

Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова

УДК 665.66

На правах рукописи

**Ковалева Анастасия Евгеньевна**

**Разработка технологии комплексной очистки отработанных моторных масел**

6D072100 – Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Сырманова К.К.  
доктор технических наук,  
профессор

Kai-Olaf Hinrichsen  
PhD, профессор Технического  
университета Мюнхена

Республика Казахстан  
Шымкент, 2019

## Содержание

Нормативные ссылки	5
Определения	6
Обозначения и сокращения	7
Введение	8
1 Литературный обзор	13
1.1 Современное состояние вопроса регенерации отработанных моторных масел	13
1.2 Современные виды моторных масел и их особенности	15
1.3 Химические процессы старения масел в процессе эксплуатации	18
1.4 Существующие способы регенерации отработанных моторных масел	24
1.4.1 Физические методы регенерации	25
1.4.2 Химические методы регенерации	27
1.4.3 Физико-химические методы регенерации	30
1.4.4 Комбинированные методы регенерации	32
1.5 Экологическая безопасность производства и использования моторных масел	35
1.6 Ультразвук и возможность его применения при очистке отработанных моторных масел	41
1.7 Вермикулит и его применение в качестве адсорбента при очистке отработанных масел	44
2 Экспериментальная часть	50
2.1 Объекты исследования	50
2.1.1 Моторное масло	50
2.1.2 Вермикулит	52
2.1.3 Вспомогательные вещества	54
2.2 Методы исследования	55
2.2.1 Масс-спектрометрический анализ	55
2.2.2 Хромато-масс спектрометрический анализ	56
2.2.3 Определение содержания вермикулита в руде	57
2.2.4 Анализ элементного состава сорбентов	57
2.2.5 Рентгенофазовый анализ	57
2.2.6 ИК-спектральный анализ	58
2.2.7 Растровая электронная микроскопия	58
2.2.8 Методика кислотной активации вермикулита	59
2.2.9 Термическая активация вермикулита	59
2.2.10 Интеркаляция вермикулита органическими молекулами	59
2.2.11 Определение качественных характеристик вермикулита	59
2.2.12 Определение сорбционных свойств вермикулита	60
2.2.13 Обработка отработанного масла ультразвуком	60

2.2.14	Методика определения содержания воды в моторном масле	61
2.2.15	Методика определения кинематической вязкости моторного масла	61
2.2.16	Метод определения температуры вспышки моторных масел	62
2.2.17	Метод выполнения эмульгирования	62
2.2.18	Методика удаления воды из состава отработанного моторного масла	62
3	Результаты исследования ультразвукового воздействия на отработанное моторное масло	63
3.1	Описание экспериментальной установки и методики проведения испытаний	63
3.1.1	Отбор проб отработанного моторного масла и их подготовка к эксперименту	63
3.1.2	Схема ультразвукового воздействия на отработанное моторное масло	65
3.2	Механизм разложения загрязняющих компонентов отработанного моторного масла	67
3.3	Факторы, влияющие на эффективность ультразвуковой обработки отработанного моторного масла	70
3.4	Оптимизация времени ультразвукового воздействия	73
3.5	Результаты испытаний по удалению металлов из состава отработанного моторного масла	74
3.6	Результаты испытаний по удалению ароматических углеводородов из состава отработанного моторного масла	76
4	Результаты адсорбционной очистки отработанного моторного масла	83
4.1	Активация вермикулитового сорбента с целью улучшения адсорбционных свойств	83
4.1.1	Результаты термической активации вермикулита	83
4.1.2	Результаты кислотной активации вермикулита	85
4.1.3	Результаты интеркаляции вермикулита	88
4.1.4	Результаты ИК-спектроскопии вермикулита	92
4.2	Адсорбция ионов металлов на вермикулитовом сорбенте	94
4.2.1	Возможные механизмы сорбции ионов металлов	94
4.2.2	Результаты адсорбции ионов металлов вермикулитом	95
4.3	Адсорбция ароматических углеводородов на вермикулитовом сорбенте	99
4.4	Анализ физико-химических свойств регенерированного моторного масла	103
4.5	Аппаратное оформление процесса адсорбционной очистки отработанного моторного масла	104

4.6	Регенерация отработанного сорбента	106
5	Технология комплексной очистки отработанного моторного масла	108
5.1	Технологическая схема регенерации отработанных моторных масел	108
5.2	Расчет экономической эффективности технологии	109
	Заключение	112
	Список использованных источников	115
	Приложение А	130
	Приложение Б	132
	Приложение В	133

## Нормативные ссылки

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:  
ГОСТ 33-2016. Нефтепродукты. Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости.

ГОСТ 1756-2000. Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров.

ГОСТ 3900 – 85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ГОСТ 4333-2014. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.

ГОСТ 4517-2016. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 11362-96. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования.

ГОСТ 20284-74. Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре.

ГОСТ 21046-2015. Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия.

ГОСТ 24104-2001. Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 26378.1-2015. Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды.

ГОСТ 12865-67. Вермикулит вспученный.

ГОСТ 26378.0-2015. Нефтепродукты отработанные. Общие требования к методам испытаний.

ГОСТ 10541-78. Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей.

ГОСТ 6370-2018. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей.

ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.

ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести.

## Определения

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**Моторное масло** – это смазочный материал, который используется с целью уменьшения трения в движущихся частях двигателей внутреннего сгорания.

**Адсорбция** – самопроизвольный процесс увеличения концентрации растворенного вещества у поверхности раздела двух фаз вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз.

**Интеркаляция** – обратимое включение молекулы или группы между другими молекулами и группами.

**Ультразвук** – механические колебания, находящиеся выше области частот, слышимых человеческим ухом (обычно 20 кГц). Ультразвуковые колебания перемещаются в форме волны, подобно распространению света. Однако, в отличие от световых волн, которые могут распространяться в вакууме, ультразвук требует упругую среду, такую как газ, жидкость или твердое тело.

**Вермикулит** – минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру. Продукт вторичного изменения (гидролиза и последующего выветривания) темных слюд биотита и флогопита.

**Вспучивание** – процесс увеличения объема пластичного материала с образованием ячеистой структуры в результате выделения газа или пара в объеме этого материала.

**Ароматические углеводороды** – (арены) циклические органические соединения, которые имеют в своем составе ароматическую систему. Основными отличительными свойствами являются повышенная устойчивость ароматической системы и, несмотря на ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.

**Сорбенты** – твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворенные вещества.

**Адсорбенты** – тела, поглощающие (сгущающие) вещество на своей (обычно сильно развитой) поверхности, и химические поглотители, которые связывают поглощаемое вещество, вступая с ним в химическое взаимодействие.

**Фильтрация** – процесс отделения твердых частиц от жидкостей или газов путем пропускания их через соответствующий фильтр.

## Обозначения и сокращения

- ACEA - Ассоциация Европейских производителей автомобилей;  
ILSAC - Международный комитет по стандартизации и одобрению смазочных материалов;  
SAE - Общество автомобильных инженеров (Society of Automotive Engineers);  
XRD - рентгеновская дифрактометрия;  
АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия;  
БЭТ - метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной адсорбции;  
ГОСТ - государственный стандарт;  
ГСМ - горюче-смазочные материалы;  
ДВС - двигатель внутреннего сгорания;  
ИСП - индуктивно-связанная плазма;  
ОДА - октадециламин  
ПАВ - поверхностно-активное вещество;  
ПДК - предельно-допустимая концентрация;  
ПЦА - полициклические арены;  
РФА - рентгенофазовый анализ;  
РЭМ - растровая электронная микроскопия;  
СОТС - смесь охлаждающе-технологических присадок;  
ЭК РК - экологический Кодекс Республики Казахстан.

## Введение

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена разработке технологии комплексной очистки отработанных моторных масел.

**Актуальность темы исследования.** Моторное масло может быть рассмотрено как неотъемлемая часть техники и как конструкционный материал. По завершению срока эксплуатации появляются значительные объемы отработанных моторных масел, которые в настоящее время являются одним из основных типов техногенных отходов и оказывают негативное влияние на окружающую среду (почву, воду и атмосферу). Загрязнение водоемов отработанными нефтяными маслами, к примеру, составляет 20% от общего объема техногенного загрязнения и 60% - от загрязнения нефтепродуктами.

До 50% от используемых смазочных материалов необратимо теряется в ходе эксплуатации техники: испаряется, сгорает в двигателях, проливается, смывается и т.д. Остальные 50% подвергаются сильным изменениям под действием условий эксплуатации и подлежат удалению из техники [1].

Согласно Закону Республики Казахстан, утвержденному в 2016 году «О внесении изменений и дополнений в некоторые законодательные акты по вопросам перехода страны к «зеленой экономике» [2], в Экологический кодекс Республики Казахстан [3] были внесены поправки, предусматривающие запрет на захоронения на полигонах отработанных автомобильных масел.

Однако в настоящее время в Казахстане не существует положительной практики введения централизованной системы сбора, регенерации либо утилизации отработанных моторных масел, организационно и законодательно оформленной и предъявляющей к получаемым продуктам установленные единые требования. Это является основной причиной того, что сбор и утилизация отработанного моторного масла до настоящего времени остаются серьезной проблемой. Увеличение сроков службы моторного масла, которое оправданно с экономической позиции, приводит к накоплению в маслах экологически опасных продуктов, что лишь осложняет процессы утилизации.

Устойчивая тенденция увеличения потребления моторных масел объясняется возрастанием количества автотранспортных средств в Республике Казахстан. Так, в Казахстане в 2003 году насчитывалось 1433,2 тыс. ед. автотранспорта, в 2008 году – 3080,2 тыс. ед., в 2012 году – 4169,0 тыс. ед., в 2017 году – 4382,6 тыс. ед. [4].

Ресурсы отработанных моторных масел оцениваются примерно в 48-50% от потребления свежих продуктов (30% всех нефтяных отходов).

Таким образом, обзор литературных источников и анализ уровня развития технологий свидетельствуют о высокой актуальности выбранной тематики для проведения диссертационного исследования, направленного на разработку технологии регенерации отработанного моторного масла.

**Цель исследования** заключается в разработке способа комплексной регенерации отработанных моторных масел, включающего ультразвуковую

(сонохимическую) очистку и адсорбционную доочистку вермикулитовым сорбентом.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- определить состав отработанного моторного масла и природы загрязняющих компонентов;
- выполнить анализ научно-технической литературы и патентных источников информации по теме исследования;
- определить методологические подходы к созданию технологии регенерации отработанного моторного масла;
- определить влияние сонохимического воздействия на нежелательные компоненты отработанного моторного масла;
- осуществить комплексное исследование физико-химических свойств вермикулита Кулантауского месторождения применительно к продуктам окисления отработанных моторных масел;
- установить закономерности изменения состава, физико-химических и адсорбционных свойств вермикулитового сорбента Кулантауского месторождения в зависимости от метода активации;
- разработать технологию регенерации отработанных моторных масел адсорбционным методом;
- определить физико-химические свойства регенерированного масла и установить технико-экономическую целесообразность осуществления процесса.

**Объекты исследования** - отработанное моторное масло, полученное со станции технического обслуживания автомобилей неуточненной марки; моторное масло марки Mobil, используемое для сравнения физико-химических характеристик с образцами отработанного масла; вермикулитовый сорбент Кулантауского месторождения (Туркестанская область).

**Предмет исследования** – регенерация отработанного моторного масла посредством применения двухэтапной технологии, включающей ультразвуковую дестабилизацию загрязняющих компонентов и последующую адсорбционную очистку вермикулитовым сорбентом.

**Сведения о метрологическом обеспечении и методологическая база.** Содержание металлов в отработанном и регенерированном моторных маслах определялось масс-спектрометрическим методом. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo ICP-MS iCAP Q. Данные по содержанию ароматических углеводородов были получены на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2020 (Shimadzu).

Элементный состав исходного и активированного вермикулита определен при использовании рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Рентгенограммы обрабатывались программой Fpeak для определения углового положения и интенсивности рефлекса. Расшифровка рентгенограмм

проводилась по картотеке ASTM и рентгенометрическому определителю Михеева.

ИК-спектральный анализ вермикулита выполнялся на приборе ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies.

Микроструктурный анализ адсорбента выполнен на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEO1 марки JSM6490LV.

Ультразвуковое воздействие на образцы масла обеспечивалось применением ультразвуковой установки погружного типа марки И100-6/1-1. Рабочая частота ультразвука -  $20 \pm 10\%$  кГц; амплитуда ультразвуковых колебаний на торце ультразвукового преобразователя – 40 мкм.

Размер пор вермикулита и их объем определяли с помощью ртутного поромера Autopore-4 (Micrometrics).

Параметры пористой структуры образцов вермикулита определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе адсорбции газов AUTOSORB-1 методом БЭТ, программное обеспечение которого позволяет провести комплексную обработку экспериментальных данных. Влажность, степень гидратации, объемный вес вермикулита определяли при использовании стандартных методов исследований.

**Новизна работы.** Наиболее существенными являются следующие результаты:

1 Разработан способ восстановления качества отработанных моторных масел с применением ультразвуковой активации с последующей адсорбционной очисткой вермикулитовым сорбентом (получен патент на полезную модель «Способ очистки отработанных моторных масел», №2870 опубл. 18.06.2018, бюл. №22).

2 Предложен оптимальный режим воздействия ультразвуковой установки на отработанное моторное масло с целью удаления металлов и ароматических углеводородов. Показана целесообразность проведения реакции в среде инертного газа, в присутствии воды в масляной эмульсии до 20% масс. и в окислительной среде.

3 Выявлены основные закономерности изменения состава, физико-химических и адсорбционных свойств применяемого адсорбента - Кулантауского вермикулита - в зависимости от метода активации. Доказано, что наиболее эффективным методом активации вермикулита является его интеркаляция октадециламином.

4 Предложена конструкция комбинированного фильтра-адсорбера для очистки отработанных моторных масел (получен патент на полезную модель «Комбинированный фильтр-адсорбер для очистки отработанных моторных масел», №2872 опубл. 18.06.2018, бюл. №22).

**Практическая значимость работы.** Реализация результатов диссертационного исследования позволяет ввести в повторный оборот

отработанные моторные масла, а также позволяет решить экологические проблемы их утилизации.

**Связь темы с планом научно-исследовательских работ и государственными программами.** Часть диссертационного исследования (глава 4), посвященная исследованию аспектов применения полифункциональных сорбентов, выполнена в рамках проекта грантового финансирования КН МОН РК: «Разработка технологии получения полифункциональных адсорбентов для повышения качественных характеристик нефти, нефтепродуктов и производственных вод» - 2015-2017 гг., №0993/ГФ4.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1 Способ очистки отработанных моторных масел с применением ультразвуковой активации и последующей адсорбционной очисткой вермикулитовым сорбентом.

