості використання SLES як коагулянта на процес очищення ВММО М-10Г₂К здійснювали за вище поданої методикою, а отримані результати досліджень подано у табл. 3.

Аналіз результатів, поданих у табл. 3, свідчить про те, що застосування 20 % мас. коагулянту приводить до практично повного вилучення води у відпрацьованій оливі та незначного зменшення вмісту механічних домішок. Однак, використання SLES як коагулянта не знижує кислотність оливи, але навіть дещо її підвищує.

На нашу думку, зростання значень кінематичної в'язкості оливи із збільшенням кількості SLES, можна пояснити наступним твердженням: молекули коагулянту утворюють більш структуровані агрегати, такі як міцели та гідрогелі, які можуть сприяти збільшенню в'язкості, оскільки вони створюють більш зв'язану та стабільну мережу між оливною та водною фазами. Такі структури можуть значно

збільшити стійкість емульсії і змінити її реологічні властивості [15]. Зростання кількості SLES сприяє підвищенню стійкості оливної емульсії до фазового розшарування. Це пов'язано з тим, що молекули SLES здатні утримувати оливу та воду у стабільному стані, що, у свою чергу, може збільшити значення кінематичної в'язкості, оскільки всі компоненти утримуються разом у стабільній емульсії.

Зниження значень кінематичної в'язкості та вмісту води за 20 % мас. SLES можна пояснити тим, що коагулянт за достатньо високих концентрацій здатен дестабілізувати емульсію, змушуючи фазу оливи і води розшаровуватися. Якщо концентрація SLES досить висока, коагулянт здатен впливати на структуру молекул, що утримують водну фазу (стабільні мікроструктури або міцели). Внаслідок цього водна фаза може бути виведена і емульсія почне розшаровуватися. Водночас, за високої концентрації (20 % мас. і більше), SLES здатен спричинити утворення міцел або гелеподібних структур, що дозволяють зібрати воду в окрему фазу. Це сприятиме відокремленню води від оливи, полегшуючи її вилучення [16, 17]. Однак, збільшення кількості коагулянта впливатиме на зростання вартості процесу очищення ВММО.

Для очищеної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 20% мас. SLES був записаний ІЧ-спектр, який зображений на рис 3.

Аналізуючи і порівнюючи ІЧ-спектр очищеної мінеральної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 20 % мас. SLES із вище зображеними ІЧ-спектрами очищеної оливи іншими коагулянтами, ідентифіковано деформаційні коливання в області смуги поглинання 1150 см⁻¹, які відсутні у попередніх зображених спектрах очищеної оливи. Ця смуга коливань є характерною для естерів з асиметричними валентними коливаннями С-О-С зв'язку, що свідчить про присутність лауретсульфат натрію у вуглеводневому складі оливи. На нашу думку, це призвело до зростання значень вязкісно-температурних властивостей оливи, кислотного числа та зміни вуглеводневого складу моторної оливи.

Таблиця 3

Вплив кількості SLES на експлуатаційні властивості очищеної оливи М-10Г₂К

SLES, % мас.	Кінематична в'язкість, мм ² /с		Індекс в'язкості	Вміст води, % мас.	Кислотне число, мг КОН/г	Вміст мех. дом., %
	50°C	100°C				
0	64,43	12,16	109	1,17	0,634	0,032
5	73,19	17,72	125	0,52	0,723	0,030
10	85,85	19,15	138	0,13	0,803	0,020
20	65,72	13,35	112	сліди	0,840	0,029

Примітки: температура процесу – 80 °С, тривалість – 30 хв.

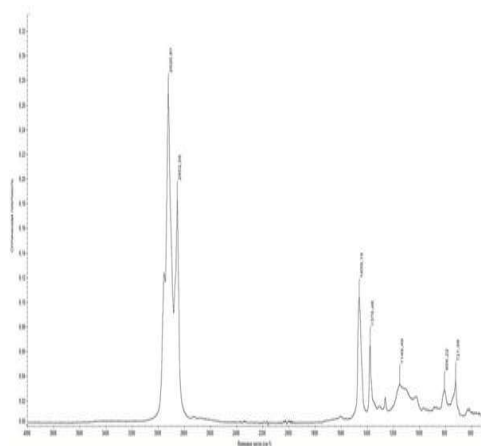


Рис. 3. ІЧ-спектр очищеної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 20 % мас. SLES

На основі отриманих результатів проведених досліджень, поданих табл. 3, можна констатувати, що SLES є ефективним коагулянтном для вилучення лише емульгованої води з відпрацьованих мінеральних моторних оливах у кількостях, більших за 20% мас.

