



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Bensiini saamise võimaluse uuring põlevkivi ja
kasutatud mootoriõlide koospürolüüsi teel**

**Study of the possibility of obtaining gasoline by co-pyrolysis of
oil shale and waste motor oils**

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÖPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Aleksandr Nossov

Üliõpilaskood: 182592EDKR

Juhendaja: Larisas Grigorieva, PhD,
teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“01” juuni 2022

Autor: Aleksandr Nossov

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

“02” juuni 2022

Juhendaja: Larisa Grigorieva

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud “8” juuni 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees Antonina Zguro

/ nimi ja allkiri /

**LIHTLITSENTS
KÄTTESAADAVAKS
REPRODUTSEERIMISEKS**

**LÕPUTÖÖ
TEGEMISEKS**

**ÜLDSUSELE
JA**

Mina Aleksandr Nossov (sünnikuupäev: 11.07.1999)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „ Bensiini saamise võimaluse uuring põlevkivi ja kasutatud mootorõlide koospürolüüsi teel “, mille juhendaja on Larisa Grigorieva, PhD, teadur;

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Aleksandr Nossov, 182592EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16/17 Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Teadur, Larisa Grigorieva, larisa.grigorieva@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Bensiini saamise võimaluse uuring põlevkivi ja kasutatud mootorõlide koospürolüüsi teel

(inglise keeles) Study of the possibility of obtaining gasoline by co-pyrolysis of oil shale and waste motor oils

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvumine põlevkivi ja kasutatud mootoriõli pürolüüsiga seotud ringlussevõtu alase kirjandusega ja olemasolevate uuringutega.
2. Põlevkivist ja kasutatud mootoriõlist erineva vahekorraga segude koostamine ja pürolüüs.
3. Pürolüüsiõlide eraldamine destilleerimise teel fraktsioonideks.
4. Saadud bensiinide peamiste näitajate määramine ning kvaliteedi võrdlemine.
5. Pürolüüsi ja destilleerimise protsesside materjalibilansside koostamine.
6. Kasutatud komponentide koospürolüüsi efektiivsuse hindamine ning optimaalse variandi valimine.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade antud teemal.	28.02.21
2.	Katsete ja arvutuste tegemine, tulemuste baasil kokkuvõtte tegemine.	30.03.22
3.	Lõputöö vormistamine ja presentatsiooni kokkupanemine.	05.05.22

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "8" juuni 2022a

Üliõpilane: Aleksandr Nossov

"20" detsember 2021a

/allkiri/

Juhendaja: Larisa Grigorieva

"12" jaanuar 2022a

/allkiri/

Programmijuh: Antonina Zguro

"4" mai 2022a

/allkiri

SISUKORD

EESSÕNA	7
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU	8
SISSEJUHATUS	9
1. TEOREETILINE OSA	10
1.1 Mootoriõlid.....	10
1.2 Põlevkivi. Põlevkivi bensiin	18
1.3 Pürolüüs.....	20
1.4 Destilleerimine	24
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	25
2.1 Tooraine omadused	25
2.2 Uuringu etapid	27
2.4 Pürolüüsiõlide destilleerimine, mõjutavad tegurid	35
3. BENSIINI OMADUSTE MÄÄRAMINE	37
3.1 Tihedus	37
3.2 Elementkoostis.....	39
3.3 Keemiline grupikoostis	42
KASUTATUD KIRJANDUS	50
LISA 1 STANDARDID.....	52
LISA 2 QUARTZ INEO ECS 5w-30 OHUTUSKAART. KOOSTIS	53
LISA 3 QUARTZ INEO LONG LIFE 5w-30 OHUTUSKAART. KOOSTIS	54

EESSÕNA

Teema valik on tingitud pürolüüsi protsessi aktuaalsusest olme- ja tööstusjäätmete utiliseerimise seisukohast. Autor tänab kütuste tehnoloogia teadus- ja katselabori juhatajat Olga Pihli laboris uurimistöö tegemise võimaldamise eest, keemiainsener Dmitri Suštšikut abi eest töö teostamisel ning juhendajat teadurit PhD Larisa Grigorievat nõustamise ja abi eest lõputöö koostamisel ning kirjutamisel.

Võtmesõnad: koospürolüüs, kasutatud mootoriõli, põlevkivi, bensiin, diplomitöö

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

Alküülimine - on küllastumata süsivesinikgaaside töötlemise protsess kõrge oktaanarvuga komponentide saamiseks

Hõõrdevastane materjal - aine, millel on madal hõõrdetegur või mis on võimeline seda vähendama

Deparafiiniseerimine - normaalsete parafiinsete süsivesinike eemaldamine naftafraktsioonidest

Koagulatsioon - peenosakeste kleepumine suuremate moodustiste, näiteks helveste sadestamisel

Inhibiitor - aine, mis pärsib mis tahes füüsikalisi ja keemilisi protsesse

PAA - pindpinevusalandav pindaktiivne aine, mis koondub termodünaamiliste faaside piirile

Tseoliit - on adsorbeerivate omadustega looduslike naatrium- ja kaltsiumalumosilikaatide rühm

K.M.Õli - kasutatud mootoriõli

SISSEJUHATUS

Tänapäeval on jäätmete utiliseerimise probleem terav. Prügilasse ladestamine ja keskkonda viskamine kahjustab loodusobjekte. Ohtlike jäätmete hulka kuuluvad nii tahked plastikud, orgaanilised jäätmed ka kasutatud vedelikud, näiteks kasutatud mootoriõlid, mis on käesoleva uuringu objektiks. Need sisaldavad metalle, väävlit, lämmastikuühendeid ja muid saasteaineid. Väikestes kogustes kasutatud õlisid puhastatakse ja regenereritakse. Teist osa ei ole võimalik puhastada ning võib kasutatud õli ümbertöötlemine uueks kütuseks olla perspektiivne ringlussevõtu meetod. Selleks on võimalik kasutada termilise töötlemise meetodeid. Kohati kasutatav põletamismeetod on väga ebaefektiivne termotöötlusmeetod. Selle meetodi alternatiiviks võib olla termiline töötlemine ilma hapniku juurdepääsuta, mida nimetatakse pürolüüsiks. Mõnede jäätmeliikide väikeste koguste ja nende töötlemisega kaasnevate tehnoloogiliste raskuste tõttu võib teatud tüüpi toorainete koostöötlemine olla sobiv kõrvaldamisvõimalus. Põlevkivi koospürolüüsi protsess erinevat tüüpi kütustega on olnud pikka aega aktuaalne ja mõnel juhul paljulubav suund.

TalTechi Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskus (PKK), koos ettevõtetega, on viimastel aastatel tegelenud põlevkivil ja jäätmetel põhineva kütusekeemiaalaste teadusuuringutega. PKK-s on vajalikud vahendid kütuste saamise tööstusprotsesside modelleerimiseks. Nende seadmete hulka kuuluvad pürolüüsi retordid ja ESTT-5 katsestend. Seni on PKK katsestendis kasutatud kütuste saamiseks vaid tahket toorainet, näiteks põlevkivi, polümeerjätmeid, puidu biomassi jne. Kuid tulevikus on võimalik ümber töödelda vedelaid jäätmeid, näiteks mootoriõlisid. Need on auto-, tööstus- ja muud määrdeõlid. Käesoleva töö objektiks on valitud kasutatud autoõlid, mille kogus on Eestis märkimisväärne.

Lõputöö käigus tutvuti põlevkivi, mootorsõidukiõlide, pürolüüsi alase kirjandusega ning koostati nendel teemadel lühiülevaade. On uuritud põlevkivi võimalikku ühist pürolüüsi osade kasutatud mootorsõidukiõlidega. Saadud toodete analüüsimisel ja materjalibilansside koostamisel märgiti ära liittöötuse positiivsed ja negatiivsed küljed ning määrati protsessi optimaalsed tingimused. Samuti, on koostatud pürolüüsi ja pürolüüsiõlide destilleerimise protsesside materjalibilansid, samuti on graafiliselt illustreeritud bilansside muutused ja analüüside tulemused. Töös saadud tulemused pakuvad huvi põlevkivi ja kasutatud mootoriõlide ühispürolüüsi uurimisel nii laboratoorses pürolüüsireaktoris, kui ka tahke jahutusvedelikuga stendipaigaldises.

1. TEOREETILINE OSA

1.1. Mootoriõlid

Määrdeõlid kasutatakse sõiduautodes, veoautodes, traktorites, kompressorites, elektrigeneraatorites ja muudes seadmetes. Sõltuvalt mootori tüübist (bensiin, diisel, gaas jne), töörežiimist ja hooajast muutuvad nende omadused ja rakendused. Määrdeõlid koosnevad baasõlist ja aktiivsetest lisanditest, mis parandavad õli omadusi. Baasõli võib olla mineraalne või sünteetiline. Mineraalõli koostis sõltub toorainena kasutatavast naftast. Sünteetilise õli koostis sõltub lähtemonomeerist ja sünteesimeetodist.

Lisandid on sünteetilised ained, mida lisatakse baasõlidesse omaduste parandamiseks ning omandavad suure tähtsusega. Pärast baasõlide segamist lisanditega nimetatakse seda kombineeritud õliks. Oluline parameeter on lisandi aktiivsete elementide sisaldus.

Kasutusaja lõpus tuleb kasutatud mootoriõli nõuetekohaselt utiliseerida. Kõrgete temperatuuride mõjul ning õhuhapniku juuresolekul mootoriõlid lagunevad, oksüdeeruvad ja polümeeriseerivad. Need õlid võivad keskkonda sattudes põhjustada keskkonnale suurt kahju. Näiteks vette lekkides tekitab õli õhukindla kile, mis põhjustab veehoidla elanike surma. Maapinnale sattudes kemikaalid mürgitavad ja muudavad selle kasutuskõlbmatuks. Kanalisatsiooni suunamine toob kaasa reovee reostuse. Mootoriõlide põletamine on keskkonnale kahjulik kõrvaldamismeetod mürgiste põlemisproduktide moodustumise tõttu. Seetõttu on kasutatud mootoriõlide kõrvaldamiseks vaja alternatiivset meetodit. Üks neist võib olla pürolüüs, mis võimaldab muuta jäätmed uuteks väärtuslikeks toodeteks.

Mootoriõlide klassifitseerimine

Mootoriõlide klassifikatsioone on palju. Lihtsaim neist on päritolu järgi: mineraalne, sünteetiline, poolsünteetiline. Mineraalõlisid saadakse õli rafineerimisel, teatud fraktsioonide eraldamisel ja töötlemisel. Sünteetilised õlid on monomeeride sünteesi produkt. Poolsünteetilised õlid sisaldavad üle 25% sünteetilist õli (tavaliselt polü- α -olefiini või polüestri baasil).

Mineraalõlide omadused sõltuvad naftast, mis võib olla:

- parafiinilisega, parafiinide sisaldusega >75 %;
- nafteenilisega, nafteenide sisaldusega >75 %;
- aroomaatsega, aroomaatiliste ühendite sisaldusega >50 %;
- segatud, milles puudub valdav ühendite rühm. [11]

Sünteetilised õlid jagunevad:

- Polü- α -olefiinõlid (PAO) - kõige levinumad, eristuvad laia töötemperatuurivahemiku, kõrge viskoossusindeksi ja omaduste stabiilsuse poolest. Need ei moodusta tahma ega korrosiooni. Need segunevad hästi mineraalõlidega. Neid kasutatakse peamiselt universaalsete, käigukasti, hüdrovedelike loomiseks. Neil on sünteetilistest materjalidest madalaim hind. [11]

- Alküülitud aromaatsete ühendite õlid. Tootmiseks kasutatakse peamiselt alküülbenseeni, mida võib olla kahte tüüpi. Esimene on madala viskoossusindeksiga, mida segatakse naftenõlidega. Kasutatakse külmikute kompressorites. Teine on dialküülbenseen, millel on kõrgem viskoossusindeks. Seda kasutatakse kahetaktiliste mootorite mootoriõlide tootmiseks, sellel on head omadused madalatel temperatuuridel. [11]

- Polüglükoolõlid (PG). Need esindavad kolmandikku kõikidest õlidest nagu PAO õlid. Neid kasutatakse peamiselt mootori jahutusvedelikuna, pidurivedelikuna ja hüdraulikavedelikuna. Mootoriõlina - ei sobi, kuna neil on madal korrosioonikindlus. Neid kas ei segata mineraalõlidega või segatakse neid piiratud määral. Hinnatud nende madala süttivuse ja hangumispunkti tõttu. [11]

- Polüesterõlid (E). Asendamatu reaktiivlennunduses suure viskoossusindeksi (kuni 180), halba süttivuse ja madala hangumispunkti (alla miinus 50 °C) tõttu. Neid lisatakse PAO- ja mineraalõlidele kvaliteedi parandamiseks. [11]

- Fosforhappe estrid (PH). Nende eeliseks on põlematus. Moodustavad fosfaatkile, mis vähendab hõõrdumist ja kulumist. Segunevad mineraalõlidega. Kasutatakse kompressorites, kulumisvastaste lisanditena ja hüdraulikavedelikena. [11]

- Silikoonõlid (SI) Neil on keemiline inerts, termiline stabiilsus ja kõrgeim viskoossusindeks (~300). Lagunevad temperatuuridel üle 300°C. Kuid neil ei ole häid määrdeomadusi ja need ei segune mineraalõlidega. Neid kasutatakse kompressorites hüdraulikavedelike ja elektriisolatsiooniõlidena. [11]

- Fluori sisaldavad õlid (FK). Neil on mitmeid eeliseid, näiteks: keemiline inertsus, temperatuuri- ja oksüdatsioonikindlus, kõrged dielektrilised omadused. Nende puudused on: madal tahkestumistemperatuur, madal viskoossusindeks ja väga kõrge hind (sadu kordi kõrgem kui mineraal). Neid kasutatakse jahutusseadmetes ja kokkupuutel agressiivse keskkonnaga. [11]

Enamikus riikides on tavaks klassifitseerida õlid vastavalt SAE ja API õigusaktide. Esimese süsteemi kohaselt kasutatakse mootoriõlide klassifikatsiooni SAE J-300 (vt Tabel 1.1). Talviseid õleid tähistatakse numbriga koos tähega "w" (mis tähendab winter), näiteks, 0w, 5w, 10w, 15w, 20w, 25w. Suvistel õlidel on ainult arvud, näiteks, 20, 30, 40, 50, 60. Aastaringsetel õlidel on kahekordne tähis, kus tähistatakse kõigepealt talveindeksit, seejärel suveindeksit, näiteks 5w-40, 10w-30 jne. Mida väiksem on

number täheni "w", seda väiksem on õli viskoossus madalal temperatuuril ja vastavalt sellele on mootori külmkäivitus lihtsam. Mida suurem on sidekriipsu järel olev näitaja, seda suurem on õli viskoossus kõrgel temperatuuril ja seda usaldusväärsem on mootori määrimine suvekuumuses. [12]

Tabel 1.1 Mootoriõlide klassifikatsioon SAE süsteemi järgi [12]

Õli klass SAE järgi	Madalatemperatuuriline viskoossus		Kõrgetemperatuuriline viskoossus		
	Väntamine	Pumpamine	Viskoossus 100°C juures, mm ² /s		Min. viskoossus 150°C ja nihkelkiiruse 106 s ⁻¹ juures
	Maks. viskoossus temperatuuril, mPa·s		Min.	Maks.	
0w	6200, -35 °C juures	6000, -40 °C juures	3,8	-	-
5w	6600, -30 °C juures	6000, -35 °C juures	3,8	-	-
10w	7000, -25 °C juures	6000, -30 °C juures	4,1	-	-
15w	7000, -20 °C juures	6000, -25 °C juures	5,6	-	-
20w	9500, -15 °C juures	6000, -20 °C juures	5,6	-	-
25w	13000, -10 °C juures	6000, -15 °C juures	9,3	-	-
20	-	-	5,6	<9,3	2,6
30	-	-	9,3	<12,6	2,9
40	-	-	12,6	<16,3	2,9 (0W-40; 5W-40; 10W-40)
40	-	-	12,6	<16,3	3,7 (15W-40; 20W-40; 25W-40)
50	-	-	16,3	<21,9	3,7
60	-	-	21,9	26,1	3,7

Vastavalt API süsteemile on tavaks jagada õlid kahte kategooriasse: "S" –benssiini ja "C" –diiselmootorite jaoks või kasutada topeltmärgistust murdosa kaudu, näiteks "SF/CH". Mootori tüüpi tähistavale tähele järgneb täht, mis näitab kvaliteeditaset. Mida kõrgem on tähestikus järjekorras, seda paremat tööd õli annab ja seda kõrgem on selle kvaliteet.