2 Оптимальные режимные условия ультразвуковой обработки отработанного моторного масла: температура  $25\pm 5^\circ\text{C}$ ; подача газа аргона (Ar) со скоростью  $5 \text{ м}^3/\text{мин}$  для увеличения интенсивности кавитации; ультразвуковая обработка мощностью 20 кВт в течение 60 мин; применение ПАВ в случае недостаточной степени эмульгирования; применение  $\text{NaBH}_4$  1% масс., который, поддерживая окислительную среду, создает благоприятные условия для генерирования достаточного количества радикалов в системе.

3 Результаты активации Кулантауского вермикулита термическим, кислотным методом и интеркаляцией, основные закономерности изменения состава, физико-химических и адсорбционных свойств сорбента.

4 Конструкция комбинированного фильтра-адсорбера для очистки отработанных моторных масел.

5 Расчет экономической эффективности технологии регенерации отработанных моторных масел.

6 Результаты опытно-промышленной апробации двухэтапной технологии, включающей ультразвуковую дестабилизацию загрязняющих компонентов и последующую адсорбционную очистку вермикулитовым сорбентом.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях, семинарах и форумах: Международная научно-практическая конференция «Ауэзовские чтения – 15», Шымкент, 2017; Scientific Practical Conference of Annual Caspian Petrocongress, Алматы, 2017; IV International Conference “Industrial Technology and Engineering” ICITE – 2017, Шымкент, 2017; II Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения -2018», Краснодар, РФ, 2018; V International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2018, Шымкент, 2018; Международная научно-практическая конференция «Ауэзовские чтения – 16», Шымкент, 2018; XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, 2018; Международная научно-

практическая конференция «Ауэзовские чтения – 17: Новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве», Шымкент, 2019.

**Публикации.** Результаты выполненного исследования отражены в 18 научных работах, в том числе:

- в 3 статьях, опубликованных в международном научном издании, включенном в базы данных Scopus и Thomson Reuters Web of Science, Oriental Journal of Chemistry;

- в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 8 материалах и тезисах международных и республиканских научных семинаров и конференций, из них 2 - в материалах зарубежных конференций;

- в 2 монографиях, одна из которых опубликована на английском языке;

- в 2 патентах на полезную модель РК (приложение А).

**Личный вклад автора.** Автором выполнен анализ научно-технических и патентных источников по теме диссертации; выполнена экспериментальная часть работы; произведен анализ, обработка и интерпретация полученных практическим путем данных; подготовлены материалы для публикации в научных журналах и трудах конференций; доложены результаты исследований на научно-практических конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников, содержащего 195 наименований, и 3 приложений. Работа изложена на 136 страницах компьютерной верстки, включает 40 рисунков и 26 таблиц.

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Современное состояние вопроса регенерации отработанных моторных масел**

Непрерывный рост автопарка во многих странах мира ведет к неуклонному увеличению количества отработанных нефтепродуктов, и, в первую очередь, моторных масел, оказывающих негативное влияние на окружающую среду.

Мировой сбор отработанных нефтяных масел составляет около 15 млн т/год, при этом подавляющее количество (70-90%) используется в качестве топлива [1,с.320]. Во многих странах до настоящего времени отсутствует система централизованного сбора и утилизации отработанных продуктов. В Европе перечисленные показатели значительно выше: сбор составляет до 60%, из этого количества в качестве топлива применяется около 60%.

Ресурсы отработанных нефтяных масел оценивается примерно в 48-50% от потребления свежих продуктов (около 30% всех нефтяных отходов). Для некоторых видов смазочных материалов величины ресурсов сбора сильно разнятся. Так, для моторных масел они составляют от 20 до 40%, а для трансформаторных – 80-90% [1,с.317-321].

Потребность Казахстана в смазочных материалах покрывается преимущественно импортными поставками. По данным Комитета по статистике РК, в 2017 году потребление данной продукции на внутреннем рынке Республики Казахстан составило 155978 тонн, в том числе импортировано было 119869 тонн [5]. В настоящее время достоверные статистические данные по сбору и регенерации отработанных моторных масел в Казахстане отсутствуют. Расчетный ресурс отработанных моторных масел составляет не менее 77,989 тонн в год при сборе 50% от потребления свежих продуктов.

Ежегодно отмечается рост потребления смазочных масел, который обусловлен увеличением числа автомобилей. Величина производства и потребления моторных масел имеет прямую зависимость от числа его потребителей. Так количество автотранспорта в РК в 2013 году составляло 4 229,4 тыс. ед., в 2015 году – 4 397,3 тыс. ед., в 2017 году – 4 382,6 тыс. ед [4,с.13-15].

Каждый определенный вид транспортного средства потребляет различное количество моторного масла. Удельный вес отдельных видов автомобильного транспорта в общем парке представлен в соответствии с рисунком 1. Усредненное значение пробега легковых автомобилей в год составляет примерно 16,7 тыс. км. Сервисное обслуживание и замена моторного масла производится при пробеге, в среднем, 15 тыс. км. На основании указанных показателей на одно транспортное средство требуется около 4 литров моторного масла.

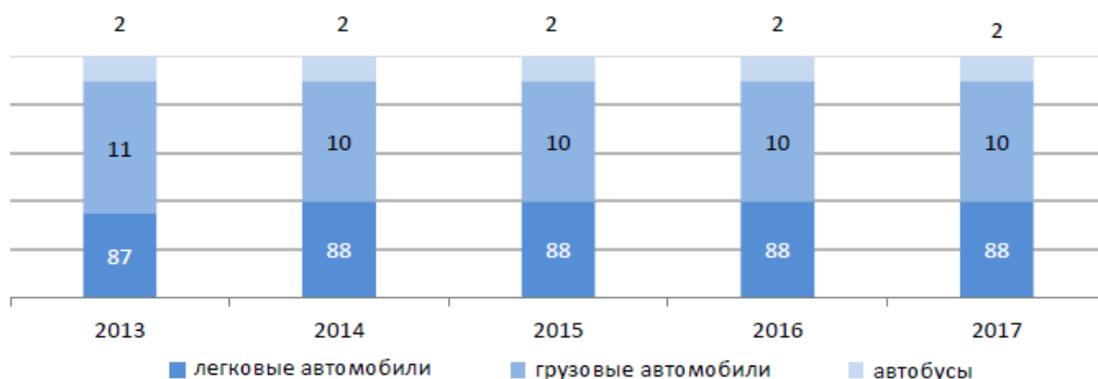


Рисунок 1 - Удельный вес отдельных видов автомобильного транспорта в общем парке Казахстана

Приблизительный годовой пробег грузового автомобиля составляет 60 тыс. км. При этом, масло меняют в среднем через 32 тыс. км. Потребляемый объем масла – 28 литров. Потребность одного грузового автомобиля в дизельном моторном масле составляет 54 литра в год [6]. В будущем прогнозируемо увеличение количества автотранспорта. Следовательно, возрастет потребность в моторном масле.

В мире существуют различные подходы к решению вопросов утилизации и регенерации отработанных моторных масел. Например, в США в 70-х годах прошлого века был принят национальный закон о регенерации масел. Регенерированное масло может быть повторно пущено в оборот или применяться как топочный мазут или топливо для дизельных двигателей.

В Европейском Союзе деятельность по утилизации либо регенерации отработанных масел регламентируется специальной директивой, которая предусматривает сбор, транспортировку, переработку масел и захоронение отходов. Примечательно то, что в данном предписании отработанные моторные масла рассматриваются не как отходы, которые должны быть непременно утилизированы, а как вторичное сырье. Деятельность организаций, оказывающих услуги по сбору, перевозке и переработке отработанных масел подлежит обязательному лицензированию.

В Европе доля отработанных масел, подлежащих захоронению, составляет всего 25%, при том, что 75% отбирается для последующего применения. Из них, 25% подвергается регенерации, 49% применяется как топливо, а 1% уничтожается. Успешно функционирующие предприятия по переработке отработанных масел в Европе и США основаны на применении химических и физико-химических процессов и требуют значительных капитальных затрат.

В настоящее время в Казахстане не существует законодательной базы, предусматривающей обязательный сбор отработанного моторного масла. В стране отсутствует развитая сеть пунктов приема отработанных моторных масел. Точная статистика по количеству собранного отработанного масла не ведется. В 2016 году были внесены поправки в Экологический кодекс РК,

предусматривающие запрет на захоронение отработанных моторных масел на полигонах.

Развитие направления регенерации отработанных масел является особенно актуальным в свете принятия многими странами курса на улучшение экологической обстановки в мире. Сжигание остатков и их применение в качестве котельного топлива имеют такой неблагоприятный исход, как выброс вредных веществ при горении, отравляющих атмосферу.

Перед государством, научным сообществом и промышленностью стоят задачи по созданию стабильной функционирующей системы сбора отработанных масел, разработке эффективных технологий их регенерации, стимулированию деятельности предприятий на законодательном уровне и ужесточению ответственности за загрязнение окружающей среды.

## **1.2 Современные виды моторных масел и их особенности**

Моторными называются масла, применяемые для уменьшения трения, понижения износа и предотвращения задира контактируемых поверхностей поршневых двигателей внутреннего сгорания. Также масло выполняет такие функции как отвод тепла и продуктов износа от трущихся деталей, уплотнение зазоров.

Современные моторные масла являются легированными смазочными материалами, поскольку содержат, как правило, несколько легирующих присадок, которые значительно улучшают свойства масляной основы.

Основой моторного масла является базовое масло. В зависимости от природы происхождения базового масла, выделяют три типа моторных масел: минеральные, полусинтетические и синтетические.

Минеральные масла получают при выделении из нефти масляных фракций, подвергаемых дальнейшей очистке [7]. В процессах очистки из масляных дистиллятов удаляются асфальто-смолистые вещества, легко окисляемые углеводородные соединения, углеводороды, включающие в состав азот и серу, высокомолекулярные парафины.

Состав минеральных базовых масел характеризуется наличием множества углеводородов различной структуры. Состав этих соединений зависит от качества нефти, из которой они были получены, т.е. определяется природой.

Синтетические базовые масла получают методом синтеза однородных органических молекул веществ, обладающих желаемыми физико-химическими характеристиками. Так, когда молекулы имеют одинаковый размер, затрачивается меньше энергии для поступательного движения при смазывании трущихся деталей двигателя в соответствии с рисунком 2.

Синтетические масла обладают отличными низкотемпературными свойствами, термостабильностью, стойки к окислению, имеют хорошую смазывающую способность и вязкостно-температурную характеристику [8]. Синтетическими компонентами моторных масел являются полиальфаолефины, эфиры двухосновных кислот, алкилбензолы.

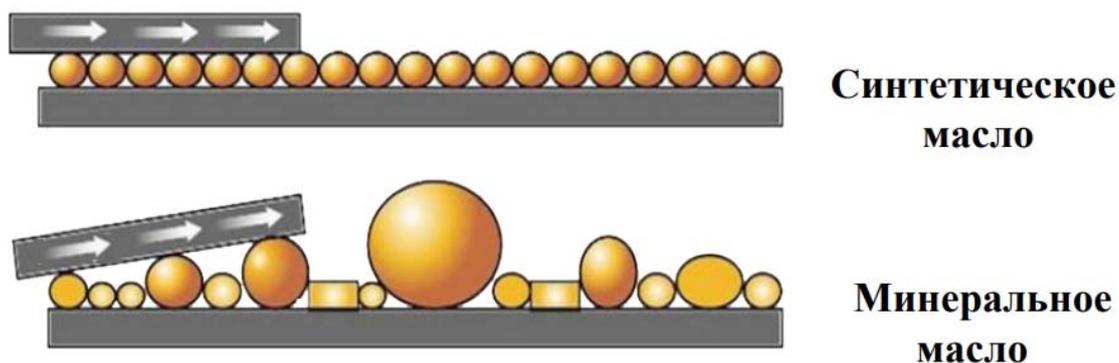


Рисунок 2 – Схематическое изображение гидродинамических режимов смазывания при применении синтетического и минерального масел

Полусинтетические масла – это масла, содержащие в качестве базовых компонентов как минеральные компоненты, так и синтетические, смешиваемые в оптимальных количествах. Подобный подход позволяет получить смазочное моторное масло, обладающее рядом преимуществ, характерных для синтетического масла, но по более выгодной цене [9].

Классификация по вязкости осуществляется в соответствии со стандартом Американского общества автомобильных инженеров (Society of Automotive Engineers) – SAEJ300 (таблица 1).

Таблица 1 – Классификация моторных масел по вязкости – SAE J 300

Класс вязкости, по SAE	Низкотемпературная вязкость		Высокотемпературная вязкость		
	проворачивание, мПа·с, максимальная вязкость при температуре, °C (CCS)	прокачиваемость, мПа·с, максимальная вязкость при температуре, °C (MRV)	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с, при 100°C		При высокой скорости сдвига, мПа·с, при 150°C и 10 <sup>6</sup> · с <sup>-1</sup> , мм
			min	max	
1	2	3	4	5	6
0W	3250 при -30	60000 при -40	3,8	-	-
5W	3500 при -25	60000 при -35	3,8	-	-
10W	3500 при -20	60000 при -30	4,1	-	-
15W	3500 при -15	60000 при -25	5,6	-	-
20W	4500 при -10	60000 при -20	5,6	-	-
25W	3250 при -5	60000 при -15	9,3	-	-
20	-	-	5,6	< 9,3	2,6
30	-	-	9,3	< 12,5	2,9
1	2	3	4	5	6
40	-	-	12,5	< 16,3	2,9-3,7
50	-	-	16,3	< 21,9	3,4

В соответствии с международной классификацией, моторные масла подразделяются по вязкости (SAE) и по эксплуатационным характеристикам (API). А также, существует классификация масел на энергосберегающие (Energy Conserving) и масла, которые не обладают способностью сокращать расход топлив по сравнению с эталонным маслом.

Данный стандарт предусматривает обозначение масел в зависимости от их вязкостных свойств при 100°C, а также при отрицательной температуре.

Класс SAE показывает то, в каком диапазоне температуры окружающей среды масло обеспечивает нормальное проворачивание двигателя стартером, прокачивание масла масляным насосом по смазочной системе двигателя под давлением при холодном пуске в режиме, не допускающем сухого трения в узлах трения, и надежном смазывании летом при длительной работе в максимальном скоростном и нагрузочном режиме. Классификация SAE делит моторные масла на 11 классов вязкости: шесть зимних (0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W) и пять летних (20, 30, 40, 50, 60) [1,с.63-66].