Як відомо, кокамідопропілбетаїн – це амфотерна поверхнево-активна речовина, яку успішно використовують як підсилювач піни у миючих засобах, у косметології - як емульгатор, згущувач, антистатик в кондиціонерах для волосся, проявляє антисептичні властивості. У нафтовій промисловості КАПБ використовують у різних технологічних операціях завдяки здатності стабілізувати або, навпаки, руйнувати емульсії: як компонент бурових і тампонажних рідин, у флотаційних процесах, для зниження міжфазної напруги в системі “вода-нафта”, як коагулянт (деемульгатор) у процесах очищення нафтовмісних стічних вод тощо[18-20].

Вивчення впливу кількості КАПБ на процес очищення ВММО М-10Г₂К здійснювали за методикою, описаною вище, а отримані результати досліджень подано у табл. 4.

Аналізуючи результати, які подані у табл. 4, можемо стверджувати, що із збільшенням

кількості КАПБ відбувається незначне зростання значення кислотного числа та зниження вмісту механічних домішок. Практично повне вилучення вмісту емульгованої води в обводненій ВММО відбувається при використанні 5% мас. КАПБ. Водночас, із збільшенням кількості коагулянта відбувається зниження значень кінематичної в'язкості та ІВ. Механізм вилучення води з оливних емульсій кокамідопропілбетаїном полягає на його амфотерних поверхнево-активних властивостях, які дозволяють ефективно руйнувати стабільну міжфазну плівку між водною та оливною фазами. Після ослаблення захисної плівки, водні краплі зливаються одна з одною, утворюючи більші краплі. Надалі утворені більші краплі води утворюють окрему фазу, яка легко відділяється від оливи за допомогою відстоювання або центрифугування.

З метою підтвердження отриманих результатів був записаний ІЧ-спектр зневодненої ВММО при використанні 5% мас. КАПБ (рис. 4). У записаному спектрі були виявлені кисневмісні сполуки старіння оливи (органічні кислоти, спирти, альдегіди, кетони, етери) та підтверджено відсутність смуг поглинання гідроксильних груп, що свідчить про вилучення емульгованої води з оливи М-10Г₂К.

Нафтопереробна промисловість нашої держави випускає широкий спектр мінеральних моторних оливах як для легких автомобілів, так і для важкої техніки. Водночас широкоживаною для вітчизняних дизельних ДВЗ важкої та сільськогосподарської техніки є мінеральна моторна олива марки М-10ДМ, яка успішно виконує свої функції у дизельних двигунах. Під час її використання у ДВЗ вона зазнає усіх вище перелічених змін як і олива М-10Г₂К. Тому доцільно перевірити дію вибраного коагулянта на іншу нафтову відпрацьовану моторну оливу.

Таблиця 4

Вплив кількості КАПБ на експлуатаційні властивості очищеної оливи М-10Г₂К

КАПБ, % мас.	Кінематична в'язкість мм ² /с		Індекс в'язкості	Вміст води, %	Кислотне число, мг КОН/г	Вміст мех. дом., %
	50°C	100°C				
0	64,43	12,16	109	1,17	0,634	0,032
5	57,81	11,72	103	сліди	0,729	0,030
10	54,92	10,7	100	сліди	0,887	0,025
20	54,11	10,3	98	сліди	0,902	0,012

Примітки: температура процесу – 80 °С, тривалість – 30 хв.

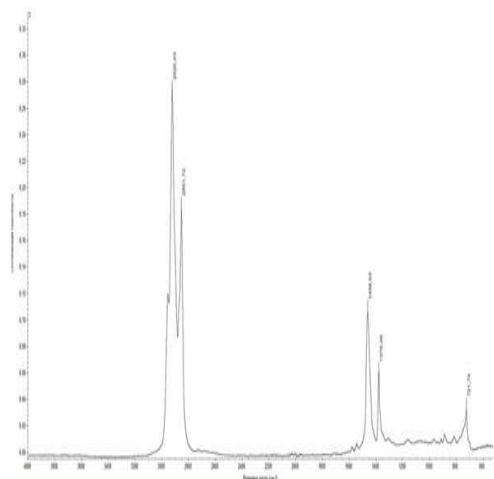


Рис. 4. ІЧ-спектр очищеної моторної оливи М-10Г₂К у присутності 10% мас. КАПБ

Процес коагуляції ВММО М-10ДМ здійснювали за вище встановлених оптимальних умов у присутності карбоксиметилцелюлози за методикою, описаною вище. Визначення експлуатаційних властивостей очищеної М-10ДМ здійснювали за стандартними методиками, а отримані результати досліджень подано у табл. 5.