Sõltuvalt tootmisaastast klassifitseeritakse bensiinimootorite õlide kaubamärgid järgmiselt:

- SH – alates 1993 a;
- SJ –alates 1996 a;

- SL –alates 2000 a;
- SM –alates 2004 a;
- SN – kaasaegsete autode jaoks. [12]

Diiselmotorite jaoks:

- CJ – alates 2006 a;
- CL – alates 2002 a;
- CH – alates 1998 a;
- CF – alates 1995 a;
- CE – alates 1993 a. [12]

Fraktsioonikoostise järgi jagunevad baasõlid järgmisteks osadeks:

- destillaat õlid, mis on üksikud fraktsioonid või nende segud. Kergetest destillaatidest saadakse kergeid tööstus-ja trafoõlised, keskmistest ja rasketest – mootoriõlised;

- kompaundid, mida saadakse destillaatide ja jäägiõlide segamisel;
- jääk õlid, mida kasutatakse ülekande -, silindri-ja muude õlide toorainena.

[11]

Mootoriõlide omadused

Õli kvaliteedi määramiseks on palju analüüse ja kvaliteediparameetreid. Võib välja tuua mõned kõige olulisemad. Õlide peamised omadused on: viskoossus, määrdevõime, tihedus, värv ja läbipaistvus, vee ja mehaaniliste lisandite sisaldus, leekpunkt, tahkumise ja hägususe temperatuurid. Leekpunkt - see on minimaalne temperatuur, mille juures vedeliku kohal tekivad aurud, mis süttivad tulega kokkupuutel. Tahkumise temperatuur – see on madalaim temperatuur, mille juures õli on endiselt liikuv. Hägususe temperatuur, mineraalõlide puhul on temperatuur, mille juures toimub parafiinide kristalliseerumine ja geelistumine. Keemilistest omadustest tuleb välja tuua keskkonna pH. Õlilisanditel võib olla nii aluseline kui ka happeline reaktsioon. Sellega seoses tuleb märkida õli leeliseline koguarv (TBN). Õli tuleb vahetada, kui leeliselisus kaob 50% algsest. Olulised on ka tuhasuse ja sulfaattuhasuse näitajad. Saadud tuhka koosneb metalloksiididest ja nende sulfaatidest, mis räägib lisandite ja orgaaniliste metalliühendite olemasolust. Tuleb märkida, et lisanditel on tugev mõju koksimisprotsessile. Sellega seoses määratakse see parameeter ainult baasõlides. [11]

Suurim huvi on parafiiniliste naftade vastu, sest nendel on kõrgeim viskoossusindeks. Suurimat huvi pakuvad parafiinõlid, millel on kõrge viskoossusindeks. Mõned kahjulikud nafta komponendid on õli jaoks väärtuslikud. Vaigud, rasvhapped ja nafteenhapped

suurendavad õli adsorptsioonkile kleepuvust ja vastupidavust. Määrimisvõime suureneb. Mõnedel lämmastiku-ja väevliühenditel on antioksidantsed omadused, teised pärsivad mootori osade keevitamist ja kleepumist kõrgel temperatuuril. [11]

Õlis sisalduvad lisandid avaldavad suurt mõju. Neil võib olla üks või mitu omadust korraga, neid jagatakse:

- Viskoosed – paranevad viskoossusindeksi – modifikaatorid (polümeer-ja kopolümeerpaksendajad, näiteks polüisobutüleen, polümetakrülaad) ja depressandid. Modifikaatorid ei ole madalal temperatuuril aktiivsed. Temperatuuri tõustes keerlevad polümeeri molekulid lahti, suurendades viskoossust, kompenseerides seeläbi kadusid. Mitte efektiivsed suure koormuse korral. Depressantidena kasutatakse alküül-naftaliini, alküül-fenoole ja teisi. Need pärsivad parafiini kristalliseerumist (~20%). See vähendab geelistumist madalatel temperatuuridel. [11]

- Määrdeomaduste parandavad lisandid - kulumisvastased, hõõrdumisvastased jne. Haardumisvastased lisandid (sisaldavad P, S, Cl, dialkalküülditiofosfaadi ja teisi ühendeid) reageerivad metalliga, moodustades tugeva kile (vastavalt fosfiid-, sulfiid- ja kloriid kile), mis kaitseb osi kõrgete koormuste ja temperatuuride eest. Väävel vähendab hõõrdumist ja fosfor vähendab kulumist. [11]

- Antioksidatiivsed, antioksidandid - pärsivad õli oksüdeerumist peroksiidide moodustumise etapis, moodustades passiivseid ühendeid. Metallide katalüütilise toime pärssimiseks kasutatakse orgaanilistel hapetel või etüleendiamiinidel põhinevaid deaktivaatoreid. [11]

- Korrosioonivastased - inhibiitorid. Neutraliseerivad happed, seovad niiskust ja moodustavad adsorptsiooni ja kemisorptsiooni kile. Värviliste metallide kaitsmiseks kasutatakse tsinkdialkilditiofosfaati (kokku võib õli sisaldada kuni 1,4 massi%) ja teised. Olulised on leeliselised lisandid. [11]

- Pindaktiivsed ained (PAA). Takistavad osakeste aglomeratsiooni. Varem kasutatud sulfonaadid või fosfonaadid põhjustavad suures koguses tuhka. Kaasaegsed lisandid on polümeeril põhinevad disperseerivad ained. Need hoiavad osakesi suspendeerituna, tagades mootori puhtuse. [11]

- Muud – vahutamisvastased ained, mis sisaldavad silikoonõlisid (polüalküülsiloksaanid ja teised polümeerid) jne. [11]

Uuringust [5] järeldeb, et põhimõtteliselt sisaldavad lisandid 2000 mg/kg kaltsiumi, 600 mg/kg fosforit, 800 mg/kg tsinki ja 100 mg/kg boori. Sõltuvalt lisaaine tüübist võib see sisaldada selliseid metalle nagu molübdeen, räni, magneesium ja mangaan. Kokku ulatub lisaainete arv keskmiselt 10 massi%.

Õlid, mis on juba oma tööea ületanud, võivad sõltuvalt õli kvaliteedist, auto seisukorrast ja hooldusest sisaldada saasteaineid. Keemilise koostise järgi jagunevad saasteained orgaanilisteks ja anorgaanilisteks. Anorgaaniliste saasteainete hulka kuuluvad mineraalid, vesi, õhk. Orgaanilistel saasteainetel on süsivesiniku ja mikrobioloogiline päritolu (vaigud, asfalteenid, karboksüülhapete soolad, bakterid, seened jne). Tuleb pöörata tähelepanu asjaolule, et õli värvi tumenemine on loomulik ega ole selle asendamise näitaja.

Mineraalsete baasõlide tootmine

Põhiliste mineraalõlide tootmine koosneb etappidest: atmosfäär- ja vaakumdestilleerimine, puhastamine, deparafineerimine ja muud modifitseerimise protsessid.

1) Atmosfäärdestillatsioon

Tooted on kergesti keevad fraktsioonid ja jääk – masuut, mida kasutatakse edasises etapis.

2) Vaakumdestilleerimine

Atmosfäärdestilleerimisel saadud masuuti destilleeritakse vaakumis. Saadakse vaakumdestillaat (T_{keem} 300-420 °C) ja jääk (T_{keem} 420-490 °C). Pärast kõigi fraktsioonide eraldamist jääb gudroon, mille $T_{keem} > 500$ °C. See moodustab umbes 20-30% lähteainest. [11]

3) Puhastamine

Selles etapis kasutatakse selektiivse, adsorptsiooni puhastamise ja deparafineerimise meetodeid. Ühel juhul võib neid puhastada madalalt, mis jätab mõned väevli -, lämmastiku -, happe- ja vaiguühendid. Järgmisena lisatakse lisaaineid ning saadakse madala kvaliteediga õlisid. Teisel juhul neid puhastatakse kõikidest lisanditest ja muudavad neid hüdrokrakkimise, hüdrotöötuse jms meetoditega. Selliste protsesside toode on kvaliteetne õli kaasaegsete mootorite kasutamiseks rasketes tingimustes. [11]

- Selektiivse puhastamise meetodil luuakse kahefaasilise süsteemi, milles lisandeid eraldatakse lahusti (furfural) abil. Eemaldatakse asfalteenilised ja aromaatsed ained, vaigud, tahked ja polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud. Sageli kasutatakse vahetult pärast vaakumdestillatsiooni. [11]

- Deparafineerimine lahustiga põhjustab tahkumise temperatuuri tõusu. Õli segatakse kahe lahusti (näiteks metüetüülketooni ja tolueeni) seguga. Saadud lahus jahutatakse temperatuurini 6-12 °C. Parafiinikristallid sadestuvad. Pärast seda filtreeritakse saadud segu ning õlist destilleeritakse lahusti. [11]

- Puhastamine adsorbentidega, milles kasutatakse pleegitavat savi või kristallseid alumiiniumsilikaate – tseoliite. Pärast teatud pooride suurusega adsorbendi valimist on võimalik selektiivselt puhastada vaigu -, asfalteeniühendeid, alkeene või polütsükliisi areene. Seda kasutatakse sageli pärast lahustiga ekstraheerimist. [11]

4) Parandamine

Baasõlide modifitseerimise meetodid on järgmised:

- Hüdrotöötlus, mille käigus katalüsaatori juuresolekul vesinik mõjutab küllastumata ja aromaatseid molekule. Moodustuvad küllastunud süsivesinikud. Samal ajal toimub väävli- ja lämmastikku sisaldavate ühendite eemaldamise protsess;

- hüdroisomerisatsioon on parafiinide katalüütiline toime, muutes need isoparafiinideks;

- Hüdrokrakkimine, mille tulemuseks on väävli -ja lämmastikuühendite eemaldamine. Hüdrokrakkimisel toimub polütsükliiliste aromaatsete ühendite hüdrogeenimine, nafteenitsükliite lõhustamine, parafiinahelate hävitamine ja isomerisatsioon. [11]

Süntetiliste baasõlide tootmine

Seda õlide tüüpi saadakse polümeeride või oligomeeride sünteesimisel erinevatest monomeeridest. Mõnel süntetilisel õlil on mineraalõlidega võrreldes paremad omadused. Näiteks on neil kõrgem viskoossusindeks, madalam tuleohtlikkus, madalam tahkestumistemperatuur, suurem vastupidavus temperatuuridele jne. Nende määrdeainete puuduseks on maksumus, mis ületab mineraalõlide maksumust mitu korda.

Süntetilised õlid valmistatakse monomeeride, näiteks etüleen, olsteen-olefiini ja teise monomeeri (propüleeni) polümeriseerimisel metallkatalüsaatori ja lahusti (tolueeni) juuresolekul. Süntetilised õlid valmistatakse monomeeride, näiteks etüleen, α -olefiini ja teise monomeeri (propüleeni) polümeriseerimisel metallkatalüsaatori ja lahusti (tolueeni) juuresolekul.

Turustatava õli tootmise viimane etapp on baasõli ja lisandite segamine segamistehastes.

Töötlemine

Võimaluse korral eelistatakse kasutatud mootoriõli taastada. Lihtsate meetoditega saab puhastada ainult mineraalõlisisid. Süntetilised ja poolsüntetilised õlid taastatakse kallimate meetoditega. Erinevate saasteainete, vananemis- ja oksüdatsiooniproductide eemaldamise meetodid võib jagada kolme rühma: füüsikalised, füüsikalise-keemilised ja keemilised. [6]

Füüsikalised meetodid hõlmavad tsentrifugaal -, vibratsiooni -, elektri -, gravitatsiooni - ja muudel jõududel põhinevaid protsesse. Filtreerimis -, sadestamis - ja tsentrifuugimismeetodid eemaldavad õlidest sellised saasteained nagu vesi ja koks. Tsentrifuugimine on kõige tõhusam puhastusmeetod mehaaniliste lisandite sisalduseni kuni 0,005% ja vesi alla 0,5%. Destilleerimise abil saate eraldada madala keemistemperatuuriga fraktsioone. [6]

Füüsikalise-keemilised meetodid hõlmavad adsorptsiooni, koagulatsiooni ja selektiivse lahustamise meetodeid. Pindaktiivsete ainete abil on hüübimisprotsessis võimalik peeneteralisi saasteaineid suurendada. See võimaldab edasist tsentrifuugimist tõhusamalt läbi viia. Adsorptsioon on tõhus, kuid kallis meetod. Kontakt adsorptsiooni korral on vajalik suures koguses sorbendi kõrvaldamine. Perculatsioonipuhastusmeetodis kasutatakse kallist sorbent-silikageeli. Vastuvoolu adsorptsioon liikuv sorbendikihis nõuab kalleid seadmeid. Teatud tüüpi adsorptsiooni-ioonivahetuse puhastamise abil saate õlidest eemaldada happelisi saasteaineid. See meetod põhineb ionivahetusvaikude (ioniitide) kasutamisel, mis ei lahustu süsivesinikes ja vees. Protsess viiakse läbi kas nende ainete segamisel kasutatud õlis või õli läbimisel nende ionide kaudu. Ioonide ruumilises võres olevad ionid asendatakse saasteainete ionidega. [6]

Kõige sagedamini kasutatavad keemilise puhastuse meetodid on leeliseline ja happeline. Need meetodid võimaldavad eemaldada vaigulisi ja happelisi ühendeid, samuti vett ja muid saasteaineid. Põhiolemus on kergesti eemaldatavate ainete moodustumine. Happelises puhastuses töödeldakse õlisid kontsentreeritud väävelhappega, mille tulemusel saab eemaldada asfaltoossed ühendid ja oksüdatsiooniproductid. Osa õlidest lahustub happes, teine polümeriseerub asfalteenideks. Ülejäänud vaigud muudetakse sulfohapeteks. Kõik need ühendid moodustavad happelise gudrooni. See on viskoosne sade. Kasutatud õlide regenerereerimisel kasutatakse umbes 3-5% kontsentreeritud (93-96%) väävelhapet. Protsessi temperatuur valitakse sõltuvalt õli viskoossusest. Autoõlide hilisemaks tootmiseks mõeldud destillaate töödeldakse 40-50 °C juures, segades 30 minutit. Tõhususe suurendamiseks viiakse läbi mitmeastmelise protsessi. Settimine kestab 6-8 tundi. Seejärel võib läbi viia leeliselise puhastuse (NaOH lahus, Na₂CO₃). Leeliselahuste kontsentratsioon on 5-10%. Naatriumhüdrosiidi tarbimine on 2-10%, sõltuvalt väävliühendite sisaldusest. Protsess viiakse läbi temperatuuril 70-80 °C. Seejärel sadestakse reaktsioonimassi, pestakse aurukondensaadiga ja kuivatatakse. [6]

Kvaliteetse puhastuse korral erineb regenerereeritud õli uuest. Sellel on vähem stabiilsust. Seetõttu tuleb seda sagedamini muuta. Neid õlisid ei kasutata kvaliteetsete kaubanduslike õlide saamiseks.

1.2. Põlevkivi. Põlevkivi bensiin

Põlevkivi

Põlevkivi on fossiil, mis tekkis põhjamasside kokkusurumisel. Balti basseini territooriumil nimetatakse seda kukersiidiks. See koosneb mineraalsetest ja orgaanilistest osadest. Orgaanilist osa nimetatakse kerogeeniks. Kerogeen on keeruline polümeerne aine. Seda iseloomustab nõrk vastupidavus termilise kokkupuute korral, seetõttu toimub selle lagunemine madalamatel temperatuuridel, erinevalt naftatoorainetest. Kerogeeni mõiste ei räägi ka aine keemilisest koostisest ja täpsetest omadustest, mis erinevad sõltuvalt fossiilide ladestusest. Lisaks võivad ühe maardla põlevkivi omadused nende omadustes erineda.

Enamik põlevkivi on madala kalorsusega. Nende termilise hävitamise korral saadakse kuni 10 massi% pürolüüsiõli. Seetõttu kasutatakse paljusid põlevkivi madala põlevkivi tõttu ehitusmaterjalide komponentidena jne. Eesti maardlate põlevkivi on kõrge kalorsusega ja nende põlemissoojus on üle 8 MJ/kg.

Põlevkivi pürolüüsisaaduste saagis sõltub purustamise astmest. Mida suurem on põlevkivi fraktsioon, seda suurem on poolkoksi saagis ja väiksem õli saagis. Tabelis 1.2 on toodud põlevkivi erinevate fraktsioonide pürolüüsisaaduste saagised. Eestis on välja töötatud mitu põlevkivi kuumtööstustehnoloogiat: Kiviter ja Petroter. Mõlemal on olulised erinevused, sealhulgas kasutatud põlevkivi erinev fraktsioon. Kiviteri protsessis kasutatakse fraktsiooni 25-125 mm suurust põlevkivi. Petroteri protsessi jaoks sobib fraktsioon kuni 25 mm.