Масло, рекомендуемое к применению в летнее время, имеет вязкость, необходимую для обеспечения смазывания в необходимой степени в условиях высоких температур, но для применения в условиях низких температур – оно имеет слишком высокую вязкость. В обозначении класса масла W показывает температуру, при которой масло уже не может обеспечить нормальный пуск двигателя.

Всесезонные масла имеют двоякий классификационный номер, где первая цифра показывает максимальное значение динамической вязкости масла при температурах ниже нуля и обеспечивает пусковые свойства (прокачиваемость при низких температурах), а вторая – определяет вязкость масла при рабочей температуре двигателя (диапазон кинематической вязкости при 100°C и динамической вязкости при 150°C). Индекс W означает «зимнее». Чем больше разница между двумя цифрами, тем равномернее будут характеристики масла при изменении температуры [9,с.16-17].

В соответствии с американской классификацией API, моторные масла в зависимости от эксплуатационных свойств и сфер применения делят на категории «S» (Service) – для бензиновых и «C» (Commercial) – для дизельных двигателей. При этом, универсальные масла обозначаются классами обеих категорий. Классы обозначены буквами и располагаются после буквы, определяющей категорию: SH, SJ или SH/CF, CF-4/SH (универсальные масла).

В ходе эксплуатации транспортной техники используют масла рекомендованных классов по SAE, ориентируясь при этом на эксплуатационные свойства по API.

В Европейских странах внедрена классификация Ассоциации европейских производителей автомобилей (ACEA). Международный комитет по стандартизации и одобрению смазочных материалов (ILSAC) классифицирует масла для бензиновых двигателей, которые обладают свойствами сбережения энергии. Масла, дающие экономию топлива 1,5-2,5% и более за счет понижения

вязкости и введения модификаторов трения, называются энергосберегающими маслами [10].

Классификация АСЕА охватывает масла как для бензиновых двигателей (классы А1-96, А2-96, А3-96), так и для дизельных двигателей: легковых (классы В1-96, В2-96, В3-96) и грузовых (классы Е1-96, Е2-96, Е3-96). Новые классы были введены после введения в классификацию дополнений: А1-98 и А3-98 – для бензиновых двигателей; В1-98, В2-98, В3-98 и В4-98 – для дизелей легковых автомобилей и Е4-98 – для дизелей грузовых.

Вместе с появлением новых требований к эксплуатационным характеристикам моторных масел, АСЕА внедрила новую систему контроля качества. Свойства масел, которые были заявлены после проведения испытаний с применением новых методов АСЕА, должны подкрепляться результатами испытаний Европейской системы контроля качества моторных масел [1, с.66].

### **1.3 Химические процессы старения масел в процессе эксплуатации**

На процесс старения работающих моторных масел и состояние двигателей внутреннего сгорания оказывают влияние несколько факторов, которые условно можно подразделить на эксплуатационные, климатические и конструкционные [11-13].

Для получения объективных данных по процессу деструкции масла в двигателях внутреннего сгорания, необходимо рассматривать масло, двигатель и внешнюю масляную систему как сложную макросистему.

Макросистема «масло – двигатель – масляная система» является функциональной системой замкнутого типа, где масло выполняет роль реагента и подвергается различным физико-химическим превращениям, что обуславливает его работоспособность и эксплуатационное состояние двигателя; двигатель выполняет функцию реактора; а масляная система является хранилищем реагента и средством управления им. Подобный подход позволяет оценивать состояние масла в определенное время и уровень его воздействия на двигатель по факторам, имеющим место в данной макросистеме [14].

В моторных маслах при работе двигателя активно происходят термохимические процессы, которые приводят к понижению качества масла по причине срабатывания присадок и образования продуктов превращений (нерастворимые продукты).

Схема старения моторного масла во многом зависит от конструкционных особенностей двигателя, а также характера процесса его работы. Например, термохимические превращения, происходящие в маслах, в случае дизельного двигателя, обусловлены наличием продуктов неполного сгорания топлива, сажи, содержанием серы в топливе в соответствии с рисунком 1, а в бензиновых – оксидов азота, продуктов превращения топлив, содержащих антидетонаторы и т.д. [15].

Определяющими факторами в двигателе, которые оказывают основное влияние на старение моторного масла являются качество топлива, конструкция (устройство) двигателя и условия, при которых протекает его эксплуатация.

Изменение состава отработанных моторных масел обусловлено воздействием различных факторов, таких как эксплуатация при повышенных температурах, интенсивные контакты с кислородом воздуха и с продуктами сгорания топлива; каталитический эффект металлов и сплавов; вариации в скоростном и нагрузочном режиме двигателя; техническое состояние двигателя и т.д. Также необходимо отметить, что кроме колебаний температур, условия эксплуатации автомобилей характеризуются значительными изменениями влажности, запыленностью, вибрациями и т.д. Все эти факторы, оказывающие влияние на состав моторного масла и ведущие к изменениям его первоначального качества, условно можно подразделить на эксплуатационные, климатические и конструкционные.

Протекающие в маслах процессы при определенных условиях можно подразделить на термические превращения, окисление и осаждение (седиментацию). Протекание указанных процессов в системе является основной причиной изменения состава моторных масел при ухудшении его качества. Продукты, образующиеся при указанных реакциях, являются причиной понижения надежности узлов и деталей двигателя в связи с образованием отложений, которые влекут за собой изнашивание и коррозию деталей в соответствии с рисунком 3.

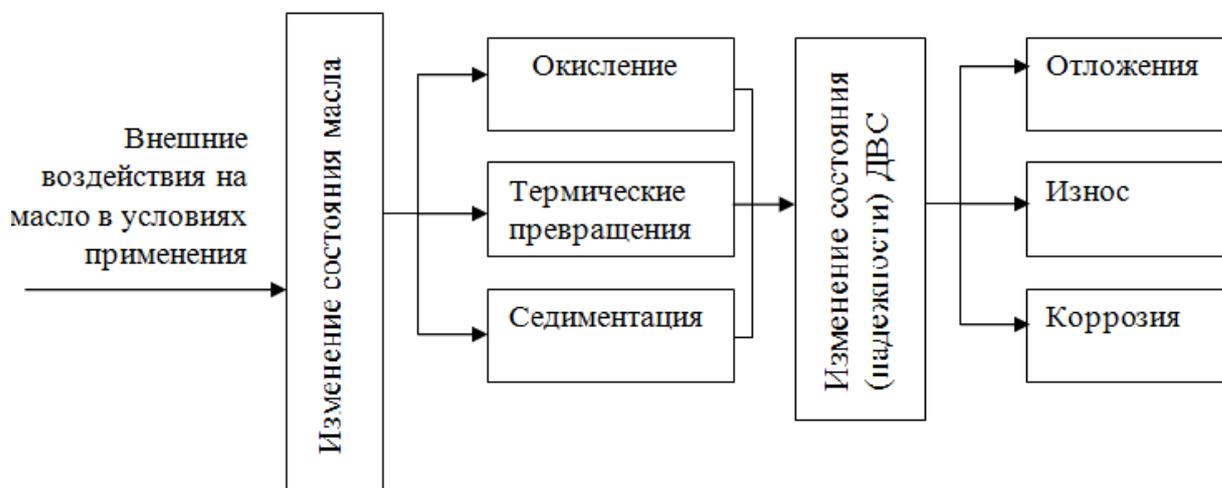


Рисунок 3 – Процессы, протекающие в моторных маслах при использовании в двигателях

Накопление в составе моторных масел таких веществ как биологически активные полициклические арены (ПЦА), органические производные галогенов и др. приводит к росту канцерогенности масел. Достаточно высокий уровень опасности в отработанных смазочных маслах представляют органические

производные галогенов, которые имеют токсические характеристики сравнимые с тяжелыми металлами. Совместное воздействие полициклических аренов и хлоросодержащих органических веществ (преимущественно полихлордифенилов) увеличивают негативный эффект, т.к. первые значительно замедляют выведение вторых из организмов. Таким образом, отработанные смазочные материалы указанного типа представляют значительную экологическую опасность. Вместе с тем, отработанные моторные масла являются ценным вторичным сырьем.

Загрязняющие вещества и частицы, которые внедряются в масло в процессе эксплуатации, например, охлаждающая жидкость, вода, твердые частицы, обычно в той или иной степени ускоряют развитие нежелательных превращений и процессов, что неминуемо ведет к понижению надежности работы двигателя и целостности его деталей и узлов.

Изменения состава масла обычно обусловлены окислением, термическими превращениями и потерей коллоидной стабильности. Образование отложений, коррозия и изнашивание оказывают влияние на надежность работы двигателя. Процессы, ведущие к изменению состава масла, могут протекать последовательно или параллельно.

Рассмотрим лишь общие характеристики процессов, объясняющих изменения моторных масел во время их работы в двигателях внутреннего сгорания, так как подробные сведения приводятся в специализированной литературе по трибологии, коллоидной химии, в теории коррозии металлов.

Термоокислительным превращениям (при повышенных температурах) подвергаются преимущественно компоненты базового масла. При этом, окисление может быть промотировано продуктами термо- или термоокислительных превращений, происходящих с функциональными присадками, или продуктами износа и коррозии.

Окисление обычно происходит по схеме цепных превращений, в которой присутствуют активные частицы, вступающие во взаимодействие с начальной молекулой и образующие новые активные частицы. Такие цепные реакции, в результате которых образуется новая активная частица, называются неразветвленными. Если же в результате реакции образуются две новые частицы и более, то такая реакция называется разветвленной [16-18].

Окислительный процесс включает различные сочетания указанных реакций и схематично описывается следующим образом: зарождение цепи → продолжение цепи → вырождение цепи → обрыв цепи. Кроме радикального, принимая во внимание сложный состав моторных масел, может иметь место окисление масла по ионному и ионно-радикальному механизму.

Технические характеристики масла меняются в процессе эксплуатации в зависимости от режимов применения, состояния механизмов техники. Проведение элементного анализа отработанных моторных масел позволяет достаточно точно диагностировать текущее состояние техники и сделать прогноз относительно его остаточного ресурса. Кроме этого, выполнение

постоянного мониторинга содержания металлов в масле важно для составления плана проведения профилактического обслуживания техники.

Своевременно выявленный износ деталей механизма позволяет минимизировать время простоя машин и ущерб, вызванный поломкой двигателя, а также уменьшить эксплуатационную стоимость техники. Существующий список элементов – индикаторов износа и их вероятные источники образования представлены в таблице 2, а присадки и их функциональные особенности – в таблице 3 [134].

Таблица 2 – Металлы износа и их источники происхождения

Элемент	Возможный источник происхождения
Al	Блок цилиндров, поршни, компрессор, втулки масляного насоса, подшипники, масляный радиатор
B	Утечки системы охлаждения, примеси в смазке
Cu	Подшипники, сердечник масляного радиатора
Fe	Цилиндры, поршневые кольца, привод клапанов, блок цилиндров, масляный насос, подшипники, шестерни
Pb	Подшипники, примеси в топливе
Si	Блок цилиндров (легирующий элемент), пыль на уплотнениях, масляный радиатор, силиконовый герметик.
Sn	Подшипники, поршни, элементы масляного радиатора, шатуны
Cd	Подшипники скольжения, пигмент, содержащийся в красках
Cr	Поршневые кольца, вкладыши, выпускные клапаны, покрытие валов, гильзы цилиндров, подшипники, масляный насос, масляные радиаторы
Zn	Подшипники, оцинкованные трубки, радиаторы, краска, болтовые соединения

Таблица 3 – Присадки и их функциональные особенности

Присадка	Полезное качество
B	Ингибитор коррозии, препятствует износу, антиоксидант
Ba	Ингибитор коррозии, моющее средство
Mg/Ca	Моющая присадка/диспергент
Mn	Улучшает сгорание, дымоподавитель
P	Препятствует износу, ингибитор коррозии, антиоксидант
S	Многофункциональный компонент
Cr	Хромат цинка – содержится в ингибиторе охлаждающей жидкости
Si	Пеногаситель
Zn	Препятствует износу, ингибитор коррозии, антиоксидант

Отработанные масла содержат множество нежелательных компонентов, таких как некоторые асфальто-смолистые компоненты и присадки, содержащие в своем составе органометаллические компоненты в форме ингибиторов ржавчины, антиоксидантов, вещества, препятствующие износу, моюще-диспергирующие и антипенные вещества, полимерные синтетические депрессанты и вещества, повышающие индекс вязкости. Показатели

растворимого и нерастворимого металла в отработанном моторном масле включают свинец, железо и переменные количества кальция, фосфора, серы, цинка, натрия, магния и др. металлов дополнительно к азотосодержащим органическим компонентам.

Например, фосфор (P) часто встречается в маслах в виде противоизносной присадки ZDDP (цинк диалкил дитиофосфат) или в виде модификатора трения MoDTP (дитиофосфат молибдена). Цинк (Zn) также является элементом противоизносной присадки ZDDP. Бор (B) присутствует во многих моторных маслах как беззольный дисперсант сукцинимид бора. Магний (Mg) присутствует в маслах в виде моющих, нейтрализующих, диспергирующих присадок, например, сульфоната магния или салицилатов магния. Кальций (Ca) также присутствует в виде сульфонатов или салицилатов.

Выделяют два основных источника загрязнения моторных масел: из камер сгорания в масло попадают продукты неполного сгорания, кроме того, газы и летучие соединения, нагнетающиеся во впускную магистраль для предотвращения загрязнения окружающей среды. Такие газы вступают во взаимодействие между собой, а также маслом, при этом наблюдается образование сажи, кокса, лака и шлама [19].

Сажа представляет собой фрагменты углеводородов, которые частично были лишены атомов водорода и содержат достаточно много кислорода и серы. Составляющие сажи прочно соединены друг с другом и полярными соединениями, которые содержатся в масле. Обычно сажа скапливается в камере сгорания и образует рыхлую хлопьеобразную текстуру.

Коксовые отложения, которые называются нагарами, формируются в результате карбонизации моторного масла, а также топлива, в случае контакта с горячими поверхностями. В подобных отложениях углеводород обычно содержится в меньших количествах, чем в саже; в составе также присутствуют зола и масляные соединения. Коксовые отложения поражают преимущественно головку поршня, верхние перемычки, поршневые канавки и штоки клапанов.

Образование лака происходит при воздействии высоких температур на масляные соединения, которые насыщены кислородом. Лак образуется преимущественно на камере сгорания, поршне и стенке цилиндра.