Аналіз результатів досліджень, які подані в табл. 5, свідчить про зміну експлуатаційних властивостей товарної, відпрацьованої та коагульованої оливи М-10ДМ. Коагульована олива характеризується відсутністю вмісту води, більшим значенням індексу в'язкості, зменшенням кислотним числом і вмістом механічних домішок, порівняно з відпрацьованою оливою. Значення отриманих результатів досліджень підтверджені ІЧ-спектроскопічним дослідженням вихідної

(нової), відпрацьованої та коагульованої у присутності 10% мас КМЦ оливи.

Аналізуючи ІЧ-спектри товарної та відпрацьованої оливи М-10ДМ (рис. 5) можемо відмітити, що вони різняться між собою. У спектрі вихідної товарної оливи відсутні смуги поглинання, характерні для групи С=О, що ідентифікують первинні продукти старіння оливи (спирти, етери, альдегіди, кетони тощо). Водночас, у спектрі відпрацьованої оливи ці продукти ідентифіковані смугами поглинання С=О групи при 1745-1695 см⁻¹. Наявність карбонових кислот виявлено смугою поглинання карбоксильної групи за 1720-1670 см⁻¹, чого не виявлено у спектрі товарної оливи М-10ДМ.

Присутність води у відпрацьованій оливі М-10ДМ підтверджено смугою поглинання гідроксильної групи в області 3300-3400 см⁻¹, чого не виявлено у спектрі вихідної оливи М-10ДМ.

Аналізуючи ІЧ-спектр оливи М-10ДМ після коагуляції у присутності 10% мас. КМЦ можемо помітити суттєву відмінність від вище описаних спектрів. Як бачимо, у спектрі очищеної оливи М-10ДМ зменшились інтенсивності смуг поглинання, характерних для карбоксильної групи при 1720-1670 см⁻¹. Водночас, в області 3300-3400 см⁻¹, що характеризує присутність гідроксильних груп, спостерігаємо розтягнуту явно невиражену смугу поглинання та появу інтенсивної смуги поглинання при 1043 см⁻¹ характерну для валентних коливань групи С-О, що підтверджує присутність залишкових гідроксильних груп, які б могли залишитись від непрореагованої кількості КМЦ в очищеній оливі.

Таблиця 5

Порівняння експлуатаційних властивостей товарної, відпрацьованої та очищеної у присутності КМЦ мінеральної моторної оливи М-10ДМ

Показники	Олива М-10ДМ		
	Товарна	Відпрацьована	Після коагуляції
Кінематична в'язкість, мм ² /с 50°C 100°C	60,13 11,40	51,65 10,22	56,7 10,8
Індекс в'язкості	120	88	110
Вміст води, %	сліди	1,50	сліди
Кислотне число, мг КОН/г	1,30	2,71	0,55
Вміст мех. дом., %	0,023	0,062	0,041