Tabel 1.2 Põlevkivi erinevate fraktsioonide pürolüüsi materiaalsed bilansid

Reg №	Põlevkivi fraktsioon, mm	Toode saagis, massi%			
		Poolkoks	Pürolüüsiõli	Gaas	Vesi
967	0 – 6,3	76,82	15,79	6,49	0,90
1370	0,2 - 1,0	76,69	17,48	4,97	0,87
1371	1,0 - 2,0	77,96	16,61	4,47	0,97
1372	4,0 – 6,3	82,78	12,97	3,73	0,52

Tabelis 1.2 toodud üksikfraktsioonid (proovid Reg 1370-1372) saadi algsest põlevkivi Reg № 967 proovist.

Põlevkivi bensiin

Eesti maardlate põlevkivist saadud õlid sisaldavad kuni 25 massi% bensiini, 40 massi% diislikütust ja 35 massi% jääki. Selle eripära on fenoolide, hapnikuühendite sisaldus. Fenoolide, väävli puhastamine ja inhibiitorite lisamine võib oluliselt parandada bensiini kvaliteeti. Põlevkivibensiinid on spetsiifilise lõhnaga helepruunid vedelikud. Nende esialgne keemistemperatuur on 54,9 °C, tihedus (15 °C juures) vahemikus 780-820

kg/m³. Süttimistemperatuur atmosfäärirõhul on 238 °C. Teoreetiliselt on põlevkiviõlidadest võimalik saada kuni 25 massi% bensiini, praktiliselt - umbes 15 massi%. Tootmisel on järgmiste fraktsioonide sisalduse näitajad normaalsed: aromaatsed - 15-22 massi%, 70-80 massi% alifaatsed/parafiinseid süsivesinikuid ning 7-8 massi% hapnikku sisaldavaid ühendeid.

Autode kütusena kasutamiseks bensiinide jaoks kehtivad kvaliteedinõuded. Keskkonnastandardid erinevad heitgaaside maksimaalse lubatud koguse, keemilise koostise ja muude parameetrite poolest. Saadud bensiinide võrdlemiseks on valitud kehtivad EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017 ja 943: 2021 standardid (vt Tabel 1.3). Viimases kirjeldatakse nõudeid põlevkivibensiinidele. Põlevkivibensiin ei saa olla sama. Selle omadused isegi ühes riigis on väga erinevad. Põlevkivibensiini kvaliteet on oluliselt halvem kui naftabensiin. Seetõttu pole ühtegi standardit, mis reguleeriks rangelt põlevkivibensiini kvaliteediparameetreid. Kuid Eesti Energiaga koos KKT ja VKG välja töötanud standardi, mille ligikaudsed piirangud hõlmavad järgmist: tihedus, aromaatsete süsivesinike, väävli, lämmastiku ja hapniku sisaldus.

Tabel 1.3 EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017 ja EVS 943:2021 standartide kvaliteedi näitajad [20], [21]

Kvaliteedi näitaja	Mõõtühikud	EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017		EVS 943:2021	
		Min.	Maks.	Min.	Maks.
Oktaanarv		95,00	-	-	-
Aururõhk	kPa	-	60,00	-	-
Temperatuuril 100°C aurustanud osa, E100	mahu%	46,00	-	-	-
Temperatuuril 150°C aurustanud osa, E150	mahu%	75,00	-	-	-
Olefiinide sisaldus	mahu%	-	18,00	-	
Aromatiliste süsivesinikute sisaldus	mahu%	-	35,00	20,00	65,00
Benseeni sisaldus	massi%	-	1,00	-	-
Hapniku sisaldus	massi%		2,70	2,00	8,00
Lämmastiku sisaldus	massi%	-	-	0,05	0,3
Väävli sisaldus	massi%	-	0,001	1,00	1,50
Tihedus 15 °C juures	kg/m ³	720,00	775,00	750,00	800,00

Oktaanarv vastab isooktaani mahu% võrdlusseisus. Isooktaani on kõrge kokkusurumisastme korral raske süttida. Seega on 95 oktaanarvuga kütusel kunstliku segu detonatsioonikindlus 5 mahu% heptaan ja 95 mahu% isooktaan. Mida suurem on

oktaanarv, seda suurem on vastupidavus detonatsioonile. Seda indikaatorit mõõdetakse uurimis - ja mootori meetoditega. Toores põlevkivibensiinis seda parameetrit ei reguleerita, kuna selle väärtus on < 70 .

Süsivesinike erinevate fraktsioonide sisaldus on rangelt reguleeritud. Aromaatsete süsivesinike kõrge sisaldus suurendab mürgiste põlemisproduktide keskkonda sattumist.

Lämmastik ja väävel moodustavad ohtlikke oksiide. Väävel on ka katalüütiline mürk, kuigi mõnel selle ühendil võivad olla antioksidantsed omadused. Hapnikul on kõrge oksüdatiivne aktiivsus. Lisaks vähendab see kütuse lõplikku kütteväärtust.

1.3. Pürolüüs

Pürolüüs on termilise hävitamise protsess hapniku puudumisel. Seda tüüpi lagunemisel purunevad kõigepealt sidemed C-C, kuna sellel on vähem sidumisenergiat, seejärel C-H. Selle protsessi tulemuseks on tahke jääk, pürolüüsiõli, vesi ja gaasid. Protsessis saadud õli destilleeritakse ja töödeldakse muude puhastusmeetoditega. Vedelad pürolüüsisaadused võib jagada kahte faasi: vee ja veevaba faasid. Vesifaas sisaldab laias valikus madala molekulmassiga hapnikku sisaldavaid orgaanilisi ühendeid. Mitteeveefaasis on erineva molekulmassiga vees lahustumatud orgaanilised ained. Pürolüüsiagaas koosneb peamiselt sellistest komponentidest nagu: CO_2 , CO , CH_4 , H_2S , H_2 , kerged alkaanid jne. Hapniku puudumine pürolüüsi protsessis takistab paljude toksiliste ühendite moodustumist. Põlevaid gaase saab kasutada kütusena protsessi enda või muude eesmärkide säilitamiseks. Tahke jääk on täiteaine toodetes, millel pole kõrgeid tehnilisi nõudeid, asfaltkatete materjalide modifikaator, sorbent jne.

Pürolüüsi protsess toimub temperatuuridel umbes 500°C , sõltuvalt protsessi konkreetsetest tingimustest.

Sõltuvalt keskkonnast, kus toimub termiline lagunemine, jagunevad protsessid järgmisteks osadeks:

- pürolüüs - lagunemisprotsess hapniku puudumisel;
- gaasistamine - lagunemisprotsess kontrollitud hapniku koguse juuresolekul;
- põletamine on hapniku atmosfääris lagunemise protsess.

Pürolüüsi protsessi käigus toimuvad sellised reaktsioonid nagu:

- Dehüdrogeniseerimine, mida iseloomustab C-H sidemete katkestamine;

- hävitamine, mida iseloomustab C-C sidemete katkemine;
- isomerisatsioon;
- süntees (polümerisatsioon, tsükliseerimine, kondensatsioonireaktsioonid jne).

Pürolüüs erineb protsessi kiiruse ja temperatuuri, lõpliku temperatuuri poolest. See võib olla aeglane ja kiire, madal ja kõrge temperatuuriline. Sõltuvalt tingimustest muutuvad toodete saagised ja nende omadused. Ei saa väita, et aeglane pürolüüs (nt 3 tundi) viib täieliku lagunemiseni kui kiire (nt 3 minutit). Seevastu on võimalik sekundaarsete polümerisatsioonireaktsioonide arvu suurenemine. Tooraine lagunemisaste sõltub temperatuurist reaktori tsoonis, segamisest, soojusekandja olemasolust/mahust. Seega, kontrollides kõiki parameetreid ja rõhutades optimaalset, on võimalik leida õige režiim kiireks pürolüüsiks, millel on aja ja efektiivsuse osas selge eelis aeglase ees.

Pürolüüsiprotsess on saavutanud tööstusliku ulatuse ja väga tõhusa rakendamise ainult Eestis. Praegu on suur huvi jäätmete ringlussevõtu vastu pürolüüsi teel. Tundub, et pürolüüsiprotsess on sellele probleemile ideaalne ja lihtne lahendus. Jäätmete asetamisega reaktorisse on võimalik saada väärtuslikku kütust ja väikest kogust tahket jääki. Praktikas on jäätmete pürolüüsi protsessi väga raske rakendada. Nendel juhtudel, kui taaskasutus on siiski võimalik, tekib teine probleem, tekib palju mürgiseid ühendeid. Lisaks tuleb utiliseerida ohtlikke metalle ja muid saasteaineid sisaldavad jäägid. Sorteerimata jäätmete ringlussevõtt võib nende heterogeense koostise tõttu olla veelgi suurem väljakutse.

Petroter ja Enefit-140 tehnoloogiad

Petroter ja Enefit-140 tehnoloogiad on välja töötatud kuni 25 mm väikese fraktsiooniga põlevkivi töötlemiseks. Protsess keskendub vedelate toodete maksimaalse koguse saamisele. See koosneb mitmest etapist.

Esiteks laaditakse põlevkivi tihenduskambrisse. Järgmisena söödetakse toormaterjali tigu abil õhukuivatisse. Kuivatamist tagavad suitsugaaside tarnimine, mis on kuumutatud temperatuurini umbes 600 °C. Spetsiaalne konstruktsioon, mille põhjas on kitsendatud sektsioon, tagab põlevkiviosakeste purskkaevu. Kuivatatud põlevkivi temperatuur on 100 °C. Valmis tooraine suunatakse kuuma gaasi vooluga tsükloniaurudesse, kus toimub kuiva kütuse eraldamine, seejärel laaditakse need tihenduskambritesse. Gaas läheb puhastamiseks. [19]

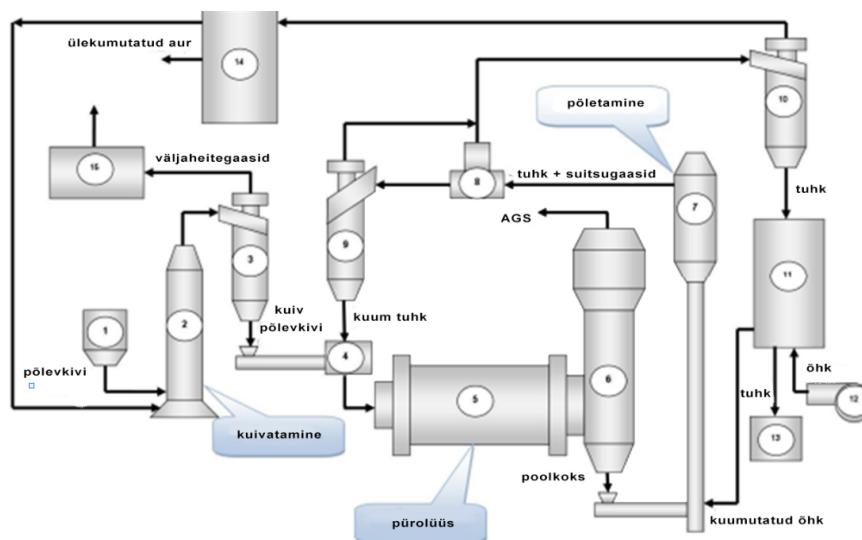
Järgmine samm on kuiva põlevkivi segamine 800 kraadini kuumutatud soojusekandjaga massisuhtes 1:2 - 2,5. Selles etapis toimub põlevkivi lagunemine ja kogu segu keevitamine. Liikuva reaktsioonimassi saadetakse trumli tüüpi reaktorisse, milles materjal on umbes 15 minutit. Sõltuvalt tooraine: tahke soojsekanja suhtest on võimalik

reguleerida protsessi temperatuuri ja muuta režiimi. Pürolüüsi optimaalne režiim on 480 °C. [19]

Gaasilised pürolüüsisaadused puhastatakse tolmu kambris, kus toimub gravitatsiooniline sadestumine. Poolkoksi eraldamine auru-gaasisegust tagab tsüklonisüsteem. Seejärel suunatakse gaas märjale puhastamisele, kus toimub raskete õlide osaline sadestumine. Puhastatud auru- ja gaasisegu saadetakse destilleerimiskoloni. Selles eralduvad kesk-raske ja petrooleumi fraktsioonid. Bensiin ja vesi kondenseeruvad külmpapis. Kondensatsiooniruum koosneb kondensaatorikülmikutest, separaatoritest, tagasijooksukolonnidest ja absorptsioonikolonnidest. Mittekondenseeruvad gaasid suunatakse kateldesse kütuse kujul. [19]

Poolkoksi laaditakse tolmu kambrist maha ja saadetakse aerofonteeritud ahju. Selles põletatakse see kuumutatud õhu osalusel kuni 400 °C. Maagaasi tarnitakse süütekolde ainult käivitamisel. Püsiseisundi korral peatatakse selle voog. Ahjus poolkoks süttib. Seda põletatakse temperatuuridel umbes 780-830 °C. Õhu osaline puudumine põletamise ajal põhjustab hapniku puudumist suitsugaasis. See sisaldab peamiselt selliseid komponente nagu CO, H₂, CH₄ jne. Tuhk, mis on poolkoksi põletamise produkt, saadetakse soojusekandja tsüklonitesse. [19]

Petroteri protsessi tehnoloogiline skeem on esitatud Joonisel 1.1. Petroter ja Enefit-140 tehnoloogiate erinevus seisneb selles, et Enefit-140 tehnoloogial puudub jäätmekatel ja tuhasoojusvaheti.



Joonis 1.1 Petroter protsessi tehnoloogiline skeem [19]

1 – toores põlevkivi punker, 2 – aerofonteeritud kuivati, 3 – põlevkivi tsüklon, 4 – segisti, 5 – horisontaalne pöörlev reaktor, 6 – tolmu kamber, 7 – aerofonteeritud kamin, 8 – soojusekandja übersõit, 9 – soojusekandja tsüklon, 10 – tuha tsüklon, 11 – tuha soojusvaheti, 12 – õhupuhur, 13 – tuha niisutaja, 14 – jäätmekatla, 15 – elektrofilter suitsugaasid. [19]

Pürolüüsi seade

Põlevkivi ja kasutatud mootoriõli koospürolüüsiks kasutati seadet (vt Joonis 1.2), mis koosneb:

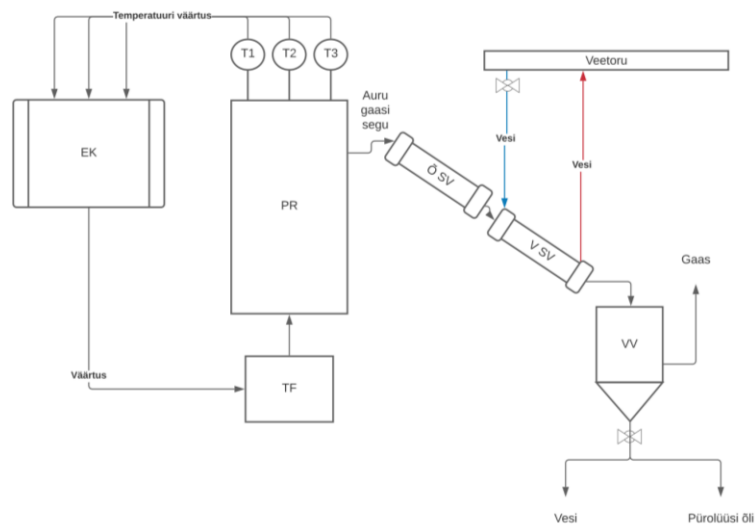
- elektriküttega retordist mahutavusega kuni $7,8 \text{ dm}^3$;
- kondensatsioonisüsteemist, sealhulgas õhu- ja veejahutitest;
- vedeliku vastuvõtjast mahuga $1,2 \text{ dm}^3$;
- gaasi väljalasketorust.

Töö tegemisel saadud andmeid saab võtta aluseks kasutamiseks tootmisettevõttes.



Joonis 1.2 Pürolüüsi seade [autori foto]

Enne pürolüüsi tuleb tooraine kuivatada. Kasutatud materjali fraktsioon ei tohi olla liiga väike (näiteks suurem osa proovist on väiksem kui $200 \mu\text{m}$). Suur hulk väikeseid osakesi võib kaasa tuua tooraine kaasahaaramise ja reaktori toru väljalaskeava ummistumise. Proovi laaditakse eelnevalt kaalutud metallist retorti ja asetatakse elektriküttega kambrisse. Kütteala suletakse poltidega ühendustega metallist äärikukattega ja soojusisolatsiooniga mineraalvillaga. Kuulventiili avamisel juhitakse külma vett vesijahutisse. Järk-järgult seatakse temperatuuri juhtpaneelil. Eraldunud auru-gaasi segu (AGS) liigub läbi gaasi väljalasketoru vastuvõtjasse, jahutades samal ajal. Protsessi lõpus tühjendatakse pürolüüsiõli. Pärast jahutamist pestakse seadet lahustitega. Selle stendi skeem on näidatud Joonisel 1.3.