При бензиновом типе двигателя источником образования лака служит топливо. Такой лак растворим в ацетоне. Отложения обычно образуются на клапанном механизме, картере и поршневых кольцах. Подобные лаки и нагары относятся к высокотемпературным отложениям.

Образование же низкотемпературных отложений является последствием окисления масла, наличием кислых продуктов сгорания и скопления воды и грязи, которые сопутствуют сгоранию топлива. Шлам по консистенции может быть как мажеобразный, так и коксовый. Шлам, образующийся в бензиновых двигателях похож по консистенции на воду. Температура его образования менее 95°C. Для дизельных двигателей более характерны

высокотемпературные отложения, температура образования которых достигает выше 120°C.

Кроме формирования отложений при работе двигателя возможно повышение густоты масла. Это объясняется окислением масла, скоплением нерастворимых соединений и сажи. Повышение вязкости обычно обусловлено следующими факторами:

- полимеризация продуктов, насыщенных кислородом;
- присутствие в масле нерастворимых продуктов неполного сгорания топлива, находящихся во взвешенном состоянии.

Пригорание поршневых колец зачастую является последствием указанных процессов. Образующиеся отложения в зоне канавок снижают уплотняющую способность компрессионного кольца, что становится причиной пригорания колец. Это ведет к прорыву в картер большого количества газов, затрудняет охлаждение поршня и стенок цилиндра. Увеличение температуры частей приводит к исчезновению зазора и заклиниванию двигателя.

Процессы, которые протекают в масле, влияют на износ основных узлов и деталей двигателя. А износ в дальнейшем приводит к повышению трения между деталями двигателя [20].

Возникновение силы трения, по молекулярно-механической теории, обусловлено деформационными изменениями, которые происходят при появлении микронеровностей и разрушении адгезионных связей [21].

Такая особенность должна быть учтена при выборе присадок и состава масла, которые обеспечивают понижение трения между деталями.

При одинаковых условиях, трение во многом зависит от того, насколько толстая масляная пленка, которая разделяет контактируемые тела. Для предотвращения трения используются смазки.

Смазки бывают следующие: гидродинамическая, эластогидродинамическая, смешанная и граничная. Гидродинамическая смазка деталей происходит при гидродинамическом и гидростатическом эффекте, а также эффекте вязкоупругости. При этом сила трения обуславливается только внутренним трением в слое смазки и определяется ее вязкостью [22-23].

Режим граничной смазки рассматривается как наиболее неблагоприятный режим. Он сопряжен с сильным трением и износом. Выявлено, что при таком режиме в узлах трения происходят термokatалитические, трибохимические и механохимические процессы.

При трении деталей двигателя происходит износ поршневых колец, гильзы цилиндров, вкладышей подшипника и т.д. Как правило, коррозионная активность масла служит причиной увеличения износа.

Типичными для моторных масел являются следующие виды износа: коррозионный, адгезионный, абразивный и усталостный. Имеют место редко задиры и заедания.

Условия эксплуатации техники в пыльном климате определяют абразивный износ, при этом возможно попадание в масло абразивных частиц, таких как кварц и песок.

Коррозия представляет собой физико-химическое взаимодействие масла с металлом. При коррозии протекает гетерогенное окисление металла, которое сопровождается восстановлением компонентов контактируемой с ним среды.

Ржавление происходит при усталостном износе и под действием влаги [24]. Такой вид износа определяется дизайном конструкции и функционированием узла трения (проскальзывание, нагрузки ударного характера).

Усталостный износ связан, преимущественно, с особенностями конструкции и условиями работы узла трения (ударные нагрузки, проскальзывание контактируемых деталей и пр.).

Износ химический определяется потенциальной химической активностью масла к некоторым материалам деталей двигателя.

Износ, который сопровождается постепенным удалением верхних слоев и ведущий к медленному изменению размера и форм деталей двигателя, контактирующих с маслом, относится к нормальным видам износа. Износ, который сопровождается резкими вырывами металлов (задир, заедание) относится к аномальному [25].

Представленные выше данные свидетельствуют о том, что результаты описанных процессов влияют на надежность двигателя. К примеру, не очень хорошие смазочные свойства масла ведут к возникновению износов сопряженных узлов и деталей двигателя. Этому благоприятствует высокая коррозионная либо химическая активность масла.

Невысокая стойкость масла к окислению ведет к образованию в двигателе повышенного количества нагара, лака и шлама. Склонность масла к осаждению ведет к понижению коллоидной стабильности раствора, и дальнейшему ухудшению эксплуатационных свойств [26].

#### **1.4 Существующие способы регенерации отработанных моторных масел**

Термин «отработанные масла» может быть трактован по-разному из-за того, что в настоящее время отсутствуют общепринятые критерии оценивания срабатываемости моторных масел. ГОСТ по сбору и регенерации отработанных моторных масел не предусматривает их разделения при сборе, допуская их смешение.

Под восстановлением качества отработанных моторных масел, как правило, понимают регенерацию, очистку либо переработку. Следует отметить, что хотя не существует определенного разграничения между восстановлением и регенерацией, эти способы различны и имеют характерные особенности.

Восстановлением называют самый простой способ превращения отработанных нефтепродуктов в товарный продукт. Восстановление

осуществляется простыми методами удаления загрязняющих компонентов – отстаиванием, фильтрацией, компаундированием со свежими нефтепродуктами, которые имеют запас качества в отношении восстанавливаемых показателей [27].

Регенерацией же называют более комплексный процесс удаления нежелательных компонентов из масел, который связан с извлечением таких соединений как асфальто-смолистые, кислые соединения, кокс, сажа и т.д. Регенерация предполагает, помимо физических, применение физико-химических, адсорбционных, комбинированных и др. методов очистки. При этом химические методы носят вспомогательный характер, а основное удаление загрязнений происходит при применении физических методов. Например, отстаивание завершает очистку после применения коагуляции.

Важно, чтобы методы восстановления и регенерации позволяли сохранить базовую основу подвергающегося очистке масла, а также была сохранена активная часть присадок.

По сравнению с другими видами масел, регенерация моторных масел протекает сложнее из-за большого количества входящих в состав присадок (до 6 наименований), содержание которых может составлять 15-20%.

Современные исследования позволили установить, что лишь малая часть от всего объема масла претерпевает значительные химические превращения в процессе эксплуатации – углеводороды подвергаются окислению, сажа – адсорбированию, присадки срабатываются. Поэтому, при удалении из состава масла продуктов окисления, механических примесей, топливных фракций, воды, эти масла могут быть использованы повторно.

#### 1.4.1 Физические методы регенерации

Наиболее распространенными методами регенерации отработанных моторных масел являются физические методы регенерации. Их особенностью является то, что при их применении не изменяется химическая основа масел, подвергаемых очистке, а удаляются механические примеси: частицы металлов, песок, частицы пыли, вода, асфальто-смолистые отложения, кокс [28]. Традиционно применяются следующие физические методы регенерации: отстаивание, центрифугирование (сепарация), фильтрация, выпаривание, промывание водой.

При отстаивании отработанных моторных масел частицы загрязняющих веществ, которые находятся во взвешенном состоянии, осаждаются по прошествии времени.

Механические примеси перераспределяются в слоях масла и переходят преимущественно в нижний слой. Эффективность отстаивания определяется временем процесса, а также температурой масла [29].

Однако, отстаивание от воды и механических примесей не всегда эффективно. Иногда даже при длительном отстаивании большое количество

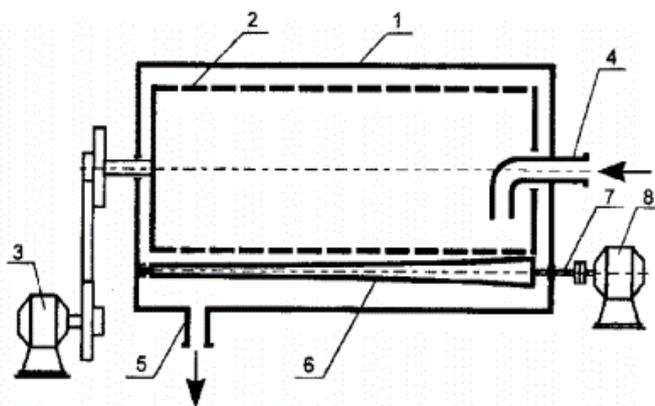
нежелательных компонентов остается в составе масла во взвешенном состоянии.

Большое распространение в сфере очистки отработанных моторных масел от примесей и воды получил процесс сепарации [30,31]. Под действием центробежной силы самые крупные загрязняющие компоненты смещаются к стенке сосуда, при этом формируя кольцо, состоящее из отложений. Следующий слой формируется из воды, которая выделяется, а у оси вращения собирается очищенное масло.

Степень очистки моторных масел при сепарации на заданной скорости очистки обуславливается преимущественно различием в плотности масла и загрязняющих компонентов, и степенью дисперсности. Характер примесей является определяющим фактором при выборе способа обработки масла в сепараторе – осветлением или способом сепарации.

Масло, содержащее большое количество механических примесей, но незначительное количество влаги (0,1-0,3%) очищается путем осветления. Масло, содержащее большое количество влаги обычно подвергают очистке сепарацией.

При сепарационной очистке масло интенсивно смешивается с воздухом. Насколько эффективна будет работа сепаратора зависит от содержания воды в масле. Чем меньше содержание воды в масле, тем ниже эффективность ее извлечения. Для полного удаления из состава масла воды, ее нужно подвергать сепарации многократно. Поэтому, системы очистки масла, как правило, после центрифуг включают фильтр-прессы, которые позволяют доочистить сепарированное масло от остатков воды и механических примесей [32], либо фильтрующие центрифуги в соответствии с рисунком 4 [33, 34].



- 1 – корпус; 2 – фильтр; 3 – электродвигатель; 4 – впускной трубопровод;  
5 – выпускной трубопровод; 6 – устройство восстановления фильтра;  
7 – приводной вал; 8 – электродвигатель

Рисунок 4 – Конструкция фильтрующей центрифуги

Возможно совмещение сепарации с выпариванием [35]. При влиянии центробежных сил, отработанное моторное масло разделяется на тонкие пленочные слои. После нагрева имеет место возгонка некоторых фракций. При этом, в начале, когда температура наиболее низкая, происходит выпаривание легколетучих фракций, а с увеличением температуры стенки ротора подвергаются испарению более тяжелые фракции.

Еще одним видом очистки отработанных моторных масел является промывка водой. Она применяется с целью очистки масел от кислых продуктов (например, водорастворимых низкомолекулярных кислот) и солей органических кислот, которые растворимы в воде. Однако, промывание масел водой не обеспечивает высокого уровня их очистки при их глубоком старении.

Важное значение при промывке имеет температура воды. Температура ниже, чем 60°C не рекомендована к использованию в виду затруднения отделения воды от масла, более высокая температура может стать причиной растворения в масле шлама [36].

Самым производительным физическим способом очистки отработанного моторного масла является фильтрование. Материалы, которые выполняют функцию фильтрования, и применяются для очистки нефтяных масел, разнообразны и разнятся по фильтрационным характеристикам, физическим и химическим свойствам, составу и методу получения [37].

Фильтрующие материалы условно подразделяются на:

- материалы грубой очистки с тонкостью очистки более 70-100 мкм;
- материалы, обеспечивающие среднюю тонкость очистки от 20 до 60 мкм;
- материалы, обеспечивающие тонкую очистку от 5 до 20 мкм.

Фильтрующие материалы бывают поверхностные и объемные. При этом, материалы поверхностного действия по толщине превосходят задерживаемые частицы в несколько раз, а объемные материалы имеют толщину во много раз больше, чем размер задерживаемых ими частиц [38].

#### 1.4.2 Химические методы регенерации

Химические методы очистки отработанных моторных масел основываются на взаимодействии загрязняющих компонентов со специально введенными в масло веществами. После того, как произошла химическая реакция, в результате образуются новые вещества, которые легко поддаются удалению из масел. Среди химических методов очистки масел можно выделить следующие: кислотная очистка, щелочная очистка, гидрогенизация, окисление, осушка и удаление нежелательных компонентов окислами, карбидами и гидридами металлов.

Самым известным способом удаления асфальто-смолистых веществ, кислорода и др. примесей является сернокислотная очистка. Кислота воздействует на такие вещества, находящиеся в моторном масле, как: асфальто-смолистые вещества, фенолы и др. Недостаток серно-кислотной очистки - образование в результате реакции большого количества кислого гудрона,

который трудно утилизируем и экологически опасен. А также, данный вид очистки не позволяет удалить из отработанных моторных масел такие соединения как полициклические и высокотоксические соединения хлора.

При кислотной очистке происходит обработка масла серной кислотой (концентрированной). Это позволяет удалить нежелательные компоненты – асфальто-смолистые соединения, продукты окисления, а также непредельные углеводороды и ароматические, которые способствуют формированию в масле более тяжелых продуктов. Серная кислота способна вступать в реакции с наиболее реакционноспособными соединениями из числа загрязняющих веществ, таких как смолы, асфальтены, карбоновые соединения, оксикислоты, фенолы и др. Химическая очистка при этом протекает сопровождаемая физико-химическими явлениями, т.к. серная кислота является растворителем для некоторых веществ [39].

Серная кислота действует на смолы следующим образом: некоторые смолы растворяются в кислоте, другие же при полимеризации превращаются в асфальтены и последующие продукты уплотнения, оставшиеся образуют сульфокислоты. Все образовавшиеся продукты переходят в состав кислого гудрона, который представляет из себя вязкий осадок. В состав кислого гудрона входят: серная кислота свободная, сульфосоединения, асфальто-смолистые вещества. Нафтеновые кислоты подвержены частичному растворению в серной кислоте и частичному сульфированию. Непредельные углеводороды при реакции с серной кислотой полимеризуются с образованием эфиров [40].

Уровень эффективности применения очистки отработанных моторных масел кислотой зависит от ее концентрации и используемого количества, временем контакта масла и кислоты, а также температурой и режимами течения процесса. Удельный расход кислоты также определяет глубину очистки: при недостатке кислоты в масле остаются нежелательные компоненты, а при избытке – удаляются компоненты, которые повышают его химическую стабильность. Расход кислоты при регенерации отработанных масел составляет 3-5%, очистка дистиллятных масел требует 3-10% кислоты, а очистка остаточных масел – 12-20%.