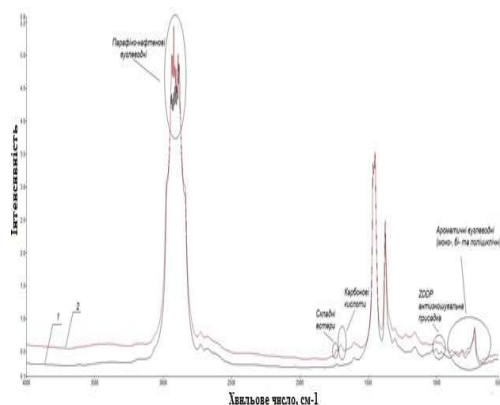


Рис.5. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) оливи М-10ДМ

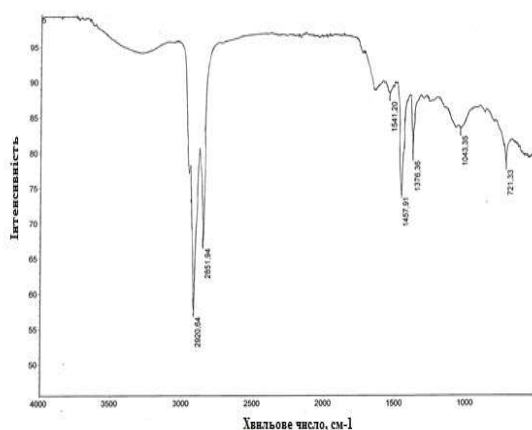


Рис. 6. ІЧ-спектр очищеної оливи М-10ДМ у присутності 10% мас. КМЦ

На основі отриманих результатів проведених досліджень можна констатувати, що використання різних за природою коагулянтів не впливає на якісний склад вуглеводневої частини очищеної оливи, однак, зниження значення кислотного числа, зменшення кількості механічних домішок та відсутність смуг коливань гідроксильних груп в записаних ІЧ-спектрах свідчить про успішність процесу коагуляції відпрацьованих мінеральних моторних оливи.

Висновки. Вивчено вплив кількості крохмалю на процес коагуляції відпрацьованої мінеральної моторної оливи М-10Г₂К. Встановлено, що за 80°C, тривалості 30 хв. та 10 % мас. коагулянта відбувається практично повне вилучення емульгованої води з ВММО, зменшення вмісту механічних домішок та незначне покращення вязкісно-температурних властивостей оливи, що підтверджено дослідним та ІЧ-спектральним методами аналізу.

Встановлено вплив кількості карбоксиметилцелюлози на процес коагуляції ВММО М-10Г₂К. Доведено, що при 10% мас. коагулянта відбувається повне вилучення емульгованої води, покращення значень вязкісно-температурних властивостей, зменшення вмісту механічних домішок та зниження значення кислотного числа. Успішність перебігу процесу очищення ВММО підтверджено дослідним та ІЧ-спектральним методами аналізу.

Доведено вплив кількості лауретсульфат натрію на процес коагуляції ВММО М-10Г₂К. Встановлено, що використання SLES у кількості 20% мас і більше забезпечує вилучення емульгованої води та не впливає на пониження значення кислотного числа та зменшення кількості механічних домішок.

Вивчено процес коагуляції ВММО М-10Г₂К у присутності кокамідопропілбетаїну як коагулянта. Доведено, що коагулянт КАПБ у кількості 10% мас. забезпечує практично повне вилучення вмісту емульгованої води, незначне зниження вмісту механічних домішок та покращення значень вязкісно-температурних властивостей очищеної ВММО. Однак, за встановленої кількості коагулянта відбувається зростання значення кислотного числа.

Для очищення ВММО методом коагуляції найбільш доцільно як коагулянт використовувати карбоксиметилцелюлозу в кількості 10% мас. за 80°C й тривалості процесу 30 хв. За встановлених оптимальних умов здійснення процесу було очищену відпрацьовану мінеральну дизельну оливу М-10ДМ. Очищена олива характеризувалась відсутністю емульсованої води, зниженим значенням кислотного числа та вмісту механічних домішок.

Для відновлення техніко-експлуатаційних властивостей ВММО після процесу коагуляції доцільно скерувати на комбіновані методи регенерації для забезпечення її повторного використання в різних галузях промисловості.

Література

1. Hrynyshyn O., Korchak B., Chervinsky T., Kochubei V. Change in Properties of M-10DM Mineral Motor Oil After Its Using in the Diesel Engine. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol. 11, No 3. P. 387–391. doi: 10.23939/chcht11.03.387.
2. Червінський Т., Гринишин О., Корчак Б. Регенерація відпрацьованих моторних оливи в присутності карбаміду. *Вісник Національного*

- університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2015. № 812. С. 158–163.
3. Korchak B., Hrynyshyn O., Chervinsky T., Polyuzhin I. Application of Vacuum Distillation for the Used Mineral Oils Recycling. *Chemistry & Chemical Technology*. 2018. Vol. 12, No 3. P. 365–371. doi: 10.23939/chcht12.03.365.
 4. Кузнецова О., Нетреба З. Дослідження старіння мінеральних гідравлічних олив. І. Фракційний склад. Технологічний аудит і резерви виробництва. 2015. Том 3, № 4. С. 64–68.
 5. Korchak B., Grynysyn O., Chervinsky T., Shapoval P., Nagursky A. Thermooxidative Regeneration of Used Mineral Motor Oils. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, No 1. P. 129–134. doi: 10.23939/chcht14.01.129.
 6. Dominguez-Rosado E., Pichtel J. Chemical Characterization of Fresh, Used and Weathered Motor Oil Via GC/MS, NMR and FTIR Techniques. *Proceeding of Indiana Academy Science*. 2003. Vol. 112, No 2. P. 109–116.
 7. Sánchez-Alvarracín, C.; Criollo-Bravo, J.; Albuja-Arias, D.; García-Ávila, F.; Pelaez-Samaniego, M.R. Characterization of Used Lubricant Oil in a Latin-American Medium-Size City and Analysis of Options for Its Regeneration. *Recycling*. 2021. Vol. 6, No 10. P. 1–22. doi: 10.3390/recycling6010010.
 8. Anand Kumar Tripathi, Ravikrishnan Vinu. Characterization of Thermal Stability of Synthetic and Semi-Synthetic Engine Oils. *Lubricants*. 2015. Vol. 3, No 1. P. 54–79. doi:10.3390/lubricants3010054.
 9. Zhirong Liang, Longfei Chen, Mohammed S. Alam, Soheil Zeraati Rezaei, Christopher Stark, Hongming Xu, Roy M. Harrison. Comprehensive chemical characterization of lubricating oils used in modern vehicular engines utilizing GC × GC-TOFMS. *Fuel*. 2018. Vol. 220. P. 792–799. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.142.
 10. Чайка О.Г., Ковальчук О.З., Чайка Ю.А. Моніторинг утворення відпрацьованих олив в Україні. Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». 2009. № 644. С. 221–224.
 11. Караулов А., Худолій Н. Автомобільні масла. Моторні і транспортні. Асортимент і застосування: навч. посіб. Київ: Райдуга, 2000. 165 с.
 12. V. Pelitli, Ö. Doğan, H. J. Köroğlu. Waste oil management: Analyses of waste oils from vehicle crankcases and gearboxes. *Global Journal of Environmental. Science. Management*. 2017. Vol. 3, No 1. P. 11–20. doi: 10.22034/gjesm.2017.03.01.002.
 13. Pantelis G. Nikolakopoulos, Stamatis Mavroudis and Anastasios Zavos. Lubrication Performance of Engine Commercial Oils with Different Performance Levels: The Effect of Engine Synthetic Oil Aging on Piston Ring Tribology under Real Engine Conditions. *Lubricants*. 2018. Vol. 6, No 4. P. 90–109. doi:10.3390/lubricants6040090.
 14. Атлас технологічних схем виробництва полімерів та пластичних мас на їх основі: навч. посіб. / Суберляк О., Яковенко Т., Бабаханова Т., Тхип І. Львів: НУЛП, 2002. 160 с.
 15. Rui Wang, Yi Feng, Yunqian Zhong, Yanzhao Zou, Mingjun Yang, Yucheng Liu, Ying Zhou. Enhancing Demulsification Performance for Oil–Water Separation through Encapsulating Ionic Liquids in the Pore of MIL-100(Fe). *Langmuir*. 2021. Vol. 37, No 27. P. 8232–8239. doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00945
 16. Ashwin Kumar Yegya Raman, Clint P. Aichele. Demulsification of Surfactant-Stabilized Water-in-Oil (Cyclohexane) Emulsions using Silica Nanoparticles. *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32, No 8. P. 8121–8130. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01368
 17. Pratik S. Gotad, Abdol Hadi Mokarizadeh, Mesfin Tsige, Sadhan C. Jana. Understanding Separation of Oil–Water Emulsions by High Surface Area Polymer Gels Using Experimental and Simulation Techniques. *Langmuir*. 2024. Vol. 40, No 46. P. 24622–24633. doi: 10.1021/acs.langmuir.4c03496.
 18. Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H. Effect of Demulsifier Properties on Destabilization of Water-in-Oil Emulsion. *Energy Fuels*. 2003. Vol. 17, No 6. P. 1554–1559. doi: 10.1021/ef030113e.
 19. Falode O.A., Aduroja O. Ch. Development of Local Demulsifier For Water - In- OilEmulsion Treatment. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Rese*. 2015. Vol. 24, No 1. P. 301–320.
 20. Drochomirecki J.M. Application of Bio and Biobased Surfactants as Demulsifiers for Destabilization of Water in Crude Oil Emulsions, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas, USA. 2023.