Joonis 1.3 Aeglasse pürolüüsi stendi skeem [autori joonis]

PR – pürolüüsi retort, Õ SV – õhu soojusvaheti, V SV – vee soojusvaheti, VV – vedeliku vastuvõtja, EK – elektrikilp, TF – trafo, T1 – retordi sein temperatuur, T2 – temperatuur retodri keskel, T3 – auru-gaasi segu temperatuur.

1.4. Destilleerimine

Destilleerimine on läbi viidud fraktsioonikoostise atmosfäärirõhul määramise apraadiga Normalab NDI Basic (vt Joonis 1.4). Veevanni vajaliku temperatuuri säilitamiseks kasutati jahuti Huber ministat 230.



Joonis 1.4 Fraktsioonikoostise määramise aparaat Normalab NDI Basic ja jahutaja Huber ministat 230 [autori foto]

Pürolüüsiõli kuumutamine kolvis tagab metalliline spiraal. Kuna seade on poolautomaatne, on vajalik käsitsi perioodiline küttevõimsuse suurendamine.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. Tooraine omadused

Uuringus kasutati kasutatud mootoriõlised QUARTZ INEO LONG LIFE 5w-30 (K.M.Õli 1) ja QUARTZ INEO ECS 5w-30 (K.M.Õli 2). Need kuuluvad universaalsete sünteetiliste õlide hulka. Enne katseid on määratud nende omadused, mis on toodud Tabelis 2.1.

Tabel 2.1 Kasutatud mootoriõlide omadused

Näitaja	Mõõtühikid	QUARTZ INEO LONG LIFE 5W-30	QUARTZ INEO ECS 5W-30
Mehaaniliste lisandite sisaldus	massi%	0,03	0,01
Vee sisaldus	massi%	0,49	0,26
Tihedus 15 °C juures	kg/m ³	858,03	862,20
C	massi%	82,80	83,35
H	massi%	13,81	14,04
N	massi%	0,20	0,25
S	massi%	0,23	0,22
O	massi%	2,97	2,14

Tabelist 2.1 järeldub, et kasutatud õlides on vähe mehaanilisi saasteaineid ja kogunenud vett. Elementanalüüsist järeldub, et neil on madal väävlisisaldus, ainult 0,22 - 0,23 massi%. Seda tüüpi õlide aluseks on palju süsivesinikke ja lisaaineid. Tabelites 2.2-2.3 on näidatud selles uuringus kasutatud õlide kompositsioonid, kirjeldatakse nende õlide koostisosi. Andmete puudumise tõttu pole täpset koostist võimalik täpsustada. QUARTZ INEO LONG LIFE 5w-30 mootoriõli keemiline koostis on esitatud Tabelis 2.2. Selle õli tootjad väidavad selle sünteetilist päritolu. Esitatud õli koostisest järeldub, et see õli ei ole täielikult sünteetiline. Suurema osa sellest moodustavad hüdrokrakkimise tooted.

Tabel 2.2 QUARTZ INEO LONG LIFE 5W-30 koostis [13]

Komponent	Viskoossus 40°C juures, sSt	CAS-No	Sisaldus, massi%
Naftadestillaadid, hüdropuhastatud raske parafiin, C20-50	19	64742-54-7	30,0-40,0
Nafta määrideõlid, hüdropuhastatud neutraalsed süsivesinikud, C20-50	32	72623-87-1	3,0-5,0
Nafta määrideõlid, hüdropuhastatud neutraalsed süsivesinikud, C15-30	15	72623-86-0	3,0-5,0
Bensenamiin	-	36878-20-3	1,0-2,5
C14-16-18 Alküülfenool	-	-	0,1-0,3

Kõik süsivesinike segud on naftafraktsioonide rafineerimise tooted.

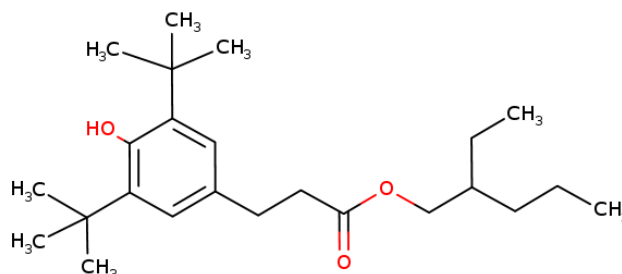
- Hüdropuhastatud raske parafiin (CAS - 64742-54-7) on süsivesinikute (enamasti küllastunud) segu, mis on saadud naftafraktsioonide töötlemisel vesinikuga katalüsaatori juuresolekul. See sisaldub ka selles uuringus kasutatud teises õlis. [17]
- Neutraalsed süsivesinikud C20 - 50 (CAS - 72623-87-1 ja 72623-87-1) on katalüsaatori juuresolekul kerge, raske vaakumgaasiõli ja vesinikuga deasfaltiseerimise jäägi töötlemise produkt. [16]
- Neutraalsed süsivesinikud C15 - 30 on kerge ja raske vaakumgaasiõli vesinikuga töötlemise produkt katalüsaatori juuresolekul.
- Bensenamiin (CAS - 36878-20-3) lühendatud valemiga C₃₀H₄₇N. Õlilisand.
- Alküülfenoolid. Neid nimetatakse viskoosseteks lisanditeks, need takistavad ka õli oksüdeerumist, süsiniku sadestumist ja neil on puhastavad omadused.

QUARTZ INEO ECS 5w-30 mootoriõli keemiline koostis on esitatud Tabelis 2.3. Selle õli koostisest järeldub ka, et selle päritolu on mineraalne, mitte sünteetiline, nagu tootja väidab. See tegur on oluline seda tüüpi õlide pürolüüsi protsessi mõistmiseks.

Tabel 2.3 QUARTZ INEO ECS 5W-30 mootoriõli koostis [14]

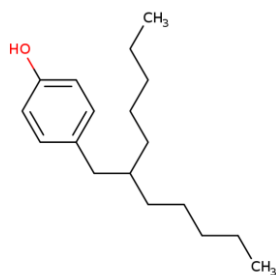
Komponent	Viskoossus 40°C juures, sSt	CAS-No	Sisaldus, massi%
Nafta destillaadid, hüdropuhastatud raske parafiin, C20-50	19	64742-54-7	60,0-70,0
Nafta destillaadid, hüdropuhastatud kerge parafiin, C15-30	19	64742-55-8	3,0-5,0
Benseenpropaanhape, 3,5-bis(1,1-dimetüületüül) - 4-hüdroksü -, C7-9-hargnenud alküülestrid	-	125643-61-0	3,0-5,0
Dodetsüülfenool, hargnenud	-	121158-58-5	0,010-0,025

- Benseenpropaanhappel (CAS - 125643-61-0) on lühendatud valem C₁₈H₂₈O₃ (vt Joonis 2.1). See on lisand selles õlis.



Joonis 2.1 Benseenpropaanhappel põhineva lisaaine struktuurivalem [15]

- Hargnenud dodetsüülfenool (CAS - 121158-58-5), selle struktuurivalem on esitatud Joonisel 2.2. See on selle õli lisand.



Joonis 2.2 Hargnenud dodetsüülfenooli struktuurivalem [18]

Uuringuks kasutatud põlevkivi fraktsiooniline koostis on 0-6,3 mm. Antud põlevkivi uurimisel pürolüüsi retordis on eelistatav proovi eelpurustamine ja homogeniseerimine. Tuleb märkida, et ühe tooraine fraktsioonid võivad tinglikult elementaarse koostise poolest märkimisväärselt erineda (vt Tabel 2.4). Iga fraktsiooni tuhasisaldus, vastavalt poolkoksi ja muude pürolüüsisaaduste saagis, on erinev. Selles uuringus kasutati põlevkivi algfraktsiooni eesmärgiga läheneda tegelikele tootmistingimustele.

Tabel 2.4 Põlevkivi tehniline ja elementkoostis

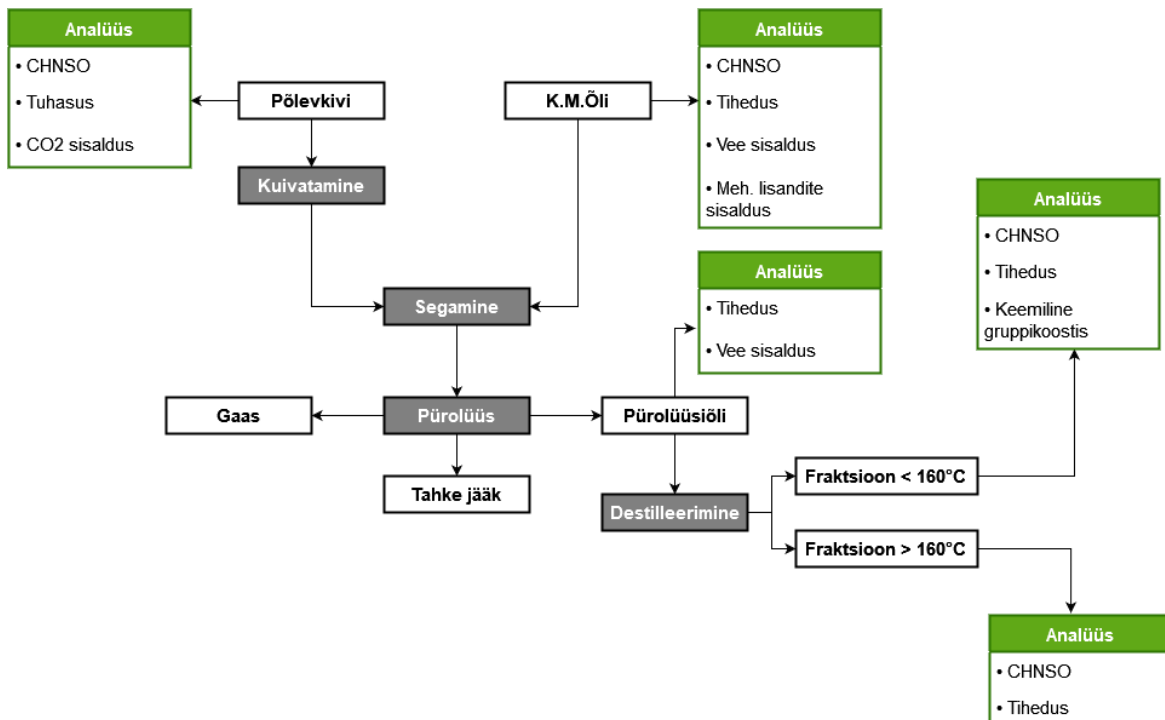
Reg N ^o	Fraktsioon , mm	Niiskus , massi %	Tuhasus , massi%	Sisaldus, massi%					
				CO ₂	C	H	N	S	O
967	0 - 4,0	0,6	47,90	19,80	30,81	3,36	0,08	1,64	22,8
1370	0,2 - 1,0	0,60	50,20	19,00	29,41	3,09	0,10	1,47	15,13
1371	1,0 - 2,0	0,50	50,70	22,90	27,58	2,78	0,09	1,42	16,93
1372	4,0 - 6,3	0,50	52,80	27,00	23,22	1,94	0,08	1,73	19,73

2.2. Uuringu etapid

See uuring hõlmab nelja etappi:

- proovide ettevalmistamine;
- pürolüüs;
- destilleerimine;
- analüüs.

Põlevkivi segati vajalikus vahekorras kasutatud õliga. Valmis segu pürolüüsi. Termilise töötlemise tooted koguti ja analüüsi. Vedelad tooted (pürolüüsiõli) destilleeriti bensiini fraktsiooni eraldamiseks. Saadud bensiinide jaoks määrati tihedus, keemilise grupi- ja elemendikoostis. Ülaltoodud plokk-skeem näitab uurimisetappide järjestust (vt Joonis 2.3).



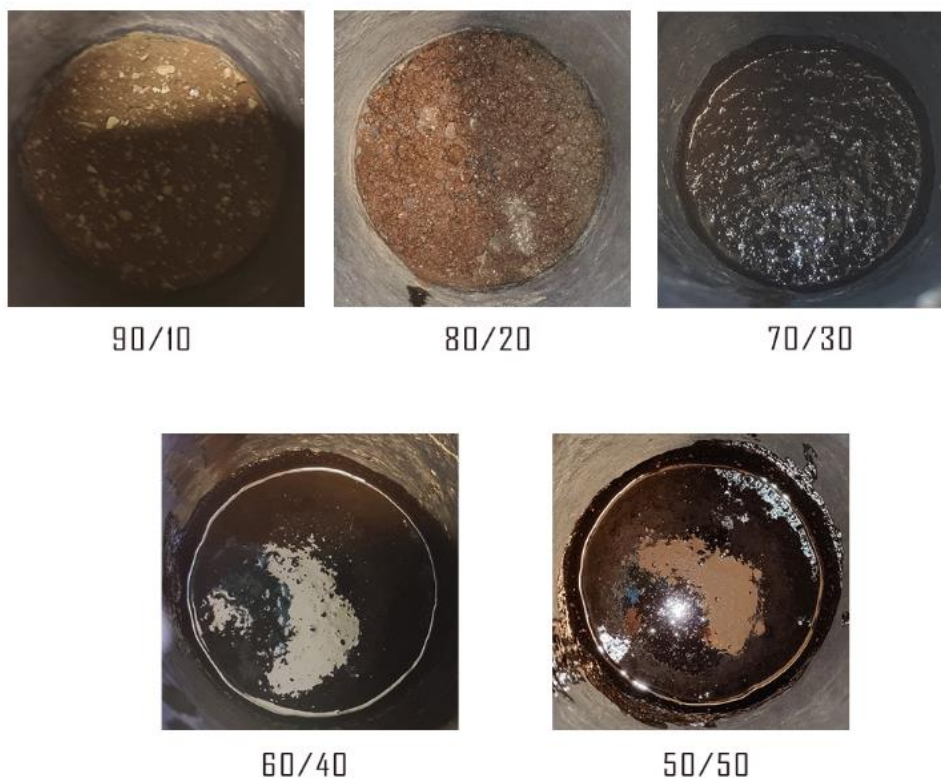
Joonis 2.3 Uuringu läbiviimise plokk-skeem [autori joonis]

Proovide ettevalmistamine

0-6,3 mm fraktsiooni algne põlevkivi sisaldab märkimisväärses koguses niiskust. Pürolüüsiõli veesisalduse vähendamiseks kuivatati seda kuivatuskapis 8 tundi temperatuuril 60 °C.

Pürolüüsitava segu komponentide segamine oli tehtud otse retordis, et vältida tooraine kadu segu anumast ülevoolamisel/valamisel. Retorti on lihtne eemaldada, kaaluda ja puhastada, seega pole vaja kasutada teist anumad.

Pürolüüsiks kasutati QUARTZ INEO Long Life 5w-30 mootoriõli. Sõltuvalt kasutatud õli kogusest on pürolüüsisegu erineva konsistentsiga. 10 massi% õli lisamisel tooraine jääb lahtiseks. Kontsentratsiooni suurenemisega kuni 20 massi% Põlevkivi neelab suurema osa õlist. Suuremates paigaldustes õlisisaldus > 20 massi% põhjustab tooraine lekkimist laadimisseadmest. Kui segus kasutatud õli on üle 30 massi%, siis tuleks arvestada tooraine kogumassi voolavust ja kleepuvust. Joonisel 2.4 on erinevate suhetega segude fotod. Need näitavad segu konsistentsi üleminekut kuivalt vedelale.

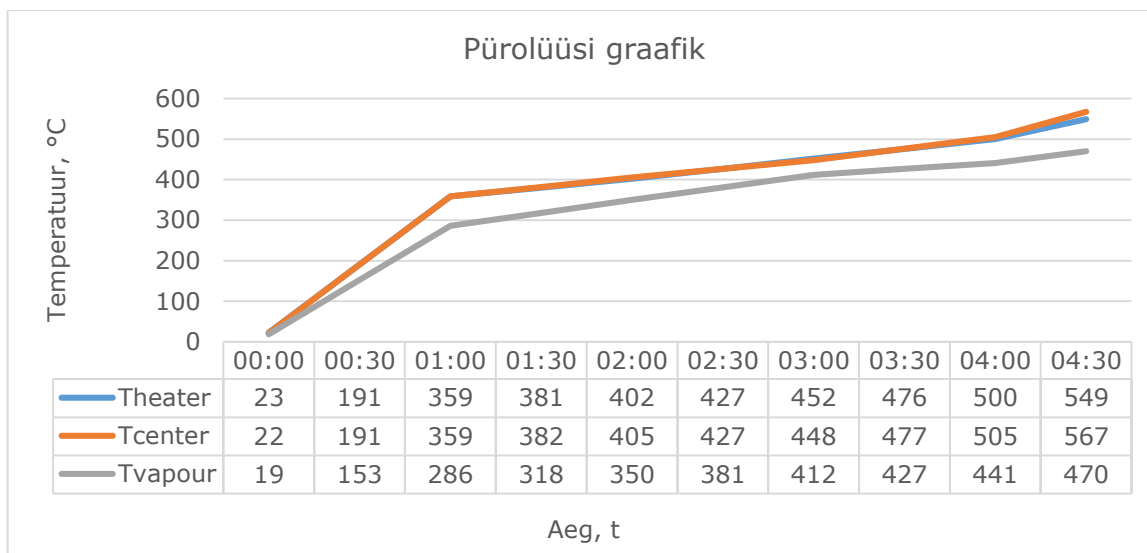


Joonis 2.4 Pürolüüsiks valmistatud segud [autori fotod]

Segude pürolüüs

Uuringu läbiviimiseks koostati põlevkivi: mootoriõli segud erinevate komponentide massisuhetega (vt Tabel 2.5).