Концентрация кислоты значительно определяет эффективность процесса очистки. Невысокая концентрация обеспечивает понижение эффекта очистки и повышение расхода кислоты. Однако, чрезмерное повышение концентрации приводит к усилению образования сульфокислот и кислого гудрона. Высококонцентрированная кислота при реакции с ароматическими углеводородами либо нафтеновыми образует сульфокислоты. В процессе очистки отработанных моторных масел, как правило, используется 97-98% серная кислота. Если в очищаемом масле содержится большое количество смол, целесообразно концентрацию серной кислоты снизить до 92-94%.

Кислотная очистка протекает при лимитированной температуре. Повышение температуры приводит к частичному растворению в масле

содержащихся в гудроне полимерных и кислотных соединений, тем самым повышается формирование сульфокислот [41].

Невысокая температура благоприятствует уменьшению взаимодействий серной кислоты и углеводородов, а растворимость смол в кислоте повышается. Это положительно для процесса очистки, однако, понижение температуры способствует повышению вязкости масла, что усложняет процесс перемешивания масла и кислоты, замедляет процесс осаждения кислого гудрона и увеличивает длительность процесса. Регенерация отработанных моторных масел проводится при 40-45°C.

Длительность и интенсивность контакта масла и кислоты влияют на качество очистки и глубину извлечения нежелательных компонентов. Длительный контакт масла и кислоты повышает растворение в масле полимерных соединений, содержащихся в кислом гудроне, а непродолжительный – не обеспечивает достаточного взаимодействия кислоты и нежелательных компонентов.

При интенсивном перемешивании следует сокращать время контакта масла и кислоты. Обычно длительность перемешивания масла с кислотой при подаче сжатого воздуха составляет 30-70 мин при производстве масла и 25-35 мин при их регенерации. Механические мешалки применяются для наилучшего контакта масла и серной кислоты.

Порция серной кислоты, которая поступает в масло первая, идет на удаление влаги из масла и его предварительную обработку. После того, как образуется кислый гудрон, с небольшими интервалами вводят 2-3 порции кислоты для завершения очистки масла.

После первичной обработки масел, подвергаемых регенерации, остаточное количество кислоты вводят в один прием. Образовавшийся в процессе сернокислотной очистки кислый гудрон отстаивается в пределах 2-20 часов. Из регенерированных моторных масел отстаивание кислого гудрона составляет 4-5 часов [42].

В промышленности также применяется щелочная очистка. В общей схеме регенерации отработанного моторного масла она может быть как следующий этап после сернокислотной очистки, а также как индивидуальная ступень. В качестве реагента при щелочной очистке применяется каустическая сода, кальцинированная сода и тринатрийфосфат. Процесс проводят в закрытых аппаратах при повышенном давлении и температуре 70-80°C.

Целесообразно применять щелочную очистку после завершения кислотной с целью нейтрализации кислотных соединений, которые остались в масле (сульфосоединения, нафтеновые кислоты, остатки серной кислоты), и как индивидуальный процесс регенерации отработанных моторных масел. Во втором случае щелочь вступает в реакцию преимущественно с органическими кислотами, которые содержатся в масле или появляются в результате старения [43-44].

### 1.4.3 Физико-химические методы регенерации

Широкое распространение получили физико-химические методы очистки отработанного моторного масла – коагуляция, адсорбция, селективное растворение.

Коагуляция – это процесс, при котором загрязнения, находящиеся в масле в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, укрупняются при воздействии коагулянтов. К коагулянтам относят ПАВ, гидрофильные высокомолекулярные соединения и электролиты неорганического происхождения [45].

Адсорбционная очистка отработанных моторных масел предполагает применение специальных веществ – адсорбентов, которые способны удерживать загрязняющие вещества на внешней поверхности гранул и на внутренней поверхности капилляров. В качестве адсорбентов используются вещества природного происхождения. Среди них: природные - глины, бокситы, природные цеолиты) и искусственные - силикагель, окись алюминия, алюмосиликаты, синтетические цеолиты) [46].

Адсорбционная очистка отработанного моторного масла в движущемся слое адсорбента – это непрерывный процесс (тогда как перколяционная и контактная очистки связаны с периодическими этапами регенерации и фильтрования сорбентов). При адсорбционной очистке в адсорбер по принципу противотока подаются два компонента, участвующие в процессе очистки. Разбавленное растворителем масло подается в нижнюю часть адсорбера, а в верхнюю направляют мелкодисперсный адсорбент. Адсорбент вбирает в себя загрязнения спускаясь сверху вниз и далее направляется на регенерацию в десорбер, откуда в регенерированном виде возвращается в адсорбер. Очистка протекает при температуре 40°C в связи с применением растворителя, который снижает вязкость. В качестве растворителя применяются бензины, часто при соотношении 1:1. Адсорбционная очистка отработанного моторного масла в движущемся слое адсорбента позволяет существенно увеличить выход регенерированного масла и улучшить его качество, но сложное аппаратное оформление процесса препятствует его широкому распространению.

В качестве адсорбентов при адсорбционной очистке применяются природные или синтетические адсорбенты. К природным относятся отбеливающие глины, бокситы, природные цеолиты, а к синтетическим – оксид алюминия, силикагель, синтетические цеолиты [47].

Алюмосиликатные глины, которые применяются в качестве адсорбентов разнятся по химическому составу и минералогическому строению. Вермикулит, монтмориллониты, каолин, бентонит и др. отбеливающие глины применяются как адсорбенты. Способность адсорбировать загрязняющие вещества зависит во многом от строения глины и увеличивается при возрастании пористости. Себестоимость глин невысока, они широко распространены, поэтому часто применяются как при производстве масел, так и при регенерации, а также в процессе контактной очистки.

Силикагель является частично обезвоженной кремниевой кислотой и получается при воздействии соляной кислоты на раствор жидкого стекла. На производстве выпускается крупнопористый и мелкопористый силикагель с отличающимися по размеру гранулами. Крупнопористый силикагель имеет диаметр гранул 3-7 мм и именно он применяется для очистки нефтяных масел. Силикагель также применяется при перколяционной очистке отработанных моторных масел. При адсорбции загрязнений силикагелем может происходить также химическая реакция между адсорбентом и гетеро-органическими соединениями, содержащимися в масле [48].

Оксид алюминия может также применяться в качестве адсорбента при адсорбционной очистке отработанных моторных масел. Она обычно представлена активной окисью алюминия, активным глиноземом или другими формами вещества. Активная окись алюминия изготавливается в виде стержня или зерен. Глинозем – это отход переработки бокситов в алюминиевой промышленности и его себестоимость достаточно низка. Это делает его применение обоснованным, хотя он и обладает меньшей адсорбционной способностью [49].

Цеолиты – это гидрированные алюмосиликаты кальция, натрия или бария, калия и др. металлов. Цеолиты представлены в природе в виде минералов – шабазита, натролита, гейландита. Широкое распространение в промышленности в качестве адсорбентов получили и синтетические цеолиты, которые имеют однородную кристаллическую структуру, а также размеры пор, соответствующие размерам молекул поглощаемых веществ. Это позволяет очищать масла на молекулярном уровне.

Перед применением адсорбенты подвергаются активации. При термической активации адсорбент нагревается до 300-400°C. Химическая активация предполагает обработку адсорбента 20%-ной  $H_2SO_4$ , аммиаком или 20%-ным раствором соды кальцинированной. Термическая обработка позволяет удалить из пор адсорбента влагу. Отбеливающие глины подвергаются, как правило, кислотной обработке. Их активность при этом увеличивается за счет повышения поперечного сечения пор из-за извлечения солей и в виду перехода кремниевой кислоты в коллоидное состояние.

При активации адсорбента газообразным аммиаком или кальцинированной содой происходит насыщение ими, что увеличивает его нейтрализующие качества в отношении к маслам, а точнее кислых продуктов, входящих в состав масел [50].

При насыщении загрязнениями адсорбенты теряют свою способность поглощать нежелательные компоненты и подлежат регенерации методом десорбции. Если адсорбент не является дорогостоящим материалом (глины), то после окончания срока службы происходит замена свежим материалом. Внедрение в промышленность таких синтетических адсорбентов как силикагель, оксид алюминия, цеолиты, целесообразно в том случае, если возможно осуществление их многократной регенерации. С целью регенерации

адсорбенты промывают водой или растворителем, подвергают прокаливанию или продувают горячим воздухом. Возможно применение комбинированного метода регенерации, сочетающего в себе различные способы, тогда эффективность регенерации значительно увеличивается.

При контактном способе адсорбционной очистки масло смешивается с адсорбентом (измельченным). Перколяционный метод предполагает то, что масло пропускают через адсорбент. При методе противотока масло и адсорбент движутся навстречу друг другу. Отрицательными чертами применения адсорбционной очистки является необходимость утилизации либо регенерации адсорбента. При перколяционной очистке силикагель используется как адсорбент, однако, это делает метод дорогостоящим. Непрерывный процесс в движущемся слое адсорбента является наиболее перспективным, однако использование этого метода предполагает применение довольно сложного оборудования, что препятствует его широкому распространению [51].

#### 1.4.4 Комбинированные методы регенерации

Для достижения высокой степени очистки на практике применяют комбинации нескольких способов очистки отработанных моторных масел.

При проектировании схемы регенерации нужно ориентироваться на характер процесса старения отработанных масел, степень чистоты, которую нужно достичь и объем сырья, который нужно переработать. Определив, какие физико-химические свойства масла требуют улучшения, выбирают способы его восстановления. Механические примеси и содержащаяся вода извлекаются из состава масла простейшими методами регенерации – фильтрацией и отстаем. В зависимости от характера содержащихся в масле растворенных или химически связанных продуктов старения, используются другие методы очистки или их комплекс [52].

Авторами [53] предлагается комбинированная система регенерации отработанного моторного масла, которая включает стадию предварительной очистки (этап центробежной сепарации и механической фильтрации), а также мембранного разделения при помощи ультрафильтрации. Автор отмечает высокую эффективность ультрафильтрационных мембран, в виду того, что они улавливают мелкодисперсные включения. Преимуществом является то, что их применение не требует больших затрат. Установки ультрафильтрации включают трубчатые, рулонные, полволоконные и плоские мембраны. Мембраны изготавливаются из следующих материалов: ацетатцеллюлозы, фторопластов, углепластика и других. При проведении эксперимента по регенерации отработанного моторного масла методом ультрафильтрации авторами были использованы мембраны из фторопласта с диаметром пор 50 нм. Проведение сепарации растворенных веществ по физико-химическому механизму показало, что проницаемость мембран составляет 0,025-0,035 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), а выход регенерированного масла равен 80%.

С помощью ультрафильтрационных мембран возможно достигнуть высокого качества очистки отработанных моторных масел. Это позволяет снизить энергоемкость перерабатывающего производства, а также уменьшить выбросы отходов в окружающую среду. Отличием мембранного метода от традиционных приемов фильтрования является то, что разделение продуктов происходит в потоке, т.е. разделение происходит без осаждения на фильтре осадка, который постепенно закупоривает рабочую пористую поверхность фильтра.

Известен способ [54] предполагающий регенерацию отработанных моторных масел методом их нагрева, последующего отделения воды и легких фракций, извлекаемых из регенерируемого масла. Далее масло обрабатывается растворителем и подвергается вакуумной разгонке. Полиметилсилоксан используется в качестве растворителя при объемном соотношении растворителя и масла 2-10:1. Обработку проводят при температуре 15-50°C и давлении 1,0-1,5 кгс/см<sup>2</sup>. Вакуумная разгонка проводится в испарителе при 240-350°C и давлении 2-20 мм рт.ст.

При выборе наиболее подходящего метода регенерации отработанного моторного масла необходимо учитывать, в каком режиме масло работало, а также, какие химические превращения с ним и его компонентами происходили в процессе эксплуатации.

Возможна организация утилизации отработанного моторного масла двумя вариантами. Первый вариант предполагает то, что оптимальным является переработка отработанных масел по месту сбора, т.е. на множестве мелких установок, которые могут обеспечить восстановление свойств отработанных моторных масел [55-57]. Подобное решение является оптимальным в условиях отсутствия крупного завода по переработке отработанных масел в регионе.

Однако, зарубежная практика свидетельствует о целесообразности создания крупных организаций по сбору отработанных моторных масел и их централизованной переработке при мощности 40000 тонн в год и более [58]. В соседних с Казахстаном странах единственный завод по переработке отработанных масел принадлежит компании ООО «РОСА-1», на котором ежегодно перерабатывается около 30 тыс. тонн. Переработка осуществляется с применением собственной запатентованной технологии по гибкой схеме. Сырьем является слив отработанных смазочных материалов. В состав схемы входят: деэмульсация в щелочной среде, вакуумная разгонка и контактная доочистка. Уровень качества получаемой продукции сопоставим с качеством неиспользованных масел [59].

Известен способ [60], который предусматривает обработку отработанных моторных масел моно-, ди- или триэтаноламином или их смесью, взятых в количестве 0,1-5% мас., с добавлением этанола или 2-пропанола, взятого в количестве до 10% мас. или ацетона, взятого в количестве до 15% мас. Обработанное масло подвергается отстаиванию с последующим отделением очищенного масла и его дальнейшей доочисткой.

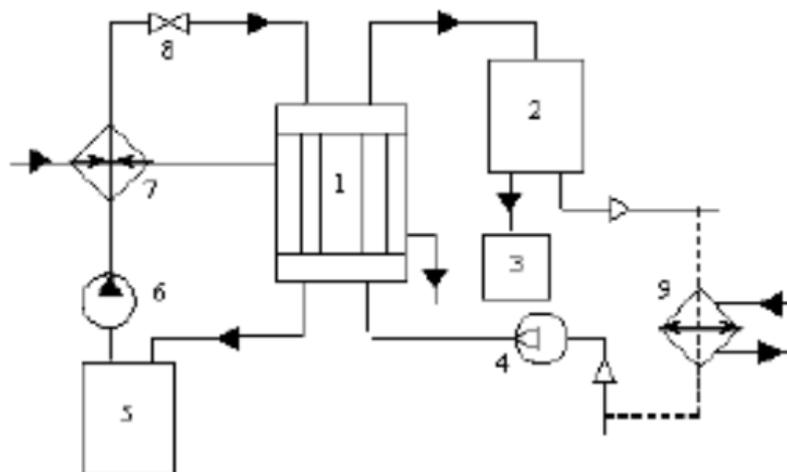
Авторы [61] предлагают регенерировать отработанные моторные масла при помощи обработки аминоспиртом при добавлении алифатического спирта и последующим перемешиванием полученной смеси при нагревании. Далее осадок удаляется, в качестве коагулянта используется смесь: 2% об. аминоспирта - моноэтаноламина ( $C_2H_7NO$ ) и 2% об. изопропилового спирта ( $C_3H_8O$ ) при расчете на исходное сырье. Смесь подвергается нагреванию до 130-150°C и удалению осадка центрифугированием. В результате удается получить масло с улучшенным качеством, а также решить проблему расширения ассортимента регенерации отработанных моторных масел применением коагуляции загрязнений спиртом. Полученное очищенное масло по физико-химическим характеристикам может быть использовано как альтернативное гидравлическое масло для разнообразных технических средств.