References

1. Hrynyshyn O., Korchak B., Chervinsky T., Kochubei V. Change in Properties of M-10DM Mineral Motor Oil After Its Using in the Diesel Engine. *Chemistry & Chemical Technology*. 2017. Vol. 11, No 3. P. 387–391. doi: 10.23939/chcht11.03.387.
2. Chervins'ky T., Hrynyshyn O., Korchak B. Reheneratsiya vidprats'ovanykh motornykh olyv v prysutnosti karbamidu. *Visnyk Natsional'noho universytetu «L'vivs'ka politehnika»*. Seriya: Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya. 2015. № 812. S. 158–163.
3. Korchak B., Hrynyshyn O., Chervinsky T., Polyuzhin I. Application of Vacuum Distillation for the Used Mineral Oils Recycling. *Chemistry & Chemical Technology*. 2018. Vol. 12, No 3. P. 365–371. doi: 10.23939/chcht12.03.365.
4. Kuznetsova O., Netreba Z. Doslidzhennya starinnya mineral'nykh hidravlichnykh olyv. I.

- Fraktsiynny sklad. Tekhnolohichnyy audyt i rezervy vyrobnytstva. 2015. Tom 3, № 4. S. 64–68.
5. Korchak B., Grynshyn O., Chervinsky T., Shapoval P., Nagursky A. Thermooxidative Regeneration of Used Mineral Motor Oils. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14, No 1. P. 129–134. doi: 10.23939/chcht14.01.129.
6. Dominguez-Rosado E., Pichtel J. Chemical Characterization of Fresh, Used and Weathered Motor Oil Via GC/MS, NMR and FTIR Techniques. *Proceeding of Indiana Academy Science*. 2003. Vol. 112, No 2. P. 109–116.
7. Sánchez-Alvarracín, C.; Criollo-Bravo, J.; Albuja-Arias, D.; García-Ávila, F.; Pelaez-Samaniego, M.R. Characterization of Used Lubricant Oil in a Latin-American Medium-Size City and Analysis of Options for Its Regeneration. *Recycling*. 2021. Vol. 6, No 10. P. 1–22. doi: 10.3390/recycling6010010.
8. Anand Kumar Tripathi, Ravikrishnan Vinu. Characterization of Thermal Stability of Synthetic and Semi-Synthetic Engine Oils. *Lubricants*. 2015. Vol. 3, No 1. P. 54–79. doi:10.3390/lubricants3010054.
9. Zhirong Liang, Longfei Chen, Mohammed S. Alam, Soheil Zeraati Rezaei, Christopher Stark, Hongming Xu, Roy M. Harrison. Comprehensive chemical characterization of lubricating oils used in modern vehicular engines utilizing GC × GC-TOFMS. *Fuel*. 2018. Vol. 220. P. 792–799. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.142.
10. Chayka O.H., Koval'chuk O.Z., Chayka YU.A. Monitorynh utvorennia vidprats'ovanykh olyv v Ukraini. *Visnyk NU «L'viv's'ka politehnika» «Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya»*. 2009. № 644. S. 221–224.
11. Karaulov A., Khudoliy N. *Avtomobil'ni masla. Motorni i transportni. Asortyment i zastosuvannya: navch. posib*. Kyiv: Rayduha, 2000. 165 s.
12. V. Pelitli, Ö. Doğan, H. J. Köroğlu. Waste oil management: Analyses of waste oils from vehicle crankcases and gearboxes. *Global Journal of Environmental Science. Management*. 2017. Vol. 3, No 1. P. 11–20. doi: 10.22034/gjesm.2017.03.01.002.
13. Pantelis G. Nikolakopoulos, Stamatis Mavroudis and Anastasios Zavos. Lubrication Performance of Engine Commercial Oils with Different Performance Levels: The Effect of Engine Synthetic Oil Aging on Piston Ring Tribology under Real Engine Conditions. *Lubricants*. 2018. Vol. 6, No 4. P. 90–109. doi:10.3390/lubricants6040090.
14. Atlas tekhnolohichnykh skhem vyrobnytstva polimeriv ta plastychnykh mas na yikh osnovi: navch. posib. / Suberlyak O., Yakovenko T., Babakhanova T., Tkhir I. L'viv: NULP, 2002. 160 s.
15. Rui Wang, Yi Feng, Yunqian Zhong, Yanzhao Zou, Mingjun Yang, Yucheng Liu, Ying Zhou. Enhancing Demulsification Performance for Oil–Water Separation through Encapsulating Ionic Liquids in the Pore of MIL-100(Fe). *Langmuir*. 2021. Vol. 37, No 27. P. 8232–8239. doi: 10.1021/acs.langmuir.1c00945
16. Ashwin Kumar Yegya Raman, Clint P. Aichele. Demulsification of Surfactant-Stabilized Water-in-Oil (Cyclohexane) Emulsions using Silica Nanoparticles. *Energy & Fuels*. 2018. Vol. 32, No 8. P. 8121–8130. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01368
17. Pratik S. Gotad, Abdol Hadi Mokarizadeh, Mesfin Tsige, Sadhan C. Jana. Understanding Separation of Oil–Water Emulsions by High Surface Area Polymer Gels Using Experimental and Simulation Techniques. *Langmuir*. 2024. Vol. 40, No 46. P. 24622–24633. doi: 10.1021/acs.langmuir.4c03496.
18. Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H. Effect of Demulsifier Properties on Destabilization of Water-in-Oil Emulsion. *Energy Fuels*. 2003. Vol. 17, No 6. P. 1554–1559. doi: 10.1021/ef030113e.
19. Falode O.A., Aduroja O. Ch. Development of Local Demulsifier For Water - In- OilEmulsion Treatment. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Rese*. 2015. Vol. 24, No 1. P. 301–320.
20. Drochomirecki J.M. Application of Bio and Biobased Surfactants as Demulsifiers for Destabilization of Water in Crude Oil Emulsions, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas, USA. 2023