Pürolüüsi ajal määrati temperatuurid intervallidega 30 min. Kuumutamistemperatuuri edasise tõusu peamine kriteerium on segu ja kütteseadme temperatuuride võrdsustamine. Määratud temperatuuri saavutamise pürolüüsitava segu keskel näitab selle täielikku kuumutamist. Retordi kuumutamise esimene väärtus on 360 °C. järgnevad seatud temperatuurid on 400, 450, 500 ja 550 °C. Veevanni temperatuur on 13 ± 2 °C. Kõik proovid allutati pürolüüsile samadel tingimustel. Maksimaalsed temperatuurihälbed erinevate katsete ajavahemikes ei ületanud ± 15 °C. Pürolüüsi kogukestus on 4,5 tundi. Joonisel 2.5 on kujutatud pürolüüsitava segude kuumutuskõver. See näitab küttekeha (T_{heater}), keskpunkti (T_{center}) ja aurude (T_{vapour}) temperatuure. T_{heater} näitab elektriahju temperatuuri väärtust. T_{center} - temperatuur pürolüüsitud segu keskel, kus asub termopaar. Kolmas termopaar vastutab näitude eest aurudes, mis asub kõigist teistest kõrgemal kohas, kus PGM retordist kondensaaditorusse siseneb.



Joonis 2.5 Pürolüüsitavate segude kuumutuskõver [autori joonis]

Tabelis 2.5 on toodud uuritud segude pürolüüsi materjalibilansid. Tänu nendele bilansidele saab tuvastada mitmeid sõltuvusi.

Õlide pürolüüsi materjalibilansid on toodud Tabelis 2.5. Selgus, et ECS-õli pürolüüsi käigus on vedelate toodete saagis madalam kui Long life õlil. Selline õli on koostiselt kergem. Selles sisalduvad süsivesinikud on vähem viskoossed kui pika elueaga õlis (vt Tabel 2.2-2.3). Võib oletada, et ECS-õli pürolüüsi käigus tekib rohkem madala molekulmassiga ühendeid, mida 12 °C kastepunkti juures ei saa kinni püüda.

Tabel 2.5 Pürolüüsi materjalide bilansid

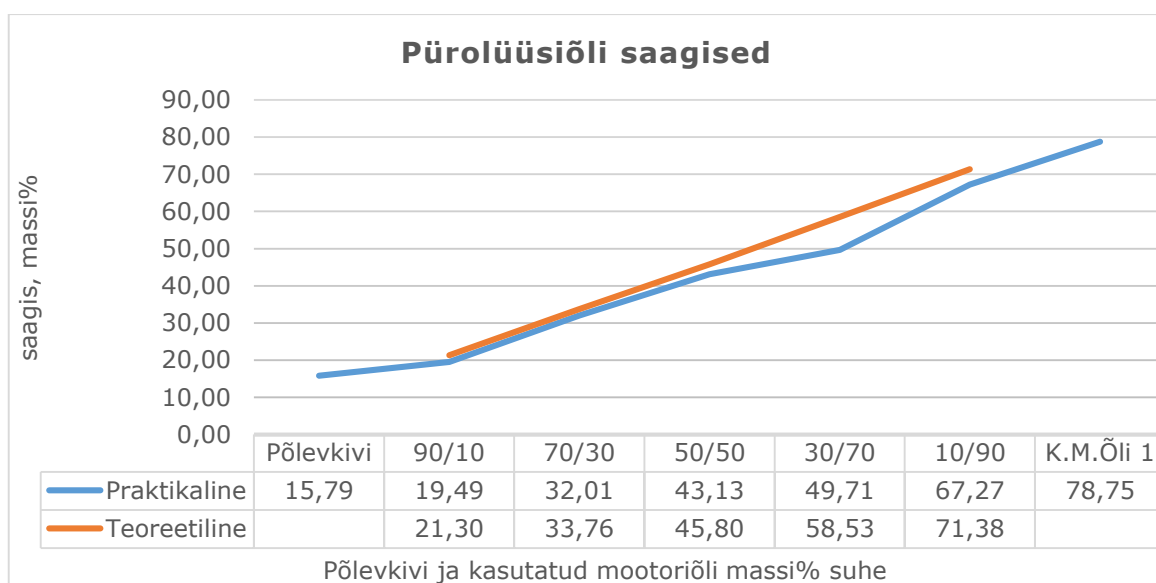
Sisend			Väljund			
Tooraine	Suhe, massi%	Niiskus, massi%	Pürolüüsi produktide saagis, massi%			
			Õli	Vesi	Poolkoks	Gaas
Põlevkivi	100	0,60	15,79	0,90	76,82	6,49
Põlevkivi/K.M.Õli 1	90/10	0,59	19,49	0,41	68,95	11,15
Põlevkivi/K.M.Õli 1	70/30	0,57	32,01	0,67	54,07	13,25
Põlevkivi/K.M.Õli 1	50/50	0,55	43,13	1,07	39,15	16,65
Põlevkivi/K.M.Õli 1	30/70	0,52	49,71	1,09	24,17	25,03
Põlevkivi/K.M.Õli 1	10/90	0,50	67,27	0,96	7,10	24,67
QUARTZ INEO LONG LIFE 5W-30 (K.M.Õli 1)	100	0,49	78,75	1,11	2,25	17,88
QUARTZ INEO ECS 5W-30 (K.M.Õli 2)	100	0,40	51,91	1,21	2,22	44,66

Pürolüüsi temperatuur on 550 °C ja kestus on 4,5 t. Tabelis 2.5 toodud pürolüüsi produktide saagised on ümber arvatud kuivaine kohta.

NB! Tulenevalt sellest, et reaalses tingimustes töödeldakse kasutatud mootoriõli põlevkiviga kogustes üle 50 massi% on ebatõenäoline, jagatakse suhtarvud kahte

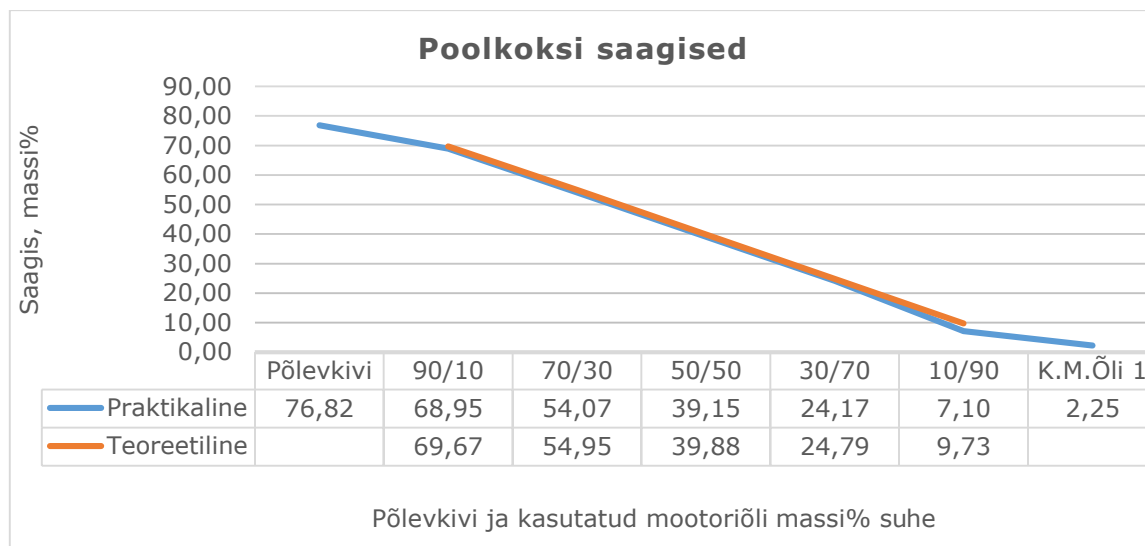
rühma. Reaal-kasutussuhted K.M.Õli sisaldusega kuni 50 massi% ja suhted 50-90 massiprotsenti, mis pakuvad uurimistööle huvi.

Nagu antud andmetest järeldub, suureneb vedelate toodete saagis laaditud tooraine suhtes. Peale algkomponentide pürolüüsi eraldi, vedelate toodete maksimaalne saagis saavutatakse õli lisamisega mahuses 90 massi%. Olles arvanud õlide maksimaalse võimaliku saagise segu igast komponendist, on praktikas koos pürolüüsiga märgatav selle vähenemine (vt Joonis 2.6). Keskmiselt on vedelate toodete praktiline saagis hinnanguliselt 3-4% väiksem. Arvutatud arvust kõrvalekaldumine võib olla tingitud ebapiisavast jahutustemperatuurist kõige kergemate ainete püüdmiseks, samuti kõrgest kuumutamiskiirusest ja võimalikest sekundaarsetest pürolüüsiprotsessidest, mis aitavad kaasa gaasiliste pürolüüsiproduktide hulga suurenemisele.



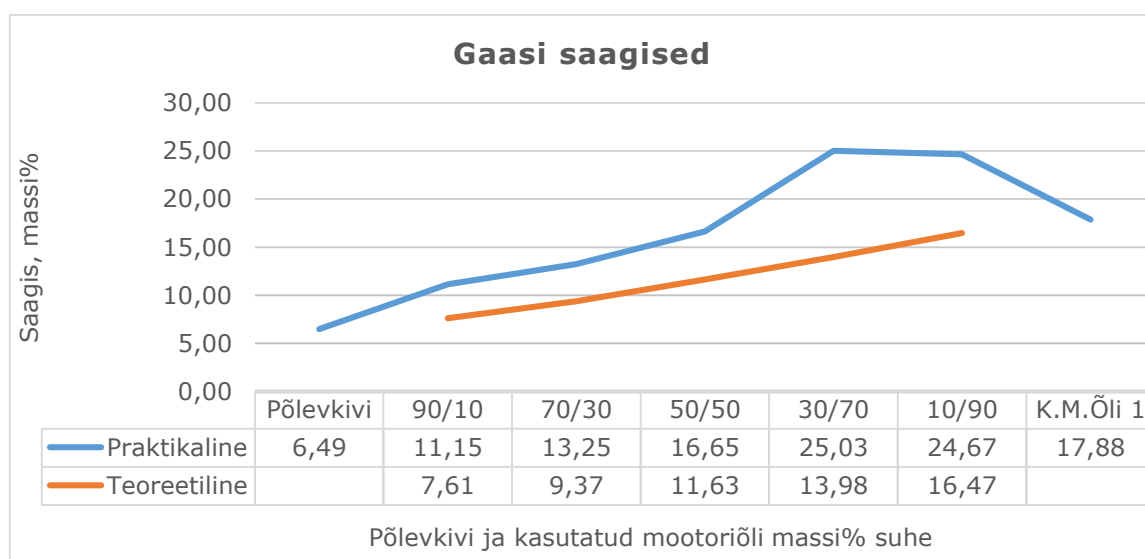
Joonis 2.6 Vedelate pürolüüsisaaduste arvutatud ja praktilise saagise võrdlus [autori joonis]

Kasutatud õli lisamisel väheneb tahke jäägi kogus tooraine suhtes (vt Joonis 2.7). Keskmiselt on saadud söe praktiline kogus hinnanguliselt 0,6 – 1,0% väiksem, mida ei saa nimetada kõrvalekaldeks.



Joonis 2.7 Vedelate pürolüüsisaaduste arvatud ja praktilise saagise võrdlus [autori joonis]

Tuleb märkida, et kondenseerumata gaasi maht suureneb (vt Joonis 2.8). Suurim gaasi saagis (~25%) saadakse siis, kui kasutatud mootoriõli sisaldus segus on 10-30 massi%. Arvutatud andmete kohaselt suureneb saadud gaasi kogus alates 6,49 massi%, kuni 17,88 massi% mootoriõli sisalduse suurenemisega segus. Praktikas saadakse suurema gaasi koguse. Selle põhjuseks võib olla mitu põhjust. Esimene neist: kõige kergemate fraktsioonide täielikuks hõivamiseks ei piisa külmkapis olevast temperatuurist 12 °C. Tõenäoliselt on vaja kondensatsioonitoru jahutada külmumistemperatuurini. Teine põhjus: pürolüüsi temperatuur või kiirus on mootoriõli lagunemisprotsessi jaoks liiga kõrge.



Joonis 2.8 Pürolüüsiigaaside arvatud ja praktilise saagise võrdlus [autori joonis]

Saadud pürolüüsiõlide veesisaldus on kõigi segude puhul umbes sama. Kogu veesisaldus on keskmiselt 1%. Umbes pool sellest kogusest on pürogeneetiline niiskus, teine pool on tooraines sisalduv vesi.

Kõik antud ja järgnevad arvutuslikud väärtused arvutatakse valemiga 1.

$$X = A \cdot v + B \cdot n, \quad (1)$$

kus

X – vajaliku segu arvutuslik parameeter;

A – põlevkivi proovi praktiline tähtsus;

B – kasutatud mootoriõli proovi praktiline tähtsus;

v – põlevkivi sisaldus segus, massi%;

n – kasutatud mootoriõli sisaldus segus, massi%.

Pürolüüsi parameetrite mõju uurimine

Pärast pürolüüsi ja kõigi segude analüüsi määrati suhe, milles saadi parimate omadustega bensiinifraktsioon. Segu puhul, mille massisuhe on põlevkivi/kasutatud õli = 70/30, uuriti pürolüüsi parameetrite mõju toodete saagisele ja kvaliteedile. Selles etapis kasutati kasutatud õli - QUARTZ INEO ECS 5W-30. Kuna õlid (QUARTZ INEO Long life 5W-30 ja QUARTZ INEO ECS 5W-30) kuuluvad samasse rühma (sünteesilised, 5w-30) ja nende vahel on väikesed erinevused, siis selle uurimisobjektiks valitud õli QUARTZ INEO ECS 5W-30.

Lõplik pürolüüsi temperatuur

Segu, mille massisisaldus on 70 massi% põlevkivi ja 30 massi% kasutatud mootoriõli pürolüüsiti lõpptemperatuurini: 450, 500 ja 550 °C. Tabelist 2.6 järeldub, et temperatuur 550 °C on kõige tõhusam vedelate pürolüüsisaaduste maksimaalse koguse saamiseks. Temperatuuri langusega väheneb vedelate pürolüüsiproduktide saagis. Temperatuuri muutus 500 °C-ni põhjustab õli saagise languse alates 29,38 massi%, kuni 27,69 massi%. Gaasi kogus jääb katse kõigil temperatuuridel ligikaudu samaks. Poolkoksi mass suureneb, mis näitab poolkoksis järelejäänud orgaanilise osa mittetäielikku lagunemist. Protsessi läbiviimine temperatuuril 450 °C viib segu pürolüüsi vedelate toodete saagise märgatava vähenemiseni. Selle põhjuseks on asjaolu, et see temperatuur ei ole põlevkivi orgaanilise osa lagunemiseks piisav. Kerogeeni (põlevkivi orgaanilise osa) lagunemiseks on kõige efektiivsem temperatuur 480 °C.

Tabel 2.6 Pürolüüsi materiaalsed saldod sõltuvalt temperatuurist

Sisend		Temperatuur, °C	Väljund			
Tooraine	Suhe, massi %		Pürolüüsi produktide saagis, massi%			
			Pürolüüsiõli	Vesi	Poolkoks	Gaas
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	550	29,38	1,23	54,18	15,21
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	500	27,69	1,36	55,34	15,61
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	450	23,34	0,96	61,77	13,93

Pürolüüsi kestus on 4,5t ning provide niiskus on 0,5 massi%.