Важно отметить, что значимым аспектом регенерации отработанных моторных масел является то, что при регенерации удаляется некоторое количество присадок, которое не может быть доподлинно определено. Если регенерация позволяет достичь такой уровень очистки, при котором масло достигает качества некомпондированного, то целесообразным является введение в масло нового пакета присадок.

Регенерация комплекса осуществляется растворителем в полуторном объеме. Обработка проводится 2 раза при температуре 45°C. При этом происходит дегазация нежелательных компонентов. Активность комплекса возрастает до первоначального уровня. Применение роторно-дискового контактора позволяет проводить регенерацию в непрерывном режиме. В полученную масляную основу вводятся присадки [62].

Известен способ [63] регенерации отработанных моторных масел от продуктов старения и загрязнений. Сущность метода заключается в том, что 50%-ный водный раствор карбамида в количестве 0,1-0,3% в расчете на объем очищаемого масла смешивают с 1-2% очищаемого масла. Затем полученную смесь добавляют в работающее моторное масло, предварительно нагретое до температуры 80-90°C, и перемешивают в течение 5-10 мин с последующим отделением масла центрифугированием. Водный раствор карбамида в виде мелкодиспергированных глобул равномерно распределяется по всему объему очищаемого продукта. В результате перемешивания происходит коагуляция диспергированных в работающем масле загрязнений. Скоагулировавшиеся загрязнения располагаются на поверхности глобул водного раствора карбамида. Техническим результатом является повышение качества очистки, продление срока службы масла.

Авторами [64] предлагается принципиально новый метод регенерации отработанных минеральных масел. Установка, сконструированная по этому принципу, не содержит вращающихся механических частей, проста и надежна в эксплуатации. Регенерированное масло представляет собой чистый продукт без присадок, воды и механических частей. Принципиальная схема этого метода представлена в соответствии с рисунком 5.



1 – пленочный испаритель, 2 – сепаратор, 3 – сборник масла,  
4 – вентилятор, 5 – емкость сырья, 6 – насос, 7 – теплообменник,  
8 – вентиль, 9 – теплообменник

Рисунок 5 – Принципиальная схема установки регенерации отработанных минеральных масел

Отработанное масло загружается в испаритель, где нагревается до температуры 140-180°C с помощью нагревателя. Со свободной поверхности происходит испарение масла, от постороннего источника (компрессора, вентилятора) в испаритель подается воздух. В результате взаимодействия паров масла и холодного воздуха происходит объемная конденсация масла с образованием тумана.

При определенных значениях температуры масла и скорости воздуха в объеме испарителя происходит укрупнение частиц масляного тумана. Туман направляется в сепаратор, где в отделителе выделяется чистое масло, а воздух выбрасывается в атмосферу.

В качестве маслоотделителя применяются фторопластовые пористые фильтры или импакторы. В отличие от процесса ректификации масла, предложенный метод регенерации является пожаро- и взрывобезопасным.

### 1.5 Экологическая безопасность производства и использования моторных масел

Потенциальные экологические проблемы производства и применения смазочных материалов можно разделить на два направления. Первое направление фокусируется на разработке новых, экологичных масляных продуктов, применение которых не наносит вред окружающей среде. Второе же направление нацелено на разработку современных и эффективных решений по утилизации и регенерации отработанных смазочных материалов.

Отработанные моторные масла имеют определенные характеристики, которые обуславливают их потенциальную опасность – токсичность, канцерогенность, биоразлагаемость и взрывоопасность.

Токсичность отработанных моторных масел растет с увеличением их молекулярной массы, кислотного числа, с повышением в их составе процентного содержания непредельных углеводородов, асфальто-смолистых веществ, серосодержащих соединений.

Разветвление боковой цепи углеводородов свидетельствует о меньшей токсичности, чем у углеводородов нормального строения. Соединения, имеющие циклическое строение, обладают большей токсичностью, чем алифатические, а ненасыщенные – большей чем насыщенные [65].

Опасным является увеличение растворимости масляных компонентов в жидкой среде (воде, животных жирах), что может привести к попаданию их в живые организмы и экосистемы.

В зависимости от химического состава и физико-химических свойств масел, смазочные материалы помимо обычной токсичности, обладают также фитотоксичностью, т.е. способностью ожигать растения. Ненасыщенные и ароматические углеводороды, образующие кислоты с фитоцидным действием при окислении, являются самыми фитотоксичными составляющими отработанных моторных масел. Масла, состоящие из алканов и циклоалканов наиболее безвредны в токсикологическом аспекте из ряда нефтяных масел.

Существует определенная группа соединений, входящих в состав отработанного моторного масла и являющихся канцерогенными. Наибольшей канцерогенностью в составе нефтяных масел являются арены (ПДК 0,01-100 мг/м), олефиновые углеводороды (1-10 мг/м), и соединения серы (0,8-50 мг/м), азота (0,01-2 мг/м) и кислорода (0,1-50 мг/м).

Наиболее опасны биологически активные ПЦА, которые являются соединениями с конденсированными бензольными кольцами. Число и расположение колец и алкильных заместителей в ПЦА может различаться, кроме того, в состав могут быть включены гетероатомные функциональные группы, содержащие кислород, азот или серу. Наиболее канцерогенными являются высшие ПЦА, включающие от 4 до 7 колец. Канцерогенность ПЦА определяется содержанием в масле бенз- $\alpha$ -пирена. Его токсичность превышает токсичность окислов азота в 10 000 раз. При длительном контакте с кожей нефтяные масла вызывают дерматиты, а иногда и раковые заболевания [66-69].

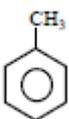
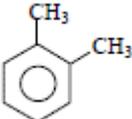
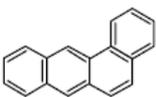
Масла способны проникнуть в организм человека проникая даже через неповрежденную кожу, путем растворения в жирах, которые покрывают кожу, особенно если температура окружающей среды высока. Также масла и в жидком, и газообразном состоянии раздражают слизистые оболочки дыхательных органов и глаз. Состав масла и его свойства ухудшаются, если хранение и эксплуатация его происходят во влажной атмосфере в связи с поражением масла микроорганизмами.

В таблице 4 приведены вредные для человека свойства тяжелых металлов.

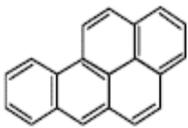
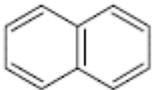
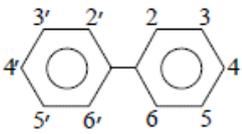
Таблица 4 – Вредные для здоровья человека свойства тяжелых металлов

Название	Формула/ обозначение	Канцерогенность	Наносимый вред
1	2	3	4
Металлы			
Мышьяк	As	Да	Все соединения мышьяка токсичны, токсичность изменяется со степенью окисляемости металла и растворенностью.
Барий	Ba	Нет	Токсичен при вдыхании и проглатывание. Проглатывание солей бария для людей может быть смертельным.
Металлы			
Кадмий	Cd	Да	Токсичен при вдыхании и проглатывание. Кадмий - яд, который накапливается в печени и почках.
Хром	Cr	Да	Среди всех соединений хрома только шестивалентные соли представляют собой серьезную опасность для здоровья.
Свинец	Pb	Нет	Токсичен при попадании в организм с пищей, водой и воздухом. Степень эффекта токсичности зависит от дозы и природы солей свинца.
Цинк	Zn	Нет	Вдыхание паров и прием солей могут привести к лихорадке, тошноте, раздражению кожи и рвоте.
Ароматические углеводороды			
Бензол		Не доказано	Токсичен при вдыхании, при проглатывании и контакте с кожей. Симптомы - искаженное восприятие, тошнота, рвота и головная боль. Раздражает глаза, нос и дыхательные пути. Целевыми органами воздействия являются кровь, узкая кость, центральная нервная и дыхательная система, кожа и глаза.

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Толуол		Нет	Токсичен при вдыхании, проглатывании и попадании на кожу. Страдающие органы - центральная нервная система, печень, почки и кожа. Симптомы -искаженное восприятие, эйфория, спутанность сознания, головная боль и головокружение.
Ксилол		Нет	Воздействует на центральную нервную систему, глаза, желудочно-кишечный тракт, почки, печень, кровь и кожу. Раздражает глаза, нос, горло, вызывает тошноту, рвоту, головную боль, головокружение, боль в животе и дерматит. Вдыхание и абсорбция кожи - основной путь воздействия. Может накапливаться в жировой ткани и крови.
Хлорсодержащие углеводороды			
Дихлордифторметан	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	Нет	Причина разрушения озонового слоя, запрещен в 1994 году
Трихлортрифторэтан	$\text{ClCF}_2\text{CCl}_2\text{F}$	Нет	Причина разрушения озонового слоя, запрещен в 1990 году
Трихлорэтен	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	Да	Токсичен при вдыхании и приеме внутрь. Симптомы – головная боль, головокружение, тошнота и диарея.
Металлы			
1,1,1 - трихлорэтан	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	Да	Воздействие паров может быть смертельным для людей. Длительный контакт с кожей может вызвать обезжиривание и покраснение глаз.
Полиароматические углеводороды			
Бензо(α)антрацен		Да	Нет сведений о пероральной токсичности, но очень токсичен при внутривенных процедурах. Канцерогенность коррелирует с ее биоалкилированием в месте инъекции.

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Бензо(а)пирен		Да	Плохое всасывание желудочно-кишечным трактом. Канцерогенность поражает легкие, кожу, печень, почки и кровь. Экспонирует тератогенный эффект. Вызывает мутацию генов.
Нафталин		Да	Раздражение глаз, кожи, дыхательных путей, повреждение роговицы, головная боль, тошнота, вдыхание или расстройство желудка или абсорбция кожи. Повреждение печени, почек, крови и центральной нервной системы.
Бифенилы			
Бифенил		Да	Полихлорированный дифенил представляет собой умеренно токсичное вещество, которые, как было установлено, вызывают рак и вызывают врожденные дефекты. Профессиональные воздействия ПХД проявляют широкий спектр неблагоприятных воздействий на кожу, глаза, слизистые оболочки, пищеварительную и неврологическую системы.

Источниками загрязнения могут являться: распад присадок и их последующие реакции; сажа и свинец от функционирования двигателя; грязь и пыль, металлические частицы от износа двигателя; остатки бензина или дизельного топлива от неполного сгорания; вода от сгорания, пары, попадание дождевой воды.

В результате в составе масла появляются следующие группы нежелательных компонентов: тяжелые металлы, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), хлорсодержащие углеводороды (дихлордифторметан, трихлортрифторэтан, трихлорэтен, тетрахлорэтилен), полиароматические соединения (бензоантрацен, бензопирен, нафталин).

Нельзя не отметить, что желательным является отдельный сбор масла при его делении на марки на местах сбора. Однако, решение проблемы затрудняется тем, что происходит параллельный рост производства смазочных материалов на синтетической и жировой основе, подлежащих утилизации по окончании срока службы. Каждый год более 6 млн тонн нефтепродуктов попадают в биосферу и половина из них – это отработанные масла [70].

Вероятно, что эти данные не отражают в полной мере масштабы загрязнения биосферы маслами, т.к. помимо нефтяных масел, в окружающую среду попадает большое количество отработанных синтетических масел, смазок и смесей охлаждающе-технологических смазок (СОТС). СОТС используются при их разведении в эмульсии до содержания 3-5% [71].

Они составляют большой объем от общего потребления смазочных материалов в мире (до 50%). Большую опасность для окружающей среды представляют шламы, образующиеся при переработке отработанных моторных масел. Нефтепродукты, попадающие в биосферу, лишь частично обезвреживаются естественным путем с помощью реакций окисления, фотохимических реакций, биоразложения. Основная же часть – это источник тяжелого загрязнения почвы, воды, атмосферы. От 70 до 90% общего объема собранных отработанных масел затем используются для сжигания в качестве топлива. Это является экологически опасным методом утилизации, а также не выгодно с экономической точки зрения [72].

Основные положения по обращению с отходами освещены в Экологическом кодексе РК [3,с.166-181]. В главе 41 приводятся экологические требования при определении права собственности на отходы производства и потребления, в главе 42 – экологические требования при обращении с отходами производства и потребления, а в главе 43 – экологические требования к полигонам захоронения и долговременным хранилищам отходов.

Экологический кодекс РК предусматривает классификацию опасных отходов и несколько уровней опасности отходов (в соответствии с Базельской конвенцией о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением). Пункт 1 статьи 286 ЭК РК гласит о разделении отходов на три вида:

- опасные отходы – это отходы, содержащие вредные вещества, которые обладают такими опасными свойствами как токсичность, взрывоопасность, радиоактивность, пожароопасность, высокая реакционная способность. Такие вещества могут представить опасность для человека и окружающей среды самостоятельно или при реакции с другими веществами (пункт 1 статья 1 ЭК РК);

- инертные отходы – это отходы, которые не претерпевают существенные физические, химические или биологические преобразования и не влияют неблагоприятно на человека и окружающую среду (пункт 1 статья 1 ЭК РК);

- неопасные отходы – это отходы, которые не могут быть отнесены к опасным и инертным отходам.

Согласно пункту 2 статьи 287 ЭК РК, выделяют 3 уровня опасности отходов: зеленый (индекс G), янтарный (индекс A) и красный (индекс R). Отработанные моторные масла относят к янтарному списку отходов.

Классификатор отходов, который утверждается уполномоченным органом в области защиты окружающей среды, содержит определение каждого из уровней опасности, а также по нему выполняется кодировка отходов. Если в

классификаторе отсутствует некоторый вид отходов, то кодировка обосновывается в каждом случае индивидуально и должна быть согласована с ответственным органом в сфере защиты окружающей среды.

Распоряжаясь отходами, перед собственником встает комплексная проблема – правовое регулирование выходит за рамки какой-то одной сферы законодательства. Так, три исполнительных органа – в сфере здравоохранения, защиты окружающей среды и охраны недр – используют в практике нормативные правовые акты по обращению с отходами, которые, в действительности, никак не взаимосвязаны и значительно отличаются.

Правовое регулирование по обращению с отходами в настоящее время требует пересмотра и внесения обновлений. Необходимые меры, позволяющие решить эту проблему, заключаются в разработке и внедрении государственной программы, направленной на создание правовой базы обращения с отходами, в усилении мониторинга со стороны природоохранной и санитарной службы.