Chervinsky T.I., Kazymyryv P.I. Coagulation purification of used motor oils

Waste petroleum oils are toxic compounds with low biodegradability and pose a significant environmental hazard. Their release into soils and water bodies causes particularly severe ecological damage. To restore the properties of used mineral motor oils, various technological operations based on physical, chemical, and physicochemical processes are applied to remove degradation products and contaminants. However, the most challenging for regeneration are water-contaminated used oils (oil emulsions), which contain substantial amounts of water or aqueous solutions of cooling mixtures that enter the oils during emergency situations. The difficulty in regenerating such oils arises from the fact that the water present inhibits physical purification methods – such as filtration, settling, sedimentation, and dehydration by atmospheric-vacuum distillation – due to the high stability of water – oil emulsions. The study examined the coagulation behavior of used mineral motor oil in the presence of several inexpensive and commercially available coagulants, including starch, carboxymethylcellulose, sodium laureth sulfate, and cocamidopropyl betaine. The effect of the type and dosage of these coagulants on the operational properties of the purified oil was determined. The application of 10 wt.% starch at 80 °C for 30 min. resulted in complete removal of emulsified water from the waste oil, decreased the concentration of solid

impurities, and slightly improved its viscosity-temperature characteristics. The incorporation of carboxymethylcellulose in the coagulation process also enabled complete removal of emulsified water, improved viscosity-temperature properties, reduced the amount of solid impurities, and lowered the acid number of the oil. In contrast, achieving the desired level of coagulation using sodium laureth sulfate required the addition of more than 20 wt.%. It was further demonstrated that cocamidopropyl betaine, used at a dosage of 10 wt.%, provided nearly complete removal of emulsified water, slightly reduced solid impurities, and improved viscosity - temperature properties. However, at a fixed dosage of cocamidopropyl betaine, the acid number of the refined motor oil increased. The effective performance of the selected coagulants in purifying used mineral motor oil was confirmed by both experimental results and IR spectroscopic analysis. The dehydrated and partially purified oil should subsequently undergo combined

regeneration methods to achieve complete restoration of its operational properties.

Keywords: waste oils; oil aging; oil regeneration; coagulation; surfactants; mechanical impurities; acid number; IR spectroscopy

Червінський Тарас Ігорович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: taras.i.chervinskyi@lpnu.ua

Казимирів Петро Іванович – аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: petro.i.kazymyryv@lpnu.ua

Стаття подана 20.11.2025.