Pürolüüsi kestus

Järgmine etapp oli erinevate pürolüüsiaegadega katsete seeria läbiviimine. Kasutatud segu 70/30. Keskmine pürolüüsi aeg optimaalse suhte määramisel oli 4,5 tundi. Uuritud protsessi kestus: 6,5 ja 2,5 tundi. Tabelist 2.7 on näha, et protsessi kestuse suurenemine ei mõjuta pürolüüsisaaduste saagiseid. Pürolüüsi kestuse vähendamine 2,5 tunnini põhjustab gaasi saagise suurenemist alates 15,21 massi% kuni 18,72 massi% ja vähendada õli kogust alates 29,38 massi% kuni 26,20 massi%. Poolkoksi mass väheneb vastavalt.

Tabel 2.7 Pürolüüsi materiaalsed saldod sõltuvalt pürolüüsi ajast

Sisend		Aeg, t	Väljund			
Tooraine	Suhe, massi%		Pürolüüsi produktide saagis, massi%			
			Pürolüüsiõli	Vesi	Poolkoks	Gaas
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	6,5	29,25	1,36	54,18	15,21
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	4,5	29,38	1,23	54,18	15,21
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	2,5	26,20	1,23	53,85	18,72

Pürolüüsi temperatuur on 550 °C. Provide niiskus on 0,5 massi%.

See katsete seeria kinnitab pürolüüsi tingimuste sobivust lõpliku temperatuuri parameetritega 550 °C ja protsessi kestusega 4,5 tundi.

NB! Selle katseseeria tingimused sobivad kasutatud haakeseadise jaoks 400 g. haakeseadise muutmine võib põhjustada protsessi kestuse muutuse.

2.4. Pürolüüsiõlide destilleerimine, mõjutavad tegurid

Tabelis 2.8 on esitatud saadud pürolüüsiõlide destilleerimise tulemused põlevkivi/kasutatud mootoriõli suhte põhjal.

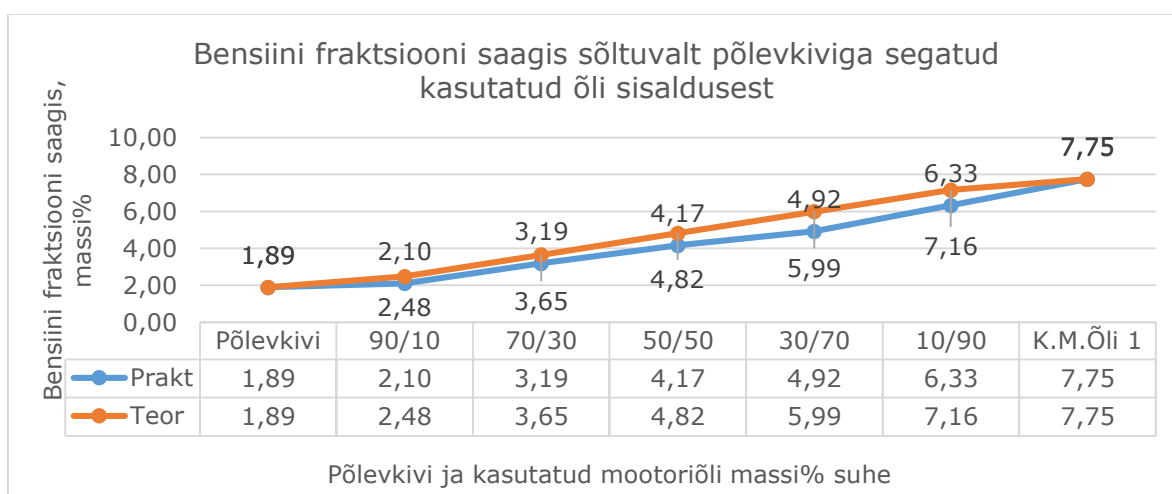
Tabel 2.8 Pürolüüsiõlide destilleerimise tulemused vastavalt põlevkivi/õli suhtele

Tooraine	Suhe, massi%	Bensiini fraktsioon <160 °C	
		Saagis õli suhtes, massi%	Saagis tooraine suhtes, massi%*
Põlevkivi	100	12,07	1,89
Põlevkivi/K.M.Õli 1	90/10	10,86	2,10
Põlevkivi/K.M.Õli 1	70/30	10,03	3,19
Põlevkivi/K.M.Õli 1	50/50	9,71	4,17
Põlevkivi/K.M.Õli 1	30/70	9,59	4,92
Põlevkivi/K.M.Õli 1	10/90	9,25	6,33
K.M.Õli 1	100	9,89	7,75

Saagis arvutatakse laaditud tooraine kogumassi (400 g) suhtes valemi 2 abil.

$$\text{Saagis} = \text{pürolüüsi õli mass} \cdot \text{saagis õli suhtes} / 100 / \text{tooraine mass} \cdot 100, \quad (2)$$

Tabelist järeldub, et kui põlevkivile lisatakse kasutatud mootoriõli erinevates kogustes, kõigub bensiini saagis õli suhtes väheneb alates 12,07 massi% kuni 9,25 massi%. Kuid tulenevalt asjaolust, et kasutatud õli lisamisega suureneb õli kogu saagis, suureneb bensiini fraktsiooni kogus vastavalt alates 1,89 massi% kuni 7,75 massi% (vt Joonis 2.9). Praktikas on kõige realsem kasutatud mootoriõli kasutamine segus põlevkiviga, mis ei ületa 30 massi%. Sel juhul suureneb bensiini fraktsiooni saagis tooraine massi suhtes alates 1,89 massi% (puhta põlevkivi puhul) kuni 3,19 massi%.



Joonis 2.9 Bensiini fraktsiooni saagise sõltuvus põlevkiviga segatud kasutatud õli sisaldusest [autori joonis]

Lõplik pürolüüsi temperatuur

Sõltuvalt protsessi lõplikust temperatuurist muutub bensiini fraktsiooni kogus (vt Tabel 2.9). Temperatuuri langedes väheneb bensiini saagis orgaanilise osa mittetäieliku lagunemise tõttu.

Tabel 2.9 Pürolüüsiõlide destilleerimise tulemused sõltuvalt protsessi temperatuurist

Tooraine	Suhe, massi%	Temperatuur, °C	Bensiini fraktsioon <160 °C	
			Saagis õli suhtes, massi%	Saagis tooraine suhtes, massi%*
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	450	7,63	1,77
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	500	9,32	2,55
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	550	10,85	3,17

Tulemused on esitatud ECS 5W-30 õli kohta ja erinevad numbritega saadud LongLife õlist.

Pürolüüsi kestus

Protsessi kestus mõjutab ka pürolüüsisaadusi ja sellest tulenevalt bensiini fraktsioone. Tabelist 2.10 järeldub, et protsessi kiirenemine kuni 2,5 tundi suureneb bensiini fraktsiooni saagis, samas kui aja suurendamine 6,5 tunnini vähendab selle kogust. Seda saab seletada asjaoluga, et pürolüüsi pikk kestus võib põhjustada sekundaarsete reaktsioonide, näiteks polümerisatsiooni suurenemist, mille tagajärjel väheneb madala molekulmassiga ühendite arv.

Tabel 2.10 Pürolüüsiõlide destilleerimise tulemused sõltuvalt protsessi kestusest

Tooraine	Suhe, massi%	Aeg, t	Bensiini fraktsioon <160 °C	
			Saagis õli suhtes, massi%	Saagis tooraine suhtes, massi%*
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	2,5	11,00	2,87
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	4,5	10,85	3,17
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	6,5	10,37	3,15

Tulemused on esitatud ECS 5W-30 õli kohta ja erinevad numbritega saadud LongLife õlist.

3. BENSIINI OMADUSTE MÄÄRAMINE

Tihedus, element- ja keemiline grupi koostis on bensiini kvaliteediparameetreid, mida reguleerivad standardid. Väavli ja hapniku määramiseks on vaja elementide analüüsi. Paljud väavliühendid on kahjulikud ained, samuti katalüütilised mürgid. Hapnikul on kõrge söövitav aktiivsus ja see vähendab kütuse kütteväärtust. Tabelis 3.3 on esitatud bensiini fraktsioonide omadused. Lisaks analüüsiti destilleerimise raskete fraktsioonide tihedusi (üle 160 °C). Tiheduse muutus peaks teoreetiliselt vastama ühele sõltuvusele. Jääkfraktsioonides määrati elementaarne koostis, et tõestada, et väävel ei jää vedelatesse toodetesse (vt Tabel 3.4).

Enamikku näitajaid iseloomustab parameetrite mittelineaarne muutus. Komponentide koostoime keemia kirjeldamine on liiga keeruline ega ole selle töö eesmärk.

3.1. Tihedus

Tihedus aitab määrata bensiini keemilist koostist, ning sõltub vedeliku moodustavatest süsivesinikest. Väikseim tihedus on parafiinsetel süsivesinikel ning kõrgeim naftenilistel ja aromaatsel süsivesinikel. Igal kaubamärgil on oma tihedusvahemikud.

Tihedus on mõõdetud algsetes pürolüüsiõlides, bensiinides ja rasketes fraktsioonides. Võrdluseks standardite nõuetega pakuvad huvi ainult kergete destillaadi fraktsioonide tihedused. Selle parameetri mõõtmiseks kasutati Mettler Toledo DM45 tihedusmõõturit (vt Joonis 3.1).



Joonis 3.1 Tiheduse analüsaator Mettler Toledo DM45 Density Meter [autori foto]

Seadmega aine tiheduse mõõtmise põhimõte põhineb kindla mahuga U-kujulise mõõtetoru võnkeperioodi määramisel. Võnkumisi põhjustab elektromagnetiline generaator. Põneva magnetvälja mõjul võngub tühi mõõtetoru loomuliku sagedusega.

Kui toru täidetakse mõõdetud vedelikuga, muutub võnkesagedus sõltuvalt selle massist (tihedusest). Toru võnkeperioodi mõõdetakse spetsiaalse anduriga. Toru loomulik sagedus sõltub selle omadustest: elastsusest ja massist. See määratakse häälestamise käigus toru täitmisel teadaoleva tihedusega vedelikuga. Seade on häälestatud vastavalt mõõtetoru võnkeperioodi mõõtmise tulemustele, kasutades kahte standardproovi. Reguleerimise tulemused salvestatakse seadme mällu kuni järgmise reguleerimiseni. Seade on modulaarse konstruktsiooniga ja koosneb mitmest ühikust: tiheduse mõõtmise rakk, murdumisnäitaja mõõtelahter ja värvilise puutekraaniga juhtplokk. Seade on ette nähtud vedelike tiheduse määramiseks vahemikus 0,65–3,0 g/cm³. [7]

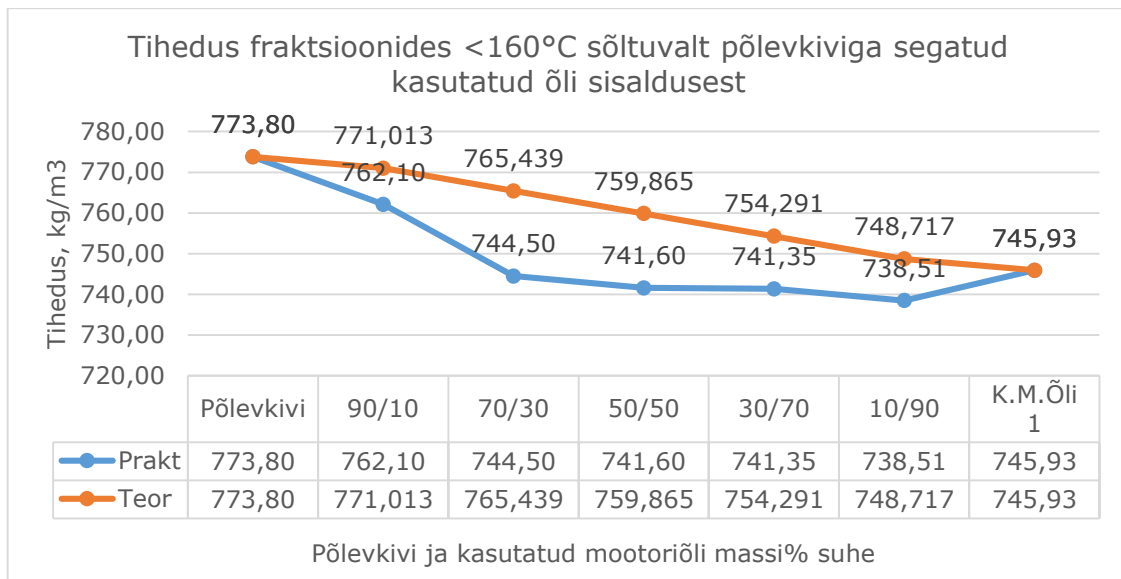
Bensiini fraktsiooni tiheduse analüüsi protseduur:

- 1) Proovide võtmine puhta süstlaga. Vajalik kogus on kuni 5 ml.
- 2) Süstla sisestamine seadmesse.
- 3) U-toru täitmine analüüsitava vedelikuga. Kui toru pikkuses on mullid, tuleb vedelikku lisada, kuni mullid on välja surutud.
- 4) Proovi analüüs.
- 5) Instrumendi puhastamine lahustiga.

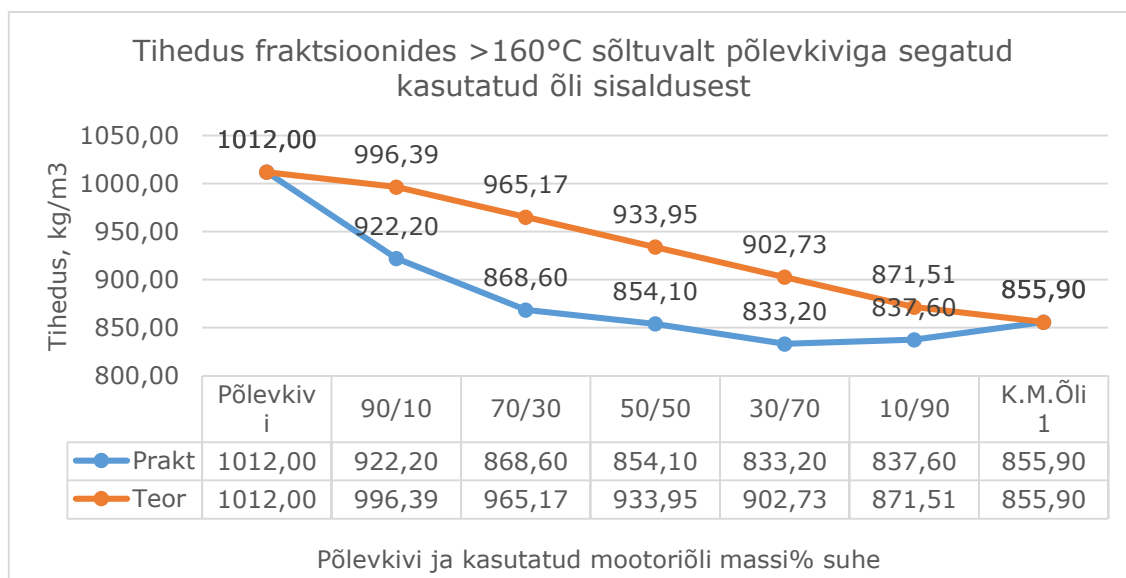
Kasutatud riistad ja reaktiivid:

- 5 ml süstal;
- keemilisest klaasist keeduklaas mahuga 25 ml;
- konteiner tühjendamiseks;
- tehniline atsetoon.

Tabelist 3.3 järeldub, et bensiinifraktsioonide tihedused vähenevad (sealhulgas alla arvatud) sõltuvalt kasutatud õli sisaldusest segus (vt Joonis 3.2). Samuti täheldatakse komponentide sünergiat, mis väljendub tiheduse kõrvalekaldumises arvatud arvust. Algest kasutatud õlist pürolüüsil saadud bensiini fraktsiooni tihedus on 745,93 kg/m³, põlevkiviõlist - 773,80 kg/m³. Lisades põlevkivile üle 30 massi% õli, langeb bensiini fraktsiooni tihedus alla puhta kasutatud õliproovi näitaja ja on 744,50 kg/m³ ja alla selle. Raske fraktsiooni tiheduse muutusel on sarnane sõltuvus (vt Joonis 3.3).



Joonis 3.2 Bensiini fraktsiooni tihedus sõltuvalt K.M.Õli sisaldusest põlevkiviga segus [autori joonis]



Joonis 3.3 Raske fraktsiooni tihedus sõltuvalt K.M.Õli sisaldusega põlevkiviga segus [autori joonis]

3.2. Elementkoostis

Süsiniku, vesiniku, väävli ja lämmastiku määramiseks bensiini fraktsioonis kasutati vario MACRO cube analüsaatorit (vt Joonis 3.4), mis võimaldab analüüsida nii vedelaid kui ka tahkeid proove. Elemendid C, H, N on määratletud vastavalt standardile ASTM D5291. Väävel on määratud sisestandardi KM45:2016 järgi. Hapnik määratakse valemiga 4.

$$X_O = 100 - X_C - X_H - X_N - X_S, \quad (4)$$

kus

X - elementi sisaldus proovis, massi%.