## **1.6 Ультразвук и возможность его применения при очистке отработанных моторных масел**

Одним из наиболее эффективных методов ускорения и увеличения эффективности различных химических процессов является ультразвуковая активация. Воздействие ультразвуковых колебаний на жидкую среду позволяет осуществить такие химические реакции, которые были бы невозможны в других условиях.

Ультразвуковыми колебаниями называют упругие механические колебания, с частотой более 20 кГц, которые распространяются в различных материальных средах и могут быть использованы для воздействия на вещества в жидкой, твердой и газообразной фазе. Частота ультразвука превышает порог слышимости человеческого уха [73].

Распространение в жидкости ультразвуковых колебаний с интенсивностью 1–2 Вт/см<sup>2</sup> и выше вызывает следующие физико-химические явления: акустическую кавитацию, обусловленную ультразвуковым давлением, перемешивание высокой интенсивности, интенсивное и неравномерное движение частиц и интенсификацию массообменных процессов.

Возникновение в жидкостях физико-химических процессов при использовании ультразвука обусловлено, преимущественно, явлением ультразвуковой кавитации [74,75]. Применение ультразвука в различных химических реакциях и процессах может вызывать: увеличение скорости реакции, увеличение выхода реакции, более эффективное применение энергии, улучшение эксплуатационных характеристик катализаторов межфазного переноса, активацию металлов и твердых веществ, диспергирование частиц, увеличение реакционной способности реагентов или катализаторов.

При ультразвуковой кавитации, в маслах возникают пульсирующие и захлопывающиеся пузырьки, которые заполнены паром или газом. Кавитационные пузырьки возникают и расширяются в ультразвуковой волне во

время полупериодов разрежения и сжимаются после перехода в область повышенного давления. Захлопывающиеся кавитационные пузырьки порождают в масле мощные импульсы давления и ударные волны.

Кавитация в жидкости сопровождается различными явлениями: ускорением одних химических реакций и иницированием других, а также интенсивными микропотоками и ударными волнами, которые способны перемешивать слои жидкости и разрушать поверхности граничащих с кавитирующей жидкостью твердых тел. Вследствие концентрирования энергии в очень малых объемах ультразвуков может вызывать такие явления, как разрыв химических связей макромолекул, иницирование химических реакций, эрозию поверхностей твердых тел и свечение.

В условиях ультразвуковых колебаний реализуемо сверхтонкое диспергирование, которое, как правило, трудно достигаемо другими способами. А также, ультразвуковые колебания позволяют добиться увеличения межфазной поверхности взаимодействующих элементов. Ультразвуковая обработка находит применение в процессах восстановления качества отработанных нефтепродуктов и очистки сточных вод от загрязняющих компонентов [76,77]. Ультразвук высокой частоты способен ускорить окислительные процессы в нефтепродуктах и гомогенизировать осадки.

В химической технологии ультразвук применяется для достижения различных инженерных целей. Так, известны работы авторов [78], которые проводили исследования в области влияния ультразвукового воздействия на поверхность полифункциональных сорбентов. Также, известна работа [79], в которой описаны результаты регулирования размера пор вермикулита при применении ультразвука.

Известно, что ультразвуковая обработка может интенсифицировать процесс сорбции, при этом значительно уменьшается время насыщения сорбента, в некоторых случаях увеличивается его емкость [80-82]. Использование ультразвука позволяет проводить регенерацию сорбентов с сохранением их структуры и при эффективности 88-94%.

Ультразвук влияет на кинетику протекания сорбционных процессов. Адсорбционная очистка, следующая в технологической схеме после ультразвуковой обработки, протекает более эффективно, чем без ультразвуковой обработки, т.к. возникающая кавитация вызывает более полное раскрытие пор сорбента и ведет к наиболее полной очистке их поверхности, что становится причиной увеличения сорбционной емкости сорбента. Ультразвуковое воздействие, непосредственно, на адсорбент оказывает влияние на поверхностные слои зерен сорбента, а также позволяет изменять их капиллярную структуру и увеличить компенсированные молекулярные силы на поверхности.

Кавитация, вызывающая активное перемешивание жидкостей в порах адсорбента, понижает градиенты концентраций растворенных веществ на

приграничном пространстве жидкой и твердой фазы. Это уменьшает время насыщения адсорбента извлекаемыми компонентами.

Имеется ряд работ [83-85], посвященных изучению теоретических основ ультразвукового воздействия на различные среды. Скорость диффузии молекул к границе раздела фаз, природа химического взаимодействия и диффузия продуктов реакции обуславливают скорость протекающих в гетерогенных системах реакций. Во многих случаях скорость реакции значительно выше скорости диффузии. Поэтому скорость протекания всей реакции при условии наличия развитой поверхности контакта фаз будет определяться скоростью диффузии реагирующих веществ и образовавшихся продуктов.

Наиболее медленно процесс переноса вещества протекает в диффузионном слое с помощью молекулярной диффузии. Именно этот процесс, имеющий место на границе раздела фаз, оказывает основное сопротивление массообмену. Скорость протекания гетерогенных процессов во многом зависит от толщины и свойств диффузионного слоя. При интенсивном перемешивании возникают турбулентные потоки, которые способны уменьшить толщину диффузионного слоя, препятствующего интенсивности переноса веществ. Чем выше скорость перемешивания, тем интенсивнее протекает гетерогенный процесс. Турбулентные потоки, возникающие при кавитации, значительно уменьшают граничный диффузионный слой [86-88].

Авторами [89] показано, что применение акустических волн в сорбционных процессах способствует сокращению времени насыщения сорбента и увеличению его емкости.

Известен способ [90] регенерации отработанных минеральных масел с помощью обработки ультразвуковой кавитацией. Достижимым эффектом является тонкое измельчение механических примесей, что исключает необходимость применения громоздких и энергозатратных сепараторов или центрифуг, а также нагревательных приборов, применение которых нежелательно по причине образования вредных испарений. Предлагаемый авторами способ позволяет повысить качество фильтрации масла. Недостатком методики является необходимость восстановления либо регулирования щелочности масла. В данном случае ультразвуковая установка позволяет гомогенизировать отработанное моторное масло, при этом обеспечивая тонкое диспергирование механических примесей в нем.

Несмотря на очевидные преимущества, этот способ не получил широкого распространения. Это обусловлено зависимостью производительности диспергирования от свойств жидкости, требующей установления оптимальной величины ультразвукового воздействия для каждой жидкой среды индивидуально. И в настоящее время, из-за недостаточной изученности процессов, протекающих в диспергируемой жидкости, и их влияния друг на друга, определение величины ультразвукового воздействия производится вручную. Это делает невозможным практически определить оптимальные условия диспергирования. Это становится причиной ухудшения дисперсных

характеристик формирующихся капель жидкости и того, что обеспечить монодисперсное диспергирование становится невозможно при перманентном изменении условий проведения технологического процесса, среди которых температура, вязкость, производительность диспергирования.

Исследования по данному направлению (Н. Berger, Ю. Богуславского, Б. Новицкого) показали, что наиболее эффективным путем образования капель в процессе ультразвукового диспергирования является его осуществление в слое жидкости. Такой метод не получил распространения в промышленности из-за неизученности процессов, которые протекают в слое жидкости.

Анализ литературных и патентных источников показал, что применение ультразвука способствует возникновению в жидкой среде кавитации, которая позволяет ускорять физико-химические процессы, а, следовательно, и интенсифицировать технологические процессы. Положительное влияние кавитации объясняется изменением физико-химических свойств среды (могут изменяться температуры, как качественный, так и количественный состав, а также вязкость).

### **1.7 Вермикулит и его применение в качестве адсорбента при очистке отработанных масел**

Вермикулит в переводе с латинского языка (*vermiculas*) переводится как червеобразный. Вермикулит представляет собой зернистую породу, имеющую пластинчатую структуру, блеск. Цвет минерала бывает различных оттенков бурого, желтого, золотистого, зеленого [91].

Крупные месторождения вермикулита расположены на территории Австралии, Бразилии, Китая, Кении, России, Южной Африки и США. Мировое производство вермикулита превышает 500 000 тонн в год. На территории Казахстана также имеются месторождения вермикулита. На территории юго-восточной части хребта Каратау и Таласского Алатау найдены месторождения вермикулита, самыми перспективными из которых являются Кулантай, Иирсу и Жыланды [92].

Вермикулит – это глинистый минерал с кристаллической структурой. В природе вермикулит образуется как результат процесса гидратизации магнезиально-железистых слюд – биотита и флогопита. В ходе превращения этих слюд в вермикулит происходит почти полный вынос щелочей, закисные соединения железа переходят в окисные и резко увеличивается количество воды. Происходит некоторая перегруппировка атомов (катионный обмен) в слоях кристаллической решетки в результате введения молекул воды в межслойное пространство [93]. Ионы калия ( $K^+$ ), расположенные в межслойном пространстве слюды исходного состава замещаются другими катионами, такими как магний ( $Mg^{2+}$ ), или комбинацией ионов магния и кальция ( $Ca^{2+}$ ).

Вермикулит, образующийся в результате этого процесса, имеет гидратированное межслойное пространство и связан слабыми связями Ван – дер - Вальса. Слабые связи и присутствие воды в межслойном пространстве

вермикулита – это причины его предрасположенности к вспучиванию и расслаиванию.

Общая молекулярная формула триоктаэдрического вермикулита приведена ниже [94,95]:



В формуле (1) атомы (Mg.Ca) являются обменным межслойным катионом, который окружен молекулами воды, атомы (Si<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>) являются тетраэдрическим слоем, а атомы (Mg.Fe) соответствуют катионам октаэдрического слоя [96].

В соответствии с рисунком 6 представлена структура вермикулита с октаэдрическими, тетраэдрическими и гидратированными межслойными катионами, которые замещаются на магний, когда происходит полное образование вермикулита. Степень гидратации и тип межслойных катионов оказывают существенное влияние на его физические и химические свойства, и, следовательно, влияет на его характеристики и применение [97].

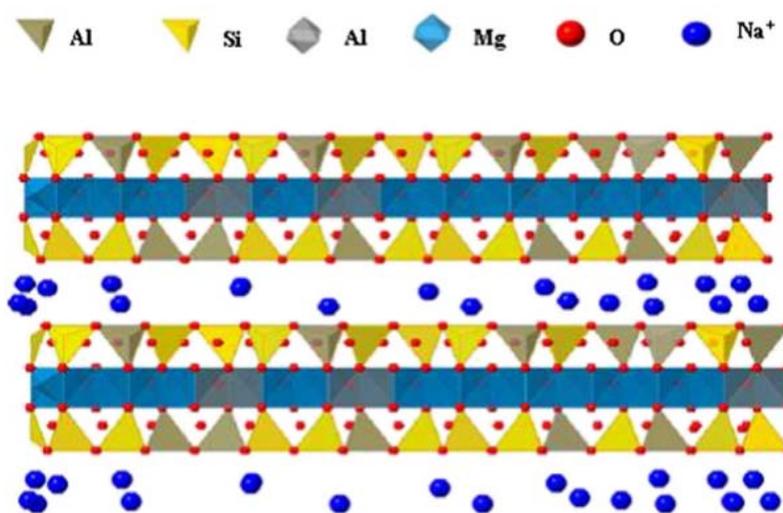


Рисунок 6 – Схематическое изображение структуры вермикулита

Авторами [98] были проведены исследования вермикулита на предмет зависимости степени вспучивания от количества содержащейся в слюде воды. Методом Монте-Карло и методом моделирования молекулярной динамики было изучено изменение базального промежутка этого глинистого минерала с увеличением содержания воды, а также увеличение этого пространства при различных гидратированных состояниях при воздействии температуры. Было установлено, что влияние температуры намного выше на высокогидратированную глину и незначительно для слабогидратированной.

Диффузионное поведение воды и ионов натрия (Na<sup>+</sup>) в межслоевом пространстве различного гидратированного вермикулита также было

исследовано с помощью молекулярной динамики. Установлено, что диффузия воды намного быстрее, чем ( $\text{Na}^+$ ) в том же гидратированном состоянии [99]. Атомная структура вермикулита при вспучивании показана на рисунке 7.

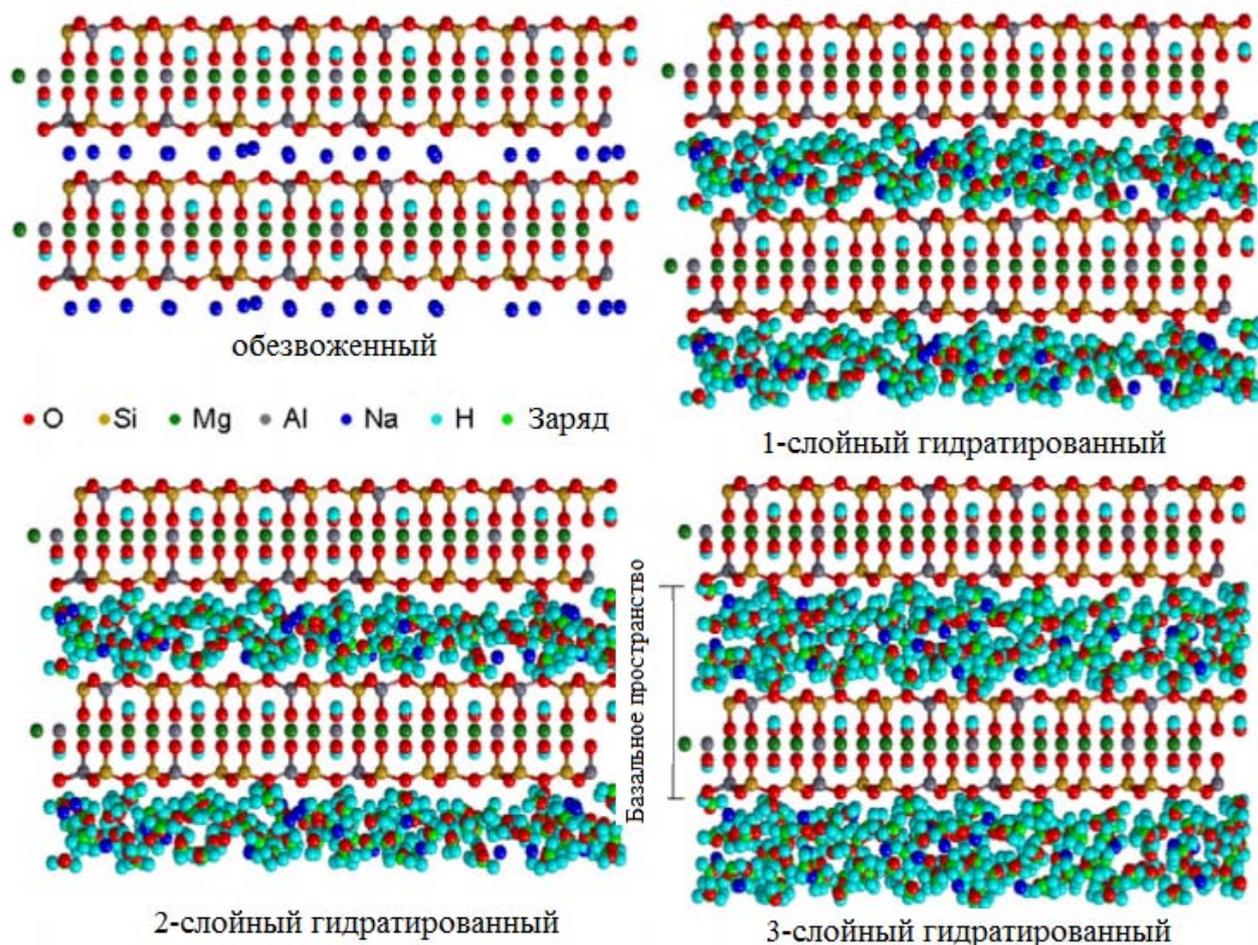
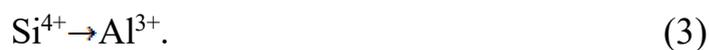


Рисунок 7 - Атомная структура вермикулита при дегидратации, в 1-, 2- и 3-слойных гидратированных состояниях

Для вермикулита характерны следующие изоморфные замещения:



Химический состав вермикулита может различаться в виду таких его структурных особенностей как возможные изоморфные замещения:  $\text{SiO}_2$  - 34-42%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10-17%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3-17%; Mg - 14-25%;  $\text{H}_2\text{O}$  < 20%.