Kõik elemendid (CHNS) määratakse üheaegselt. Meetodi olemus seisneb proovi põletamises hapniku atmosfääris. Lagunemine toimub gaaside eraldumisel: CO₂, H₂O, N₂, NO_x, SO₂. Adsorptsioon toimub esmalt SO₂ kolonnis, seejärel H₂O ja CO₂ kolonnis. Enne tuvastamist redutseeritakse lämmastikoksiidid N₂-ks. Sellele järgneb desorptsioon ja gaaside määramine vastupidises järjekorras: CO₂, H₂O ja SO₂. Pärast töötlemist sisenevad andmed arvuti liidesesse. Pärast analüüsi viiakse läbi heeliumipuhastus, et eemaldada proovi lagunemise jäägid.

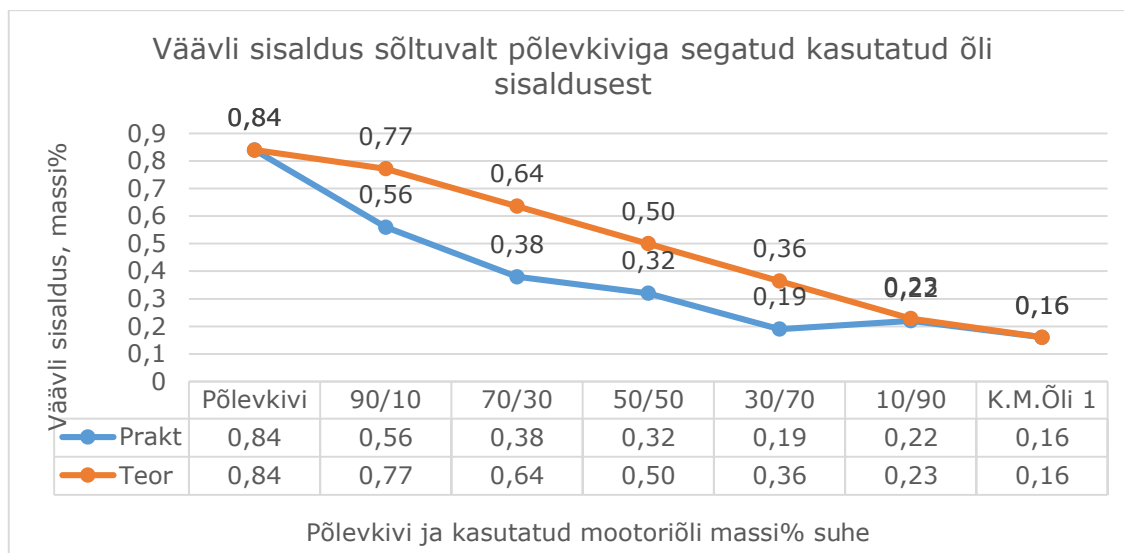


Joonis 3.4 Elementanalüsaator vario MACRO cube [autori foto]

Elementkoostise määramise protseduur:

- 1) Pintsettide puhastamine ja kapslite ettevalmistamine;
- 2) tühja kapsli kaalumine;
- 3) proovi laadimine kapslisse automaatse pipeti abil
- 4) kapsli kaalumine prooviga;
- 5) kapsli sulgemine spetsiaalses kruustangis;
- 6) proovikapsli laadimine instrumenti.

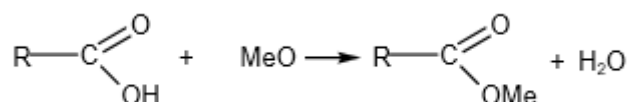
Kui põlevkivile lisatakse kasutatud mootoriõli koguses kuni 30 massi%. väävlisisaldus saadud bensiini fraktsioonis väheneb alates 0,84 massi% kuni 0,38 massi% (vt Joonis 3.5). Kõrvalekalle arvatud arvust on seletatav asjaoluga, et proovi ei lahjendata mitte ainult vähem väävlit sisaldava ainega, vaid ka komponentide koostoimega. Väävel ei jää ka rasketesse fraktsioonidesse, mis kinnitab Tabelis 3.4 esitatud raskete fraktsioonide elementaarset analüüsi. Seega on võimalik, et väävel läheb sulfaatide kujul tahkeks jäägiks. Tulemused on esitatud Tabelites 3.2-3.3.



Joonis 3.5 Väavlisisaldus bensiini fraktsioonis sõltuvalt K.M.Õli sisaldusest põlevkiviga segus [autori foto]

K.M.Õli lisamisel põlevkivile kuni 30 massi% hapnikusisaldus langeb märkimisväärselt alates 1,62 massi% kuni 0,48 massi%. Arvutatud arvust väheneb hapniku kogus 66%. Hapnikku saab vähendada paljude toimuvate reaktsioonide tõttu. Näiteks:

- põlevkiviõlides ja õlilisandites sisalduvad karboksüülhapped (nagu naftenhapped) reageerivad põlevkivi metalloksiidide ja lisaainetega, mille tagajärjel osa hapnikust võib lahkuda vee kujul (vt Joonis 3.6).



Joonis 3.6 Karboksüülhapete ja metalloksiidide koostoime reaktsioon [autori joonis]

Saadud sõltuvustest järeldub, et põlevkivi ja kasutatud mootoriõli ühisel pürolüüsil on komponentide sünergia tõttu positiivne mõju bensiini fraktsioonide kvaliteedile. Väavlisisalduse vähenemist võivad põhjustada paljud tegurid, sealhulgas metalloksiididel põhinevate lisandite olemasolu õlis, mis aitavad kaasa väavli- ja lämmastikuühendite püüdmisele. Sellele võib viidata asjaolu, et tootjad ei analüüsi kaubanduslikke õlisid koksamise kalduvuse suhtes, kuna lisaained tugevalt mõjutavad protsessi. Selle indikaatori määramiseks kasutatakse baasõlisid.

Bensiini kvaliteeti võivad mõjutada pürolüüsi protsessi tingimused ja seetõttu analüüsiti erinevatel lõplikel temperatuuridel ja protsessi kestusel saadud bensiini fraktsioone.

Tabel 3.1 Bensiini fraktsioonide omadused sõltuvalt T °C määrusest ja protsessi kestusest

Tooraine	Suhe, massi %	Tingimused	Tihedus, kg/m ³	Elementkoostis, massi%				
				C	H	N	S	O
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	550 °C	744,00	85,14	13,27	0,03	0,40	1,160
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	500 °C	747,30	84,86	13,31	0,02	0,36	1,448
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	450 °C	741,20	84,62	13,59	0,02	0,37	1,397
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	2,5 t	744,00	85,06	13,25	0,04	0,34	1,313
Põlevkivi/K.M.Õli 2	70/30	6,5 t	748,30	84,38	13,38	0,03	0,42	1,788

Nagu Tabelist 3.1 järeldub, kui temperatuur langeb alla 550 °C, väheneb väävlisisaldus 10% võrra alates 0,40 massi% kuni 0,36 massi%. Samuti mõjutab protsessi kestuse vähendamine positiivselt bensiini elementaarset koostist. Pürolüüsi kiirendamisel 2,5 tunnini väheneb väävli kogus alates 15 massi% kuni 0,34 massi%. Sellest võib eeldada, et bensiini kvaliteedi parandamiseks on soodsamad tingimused: temperatuur - 550 °C, pürolüüsi kestus - 2,5 tundi.

3.3. Keemiline grupikoostis

Keemilise grupikoostise analüüs võimaldab määrata parafiinide, aromaatsete ja hapnikku sisaldavate süsivesinike sisaldust. Analüüs tehakse käsitsi 25 ml bürettides. Menetlused erinevad bensiini ja kõrgema keemistemperatuuriga fraktsioonide puhul. Selles uuringus analüüsiti ainult kergeid fraktsioone. Nende fraktsioonide eraldamise olemus seisneb bensiiniühendite rühmade erinevas sorptsioonis, mis pestakse välja metanooliga. Esimesena lahkuvad kolonnist parafiinid ja olefiinid, seejärel aromaatsed süsivesinikud ja metanoolis lahustatud hapnikku sisaldavad ühendid.

Keemilise grupikoostise määramise protseduur:

- 1) Klaaskoloni tihe täitmine silikageeliga (15g);
- 2) 5 ml bensiinifraktsiooni proovi võtmine süstlasse.
- 3) Proovi sisestamine kolonni.
- 4) Metanooli (25 ml) järkjärguline lisamine. Parafiinsed süsivesinikud tõrjutakse kolonnist alla.
- 5) Eraldatud fraktsioonide kogumine ja kaalumise kolonni põhjast.



Joonis 3.7 Keemilise gruppikoostise määramine [autori foto]

Kasutatud riistad ja reaktiivid:

- 25 ml bürett;
- 5 ml süstal;
- ümarkolb mahuga 50 ml;
- kaltsineeritud silikageel;
- kinnitusega tugi büreti jaoks;
- kvartsvill;
- metanool.

Fraktsioonide saagised arvutati valemi 3 järgi.

$$C_{\text{fraktsioon}} = m_1/m_0 \cdot 100, \quad (5)$$

kus

$C_{\text{fraktsioon}}$ – fraktsiooni saagis, massi%;

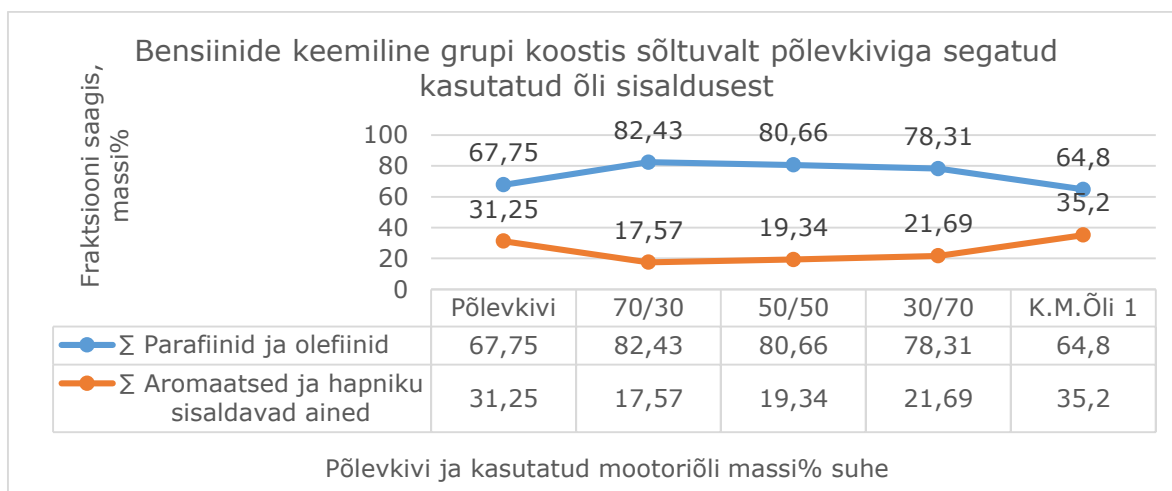
m_1 – fraktsiooni mass, g;

m_0 – proovi mass, g.

Algsetest puhastest komponentidest (põlevkivi ja kasutatud õli) saadud bensiini fraktsioonid on ligikaudu samad. Erinevus on hapnikku sisaldavate ühendite puudumine bensiini fraktsioonis kasutatud õlist. Õli lisamine põlevkivile vähendab aromaatsete süsivesinike hulka, mis on oluline tegur. 30 massi% kasutatud õli lisamisega põlevkivi, aromaatsete süsivesinike sisaldus väheneb järsult kuni 17,57 massi%. Järgnev õli lisamine ei põhjusta siiski nende süsivesinike sisalduse täiendavat vähenemist (vt Tabel 3.2). Bensiini fraktsioonides analüüsimisel hapnikku sisaldavaid ühendeid ei leitud.

Tabel 3.2 Bensiini fraktsioonide keemiline grupikoostis vastavalt määruse kogusele

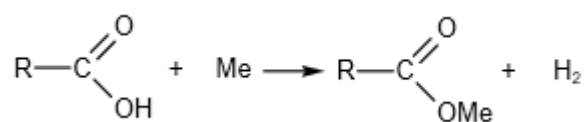
Tooraine	Suhe, massi%	Bensiini fraktsioon <160 °C	
		Σ Parafiinid ja olefiinid, massi%	Σ Aromaatsete ja hapniku sisaldavate süsivesinikute saagis, massi%
Põlevkivi	100	67,75	31,25
Põlevkivi/K.M.Õli 1	70/30	82,43	17,57
Põlevkivi/K.M.Õli 1	50/50	80,66	19,34
Põlevkivi/K.M.Õli 1	30/70	78,31	21,69
K.M.Õli 1	100	64,80	35,20



Joonis 3.8 Bensiini fraktsiooni rühmakoostis sõltuvalt K.M.Õli sisaldusest segus põlevkiviga [autori joonis]

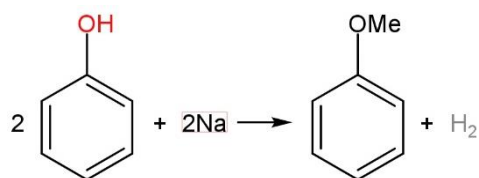
Pärast bensiinifraktsiooni keemilise grupikoostise tulemuste analüüsimist võime teha järgmise järelduse: pürolüüsisegus sisalduva 70 massi% põlevkivi ja 30 massi% kasutatud õli saadi kõige kõrgemad parafiini ja olefiinisalduse näitajad (82,43 massi%) ja väikseimad aromaatsete ja hapniku sisaldavate süsivesinike näitajad (17,57 massi%). Aromaatsete ühendite arvu vähenemist võib seletada selliste reaktsioonidega nagu aromaatsete ühendite muundamine küllastunud tsükliks. Sellega seoses võivad vesiniku sisalduse suurenemist bensiini fraktsioonides põhjustada reaktsioonid metallidega, mille käigus moodustub vesinik, näiteks:

- reaktsioon karboksüülhapetega (vt Joonis 3.9);



Joonis 3.9 Karboksüülhapete ja metallide interaktsiooni reaktsioon [autori joonis]

- fenoolide sisaldavad reaktsioonid;



Joonis 3.10 Fenoolide metallidega reageerimise reaktsioon [autori joonis]

Ülaltoodud reaktsioonid ei ole ainsad ega domineerivad. Sünergistlik efekt põhjustab nende ja paljude teiste metallide ja nende oksiididega seotud reaktsioonide kombinatsiooni.

Tabel 3.3 Bensiinifraktsioonide omadused sõltuvalt tooraine koostisest

Tooraine	Suhe, massi %	Tihedus, kg/m ³	Elementkoostis, massi%					Keemiline gruppikoostis, massi%	
			C	H	N	S	O	Parafiinide ja oliifiinide saagis	Aromaatsete ja hapniku sisaldavate süsivesinike saagis
Põlevkivi	100	773,80	84,37	13,17	<0.20	0,84	1,62	67,75	32,25
Põlevkivi/K.M.Õli 1	90/10	762,10	85,56	13,37	<0.20	0,56	0,51	-	-
Põlevkivi/K.M.Õli 1	70/30	744,50	85,47	13,67	<0.20	0,38	0,48	82,43	17,57
Põlevkivi/K.M.Õli 1	50/50	741,60	85,49	13,31	<0.20	0,29	0,91	80,66	19,34
Põlevkivi/K.M.Õli 1	30/70	741,35	85,59	14,15	<0.20	0,19	0,07	78,31	21,69
Põlevkivi/K.M.Õli 1	10/90	738,51	85,64	13,52	<0.20	0,22	0,62	-	-
K.M.Õli 1	100	745,93	86,02	12,90	<0.20	0,16	0,92	64,80	35,20

Tabel 3.4 Raskete fraktsioonide omadused sõltuvalt tooraine koostisest

Tooraine	Suhe, massi%	Tihedus, kg/m ³	Elementkoostis, massi%				
			C	H	N	S	O
Põlevkivi	100	1012,00	82,04	9,28	0,20	0,76	7,72
Põlevkivi/K.M.Õli 1	90/10	922,20	84,03	11,63	0,10	0,53	3,71
Põlevkivi/K.M.Õli 1	70/30	868,60	84,34	12,99	0,09	0,30	2,28
Põlevkivi/K.M.Õli 1	50/50	854,10	84,66	13,28	0,09	0,26	1,70
Põlevkivi/K.M.Õli 1	30/70	833,20	84,75	13,63	0,08	0,16	1,38
Põlevkivi/K.M.Õli 1	10/90	837,60	85,07	13,81	0,10	0,11	0,92
K.M.Õli 1	100	855,90	85,18	13,59	0,11	0,11	1,00

3.4. JÄRELDUSED

- Kasutatud mootoriõli lisamisel põlevkivile muutuvad pürolüüsiproductide saagised võrdeliselt õli kogusega segus.
- Uuriti lõpptemperatuuri ja protsessi kestuse mõju pürolüüsiproductide saagisele. Arvutatust väiksema koguse vedelate toodete saamine on seletatav ebapiisava kondensatsioonitemperatuuriga (12 °C).
- Kasutatud mootoriõli lisamisel põlevkivile koguses kuni 20 massiprotsenti tooraine ei nõua tarneviisi muutmist.
- Leiti, et bensiini fraktsioonides (<160 °C), mis saadi 10 massiprotsenti mootoriõli sisaldavast segust, täheldatakse väävlisisalduse vähenemist poolteist korda alates 0,84 massi% kuin 0,56 massi%. Hapniku hulk väheneb rohkem kui kolm korda alates 1,62 massi% kuni 0,51 massi%.
- Määratud on põlevkivi ja kasutatud mootoriõli optimaalne massisuhe. See võrdub 70/30. On näidatud, et vedelate pürolüüsitoodete saagis suureneb sel juhul alates 15,79 massi% (põlevkivi puhul) kuni 32,01 massi%. Bensiini fraktsioon sisaldab: väävlit - 0,38 massi%, hapnikku - 0,48 massi%. Tuleb märkida aromaatsete ühendite arvu vähenemist bensiinis kuni 17,57 massi%.
- Pürolüüsiprotsessi optimeerimiseks viidi läbi rida katseid. Leiti, et bensiini kvaliteeti mõjutab soodsalt pürolüüsi temperatuuri langus 550 °C-lt 500 °C-ni ja protsessi kestuse lühenemine 4,5 tunnilt 2,5 tunnile. Kui temperatuur langeb alla 550 °C, väheneb väävlisisaldus 0,40 massiprotsendilt 10% võrra. kuni 0,36 massiprotsenti. Pürolüüsi kiirendamisel 2,5 tunnini väheneb väävli kogus 15% kuni 0,34% (massi järgi).
- Lõputöö käigus ilmses täiendavalt märgatav väävli ja hapniku hulga vähenemine segude destilleerimisel saadud rasketes fraktsioonides alates. Väävli sisaldus väheneb alates 0,76 massi% kuni 0,30 massi% ja hapniku sisaldus väheneb alates 7,72 massi% kuni 2,28 massi%.

KOKKUVÕTE

Kasutatud mootoriõli ja põlevkivi koospürolüüsi protsess bensiini saamiseks pole mitte ainult võimalik, vaid sellel on ka palju positiivseid külgi. Protsessi optimeerimiseks viidi läbi katsed: komponentide optimaalse suhte, kestuse, lõpptemperatuuri valimine. Uuritavad segud jagati kahte rühma: tööstuse seisukohalt reaalsed ja uurimushuvi pakkuvad. Esimesse rühma kuuluvad segud õlisisaldusega kuni 30%. Ülejäänutel on kõrgemad kvaliteedinäitajad, kuid need pakuvad vaid uurimuslikku huvi. Uuritud on protsessi lõpptemperatuuri ja kestuse mõju pürolüüsiproductide saagisele. Arvutatust väiksema koguse vedelate toodete saamine on seletatav ebapiisava kondensatsioonitemperatuuriga (12 °C).

Põlevkivi ja kasutatud õli koospürolüüsi vedelate toodete kvaliteedinäitajad on kõrgemad põlevkivi pürolüüsi toodete sarnastest näitajatest. Puhta põlevkivi pürolüüsi teel saadud bensiini fraktsioonid kuni 160 °C sisaldavad rohkem aromaatsaid aineid, väävlit ja hapnikku. Kui põlevkivile lisada 10 massiprotsenti õli, väheneb väävli sisaldus bensiinis poolteist korda ja hapniku sisaldus kolm korda. Määratud on põlevkivi ja kasutatud mootoriõli optimaalne massisuhe. See on 70/30. On näidatud, et bensiini fraktsioon sisaldab selle suhte juures 17,57 massiprotsenti aromaatsaid aineid, 0,38 massiprotsenti väävlit ja 0,48 massiprotsenti hapnikku.

Hapniku, aromaatsete süsivesinike koguse järgi vastab bensiinifraktsioon EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017 standardile, kuid ei rahulda seda väävli koguse järgi. Tiheduse näitaja ei ole rangelt reguleeritud toodud standardites. Kokkuleppel peetakse tiheduse väärtusi normaalseks vahemikus 720-780 kg/m³. Selgus sünergiast tulenev praktiliste näitajate kõrvalekalle arvutatutest. Seda võivad põhjustada metallid, metallühendid põlevkivis ja lisandid kasutatud õlis. Isegi 10-20 massiprotsenti õli lisamine põlevkivile parandab oluliselt bensiini omadusi.

Selle töö jätkuks võib olla põlevkivi ja teiste kasutatud õlide koospürolüüsi meetodil kütuste saamise sügavam uurimine, raskefraktsioonide, tahke jäägi ja gaasi kvaliteedi ja kasutusvaldkondade määramine. Tänapäeval on uuritud ainult põlevkivi ja tahkete jäätmete koospürolüüsi.

SUMMARY

The process of co-pyrolysis of used motor oil with oil shale in order to obtain gasoline is not only possible but also has many positive aspects. A series of experiments were carried out to optimize the process: selection of the optimal ratio of components, duration, and final temperature. The studied mixtures are divided into two groups: real from the point of view of production and of research interest. The first group includes mixtures with an oil content of up to 30%. The rest have higher quality indicators but are only of research interest. The influence of the final temperature and duration of the process on the yield of pyrolysis products is investigated. Obtaining a smaller amount of liquid products compared to the calculated one can be explained by insufficient condensation temperature (12 °C).

The qualitative indicators of liquid products of co-pyrolysis of oil shale and used oil are higher than similar indicators of products of pyrolysis of oil shale. Gasoline fractions up to 160 °C obtained by oil shale pyrolysis contain more aromatic compounds, sulfur, and oxygen. When adding 10% mass oil to oil shale, the amount of sulfur in gasoline decreases by 2 times, of oxygen by 3.

The optimal mass ratio of oil shale and used motor oil has been determined. It is equal to 70/30. It is shown that with this ratio of components, the gasoline fraction contains: 17.57% mass aromatic compounds, 0.38% mass sulfur, and 0.48% mass oxygen. In terms of the amount of oxygen, and aromatic hydrocarbons, the gasoline fraction meets the EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017 but does not meet it in terms of the amount of sulfur. The density index is not strictly regulated in the above standard.

It is considered normal density values in the range of 720-780 kg / m³. The deviation of practical indicators from the calculated ones due to synergism was revealed. The synergism can be caused by metals, metal compounds in oil shale, and additives in used oil. Adding even 10-20% mass oil to oil shale significantly increases the characteristics of gasoline.

The continuation of this work may be a more in-depth study of the production of fuels by the method of co-pyrolysis of oil shale with other used oils, determination of the quality and areas of use of heavy fractions, solid residue, and gas. Currently, the co-pyrolysis of only solid waste with oil shale has been studied.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Категории отработанного масла. [**Online**] https://nec-ton-sea.ru/articles/klassifikatsiya_otrabotannyh_masel/ (04.01.2022).
2. Состав отработанных моторный масел. [**Online**] <https://eco-profi.info/index.php/othod/sostav/140-5410020102033.html> (04.01.2022).
3. Характеристики исходного моторного масла. [**Online**] https://services.totalenergies.ru/sites/g/files/wompnd1756/f/atoms/files/total_quartz_ineo_long_life_5w-30.pdf (04.01.2022).
4. Diesel-like Fuel Obtained by Catalytic Pyrolysis of Waste Engine Oil. ENERGY EXPLORATION & EXPLOITATION, Volume 26, Number 3, 2008.
5. Физико-химические свойства моторных масел. [**Online**] https://www.autokono.ru/info/articles/2017/motornye_masla_sumico_alpha_s/ (27.01.2022).
6. Современные методы очистки и регенерации отработанных смазочных масел: препринт / Б. И. Ковальский, Ю. Н. Безбородов, Л. А. Фельдман, А. В. Юдин, О. Н. Петров. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011.
7. Принцип работы плотномера-рефрактометра Mettler Toledo DM45 Density Meter. [**Online**] <https://www.ktopoverit.ru/prof/opisanie/44178-15.pdf> (17.02.2022).
8. Плотности разных марок бензинов. [**Online**] <https://www.petrolplus.ru/article/plotnost-benzina/> (17.02.2022).
9. DIRECTIVE 2009/30/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009. [**Online**] https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32009L0030#ntr3-L_2009140EN.01010402-E0003 (25.04.2022).
10. Современные методы очистки и регенерации отработанных смазочных масел: препринт / Б. И. Ковальский, Ю. Н. Безбородов, Л. А. Фельдман, А. В. Юдин, О. Н. Петров. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. – 104 с
11. Моторные масла. Производство. Свойства. Классификация. Применение. Р.Балтенас, А.С.Сафонов, А.И.Ушаков, В.Швергалис, 2000.
12. Классификация моторных масел по SAE и API. [**Online**] <https://vestaz.ru/klassifikatsiya-motornyh-masel-po-sae-api-acea-i-gost-ih-marki-i-harakteristiki/#SAE> (25.04.2022).
13. QUARTZ Long life 5w30 safety datasheet. [**Online**] https://www.online-batterien.de/shop/mediafiles/Datenblaetter/Total/Total%20Quartz%20Ineo%20Long%20Life%205W-30/TOTAL_Quartz_Ineo_LL_5W-30_SDB_EN.pdf (25.04.2022).

14. QUARTZ CSE INEO 5w-30. [**Online**] https://medias-norauto.es/fds/3425901107622_FDS_EN.pdf (25.04.2022).
15. Присадка бензолпропановой кислоты. [**Online**] <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/125643-61-0> (25.04.2022).
16. Смазочные масла, нейтральные углеводороды C20-50. [**Online**] <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/72623-87-1> (25.04.2022).
17. Тяжелый гидроочищенный парафин. C20-50. [**Online**] <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/64742-54-7> (25.04.2022).
18. Додецифенол, разветвленный. [**Online**] <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/121158-58-5> (25.04.2022).
19. Технология Petroter. [**Online**] http://data.vk.edu.ee/Web_personnel/SergeyChecryzov/Kutustetoostuse%20protsessid/L13Galoter.pdf (25.04.2022).
20. Naftatooted. Kütused (klass F). Destillaat- ja jääkkütused. Eesti põlevkiviõli spetsifikatsioon. EVS 943:2021.
21. Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods. EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017.

LISA 1 STANDARDID

Allpool (vt Taabel 1.1) on esitatud kasutatud töös standardid ja nende lühendid.

Tabel 1.1 Standardid

Nimetus	Kood
Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods	EVS-EN 228:2012+A1+NA:2017
Naftatooted. Kütused (klass F). Destillaat- ja jääkkütused. Eesti põlevkiviõli spetsifikatsioon	EVS 943:2021
Toornafta ja naftasaadused. Tiheduse määramine. Otsileeruva U-toru meetod.	EVS-EN ISO 12185:2000
Sissimeetod. Põlevkivitoodete rühma koostise määramine ehk keemiline gruppi koostis.	KM 49/VKFL:2019
Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants	ASTM D5291
Determination of Sulfur in Petroleum Products and Lubricants	KM45:2016
Petroleum products and bituminous materials. Determination of water by distillation	ISO 3733:2013

LISA 2 QUARTZ INEO ECS 5w-30 OHUTUSKAART. KOOSTIS

SDS #: 089149

QUARTZ INEO ECS 5W-30

Revision Date: 2020-08-21

Version 1.01

*For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 2.2.****

Classification

The product is not classified as dangerous according to Regulation (EC) No. 1272/2008***

2.2. Label elements

Labelled according to REGULATION (EC) No 1272/2008***

Signal word

None***

Hazard Statements ***

None***

Precautionary Statements

None***

Supplemental Hazard Statements

EUH210 - Safety data sheet available on request***

2.3. Other hazards

Physical-Chemical Properties Contaminated surfaces will be extremely slippery.***

Environmental properties The product may form an oil film on the water surface that may stop the oxygen exchange.***

Section 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2. Mixture***

Chemical nature Mineral oil of petroleum origin.***

Hazardous ingredients

Chemical Name	EC-No	REACH registration No	CAS-No	Weight %	Classification (Reg. 1272/2008)
Distillates (petroleum), hydrotreated heavy paraffinic***	265-157-1	01-2119484627-25	64742-54-7	60-<70	Asp. Tox. 1 (H304)
reaction mass of isomers of: C7-9-alkyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy phenyl)propionate***	406-040-9	01-0000015551-76	125643-61-0	3-<5	Aquatic Chronic 4 (H413)
Distillates (petroleum), hydrotreated light paraffinic***	265-158-7	01-2119487077-29	64742-55-8	3-<5	Asp. Tox. 1 (H304)
Phenol, dodecyl-, branched***	310-154-3	01-2119513207-49	121158-58-5	0.01-<0.025	Skin Corr. 1C (H314) Eye Dam. 1 (H318) Repr. 1B (H360F) Aquatic Acute 1 (H400)

Version EUFR

LISA 3 QUARTZ INEO LONG LIFE 5w-30 OHUTUSKAART. KOOSTIS

SDS # : 080238

QUARTZ INEO LONG LIFE 5W-30

Revision Date: 2017-10-31

Version 4.02

REGULATION (EC) No 1272/2008 ***

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 2.2.***

Classification

The product is not classified as dangerous according to Regulation (EC) No. 1272/2008***

2.2. Label elements

Labelled according to REGULATION (EC) No 1272/2008***

Signal word

None***

Hazard Statements ***

None***

Precautionary statements

None***

Supplemental Hazard Statements

EUH210 - Safety data sheet available on request***

EUH208 - Contains C14-16-18 Alkyl phenol. May produce an allergic reaction***

2.3. Other hazards

Physical-Chemical Properties Contaminated surfaces will be extremely slippery.***

Environmental properties The product may form an oil film on the water surface that may stop the oxygen exchange.***

Section 3: COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2. Mixture***

Chemical nature

The product is made from refined mineral base oils and synthetic oils.***

Hazardous components

Chemical Name	EC-No	REACH Registration Number	CAS-No	Weight %	GHS Classification
Distillates (petroleum), hydrotreated heavy paraffinic***	265-157-1***	01-2119484627-25	64742-54-7	30-<40	Asp. Tox. 1 (H304)
Lubricating oils (petroleum), C20-50, hydrotreated neutral oil-based***	276-738-4***	01-2119474889-13	72623-87-1	3-<5	Asp. Tox. 1 (H304)
Lubricating oils (petroleum), C15-30, hydrotreated neutral oil-based***	276-737-9***	01-2119474878-16	72623-86-0	3-<5	Asp. Tox. 1 (H304)

Version EUUK

bis(nonylphenyl)amine***	253-249-4***	01-2119488911-28	36878-20-3	1-<2.5	Aquatic Chronic 4 (H413)
C14-16-18 Alkyl phenol***	-	01-2119498288-19	^	0.1-<0.3	STOT RE 2 (H373) Skin Sens. 1B (H317)***

Additional information Product containing mineral oil with less than 3% DMSO extract as measured by IP 346.***

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

Section 4: FIRST AID MEASURES

4.1. Description of first aid measures

General advice	IN CASE OF SERIOUS OR PERSISTENT CONDITIONS, CALL A DOCTOR OR EMERGENCY MEDICAL CARE.
Eye contact	Immediately flush with plenty of water. After initial flushing, remove any contact lenses and continue flushing for at least 15 minutes. Keep eye wide open while rinsing.***
Skin contact	Wash off immediately with soap and plenty of water while removing all contaminated clothes and shoes. Wash contaminated clothing before reuse.***
Inhalation	Remove casualty to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If not breathing, give artificial respiration.***
Ingestion	Clean mouth with water. Do NOT induce vomiting. Never give anything by mouth to an unconscious person. Call a physician or poison control centre immediately.***
Protection of first-aiders	First aider needs to protect himself. See Section 8 for more detail. Do not use mouth-to-mouth method if victim ingested or inhaled the substance; induce artificial respiration with the aid of a pocket mask equipped with a one-way valve or other proper respiratory medical device.***

4.2. Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Eye contact	Not classified based on available data.***
Skin contact	Not classified based on available data. May produce an allergic reaction.***
Inhalation	Not classified based on available data. Inhalation of vapours in high concentration may cause irritation of respiratory system.***
Ingestion	Not classified based on available data. Ingestion may cause gastrointestinal irritation, nausea, vomiting and diarrhoea.***

4.3. Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Notes to physician Treat symptomatically.***

Section 5: FIRE-FIGHTING MEASURES

5.1. Extinguishing media