Месторождения Туркестанской области имеют существенные различия в минералогическом составе (таблица 5). Так, вермикулит Кулантауского месторождения (рисунок 8) содержит в основном минералы флогонитового ряда,

а вермикулит месторождений Иирсу и Жыланды состоит преимущественно из биотита и гидробиотита. Поэтому, оптимальным методом обогащения руды Кулантауского месторождения был избран мокрый способ обогащения при применении отсадочных машин. Вермикулит месторождений Иирсу и Жыланды может быть обогащен сухим способом – электромагнитной сепарацией [100].



Рисунок 8 - Вермикулит Кулантауского месторождения

Результаты исследования качественных характеристик вермикулита Кулантауского месторождения показаны в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 - Химический состав вермикулита месторождений Туркестанской области

Соединения, %	Вермикулит		
	Иирсу	Жыланды	Кулантау
K <sub>2</sub> O	7,5-10,4	5,8-11,5	-
MgO	6,8-11,6	0,4-27,4	15,5-22,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2-16,3	9,5-30,6	10,2-12,8
SiO <sub>2</sub>	38,5-44,4	32,7-44,1	37,1-41,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01-0,03	0,14-21,2	6,4-17,2
H <sub>2</sub> O	0,6-5,5	0,85-4,4	8,3-17,5
FeO	-	2,4-30,0	1,4-2,8

Таблица 6 – Качественные характеристики вермикулита Кулантауского месторождения

Образец №	Влажность, %	Степень гидратации, %	Объемный вес, кг/м <sup>3</sup>	Содержание вермикулита, %
1	6,2	65	178	30
2	9,0	70	200	35
3	3,7	60	130	28
4	3,1	75	140	26

Основным компонентом вермикулита Кулантауского вермикулита, согласно микроскопическим и рентгеноструктурным исследованиям, является кочубейт с формулой:



Кочубейт является продуктом изменения биотита с пониженным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  и повышенным содержанием  $\text{H}_2\text{O}$ , представленный чешуйками бурой слюды. Обнаруживаются примеси кальцита, кристаллы хлорита и кварца [101-102].

Выбор адсорбента объясняется невысокой ценой вермикулита сравнительно с другими глинами. Кроме того, вермикулит характеризуется высокой адсорбционной способностью и эффективно поглощает продукты, образующиеся в результате окисления углеводородов, например, смолы, кислородсодержащие соединения и другие гетереорганические продукты [103]. Перед применением в процессах адсорбции вермикулит обычно подвергается очистке. А также, промывкой удаляется избыточное содержание солей и загрязнение другими глинами [104].

Коэффициент вспучивания вермикулита находится в пределах 4,8-11, среднее значение - 6. После проведения процесса вспучивания можно сделать вывод, что вермикулит является гидрослюдой со средней степенью гидратации.

Степень вспучивания вермикулита в значительной степени определяется размером частиц и скоростью, при которой происходит нагревание [105]. Мелкие частицы вермикулита размером около 0,01 мм вспучиваются незначительно или не вспучиваются вообще.

Медленное нагревание также не сопровождается резким увеличением в объеме. Вермикулит расслаивается при температуре около  $300^\circ\text{C}$ , а более низкая температура даже при быстром нагреве вспучивание обеспечить не может. Максимальное вспучивание отмечается при стремительном нагреве пластинок гидрослюды до высокой температуры.

Вспученный вермикулит представляет собой легкий пористый материал, который получил широкое распространение в строительстве для теплоизоляции и гидроизоляции. Расслаивание вермикулита происходит в направлении, перпендикулярном плоскости спайности. Это объясняется быстрым удалением воды (точнее, ее паров) из межслоевого пространства. Очень быстрое введение вермикулита в горячую печь способствует мгновенному парообразованию. Пары, не успев выйти наружу, производят сильное давление на слои вермикулита, между которыми находилась вода, в результате происходит вспучивание.

Литературные источники [106] свидетельствуют о том, что вермикулит перед применением рекомендуется активировать. В данном случае активация позволяет растворением удалить значительную часть окислов магния, железа, алюминия. На фоне удаления других оксидов, процентное содержание оксида

кремния  $\text{SiO}_2$  в образце увеличивается, что позволяет повысить адсорбционную поглотительную способность.

Несмотря на то, что современные исследования направлены на изучение возможности использования новых синтетических фильтрующих материалов, на практике при регенерации отработанных масел чаще применяются природные сорбенты, например, бентонитовые глины. Южный регион Казахстана богат месторождениями вермикулита, который может быть использован для очистки и регенерации отработанных моторных масел. Однако, в литературе отсутствуют данные по эффективности применения вермикулита в качестве адсорбента в данном процессе.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в диссертационной работе являются отработанные моторные масла, свежие моторные масла и вермикулит.

#### 2.1.1 Моторное масло

Для исследования процесса регенерации отработанных моторных масел изучались образцы отработанного моторного масла, а также, для проведения сравнительного анализа физико-химических характеристик – образцы товарного моторного масла, не побывавшего в эксплуатации.

По физико-химическим показателям отработанные нефтепродукты должны соответствовать нормам и требованиям [107], приведенным в таблице 1 приложения Б.

Отбор образцов отработанного моторного масла выполнялся на станции технического обслуживания. Были выбраны марки масел на синтетической и смешанной основе, различных классов вязкости и групп эксплуатационных свойств – Mobil Super 2000 10W-40 SJ/CF и Mobil Super 3000 5W-40 SK/CF. Однако, следует принять во внимание, что отработанное масло в процессе эксплуатации в автомобиле могло быть смешано в системе с остатками масла других марок. Поэтому, принадлежность образцов к определенному типу может быть лишь условная.

Помимо образцов отработанного моторного масла, было исследовано неиспользованное моторное масло аналогичных марок. Представленные образцы неиспользованного моторного масла были выбраны в связи с тем, что применение масел марок 5W40 и 10W40 оптимально в условиях резко континентального климата Туркестанской области, т.к. сохраняют текучесть в холодную погоду и при пуске двигателя, и, в высокой степени, сохраняют свою вязкость при высоких температурах.

Моторное масло Mobil Super 2000 10W-40 SJ/CF – это частично синтетическое масло, относящееся к высшему классу, всесезонное, многофункциональное, применяется как в бензиновых, так и в дизельных двигателях, характеризуется хорошей текучестью при низких температурах и отличными моющими свойствами. Данное масло рассчитано для применения при высокой нагрузке в виду высокой термоокислительной стабильности и препятствует формированию шлаков и других отложений на деталях двигателя автомобиля.

Моторное масло Mobil Super 3000 5W-40 SK/CF – это синтетическое моторное масло, которое обеспечивает длительную бесперебойную работу двигателя автомобилей разных годов производства. Масло предоставляет наивысший уровень защиты двигателя по сравнению с минеральным и полусинтетическим маслом. Масло рекомендовано к применению в сложных условиях и при повышенных нагрузках.

Ниже приведены физико-химические характеристики образцов моторных масел бывших и не бывших в эксплуатации (таблицах 7 и 8).

Таблица 7 – Физико-химические характеристики неиспользованных и использованных масел

Марка масла	Класс по SAE	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с, при		Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	
		40°С	100°С		вспышки	застывания
Использованное моторное масло						
Mobil Super 2000 10W-40 SJ/CF (образец 1)	5W40	60,59	9,52	880	190	-23
Mobil Super 3000 5W-40 SK/CF (образец 2)	10W40	59,74	9,57	882	205	-22
Неиспользованное моторное масло						
Mobil Super 2000 10W-40 SJ/CF (образец 3)	5W40	71	13,5	865	230	<-54
Mobil Super 3000 5W-40 SK/CF (образец 4)	10W40	101	15	875	218	<-39

Таблица 8 - Содержание ароматических и полиароматических соединений в изучаемых образцах масла

№ образца	Содержание, мг/кг					
	вода	сера	этилбензол	толуол	ксилол	полиароматические углеводороды
1	0,05	0,3238	11,8	136	584	-
2	3,45	0,3442	20,3	324	635	-
3	0	0,2897	-	-	-	-
4	0	0,2567	-	-	-	-

Результаты показали, что во всех четырех образцах не наблюдается загрязнение полиароматическими соединениями. Индивидуальные ароматические углеводороды обнаружены в образцах отработанного масла, однако, уровень их концентрации был относительно невысок. Возможно, это обусловлено тем, что образцы масла брались из верхней части маслосборника. Загрязняющие вещества, как правило, осаждаются на дне емкости для хранения с тяжелыми частицами или коллоидами после некоторого периода простоя.

В составе отработанного моторного масла присутствуют вредные для здоровья человека металлы (таблица 9).

Таблица 9 – Содержание металлов в изучаемых образцах отработанного моторного масла

Металлы в отработанном моторном масле	Содержание металлов, мг/кг	
	образец 1	образец 2
Свинец (Pb)	21,16	10,69
Цинк (Zn)	402,96	387,56
Алюминий (Al)	57,94	41,36
Кальций (Ca)	171,94	203,12
Магний (Mg)	436,12	440,96
Медь (Cu)	37,85	32,48
Хром (Cr)	18,26	7,95
Кадмий (Cd)	0,51	0,12
Барий (Ba)	13,89	3,45

Для последующих экспериментов образцы отработанного моторного масла с уточненными компонентами будут подготовлены для систематического контроля состава в зависимости от влияния различных факторов, таких как воздействие ультразвуком и адсорбционная очистка вермикулитовым сорбентом.

Сонохимический процесс и процесс адсорбции исследуемых образцов будут оцениваться дифференцированно и эффективность процессов деструкции будет сравниваться с целью разработки оптимальной схемы переработки отработанных моторных масел.

### 2.1.2 Вермикулит

На стадии адсорбционной очистки в качестве адсорбента применялся вермикулит Кулантауского месторождения, которое располагается в Туркестанской области. В соответствии с рисунком 9 представлена вспученная микроструктура такого вермикулита.

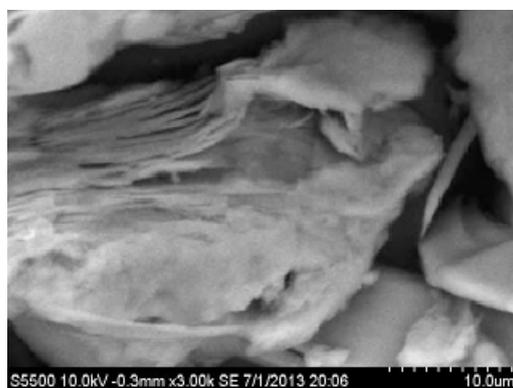


Рисунок 9 – Структура вспученного вермикулита (РЭМ)

Формирование вермикулитов происходит в отложениях при изменении слюдных минералов. Так, биотит и хлорит являются триоктаэдрическим вермикулитом, а мусковит – диоктоэдрическим [108]. Негативно заряженный слой вермикулита является результатом замещения  $Si^{4+}$  трехвалентными катионами в тетраэдрических положениях [109]. Вермикулиты, преимущественно, формируются путем удаления калия из биотита, флогопита или мусковита [110] и, следовательно, химические свойства вермикулита, с этой точки зрения, тесно связаны со свойствами слюды. Толщина структурной единицы (слой и межслоевое пространство в соотношении 2:1) составляет около 1,4 нм, в зависимости от воды, содержащейся между слоями, и межслойных катионов. Авторами [111, 112] был предложен метод определения заряда слоя на основе измерения базальных расстояний после обмена с алкиламмониевыми катионами различной длины цепи. Ионы алкиламмония в межслоевых пространствах вермикулита имеют определенное расположение: однослойные и двухслойные структуры с алкильными цепями, параллельные поверхности, псевдотримерулярные слои и структуры парафинового типа.

В структуру вермикулита входят слои, где в межслоевом пространстве содержится вода, которая может подвергаться гидратации и дегидратации. Гидратационные свойства определяются межслойными катионами  $Mg^{2+}$  и незначительным количеством катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ . Радиус катиона и величина заряда влияют на степень гидратации как в самих слоях, так и в межслоевом пространстве. Степень гидратации вермикулита определяется по количеству воды в межслоевом пространстве. Базальное пространство для Mg-вермикулита было определено как 0,902 нм [113-118].

Химический состав вермикулита, используемого при выполнении экспериментальной части диссертационного исследования, представлен в таблице 9. Содержание компонентов в рассматриваемых образцах сорбента численно соответствует литературным данным [100, с.48-50]. Состав вермикулита может различаться в виду таких его структурных особенностей.

Для вермикулита Кулантауского месторождения характерно высокое содержание магния – более 14%, невысокое содержание FeO – 0,41- 0,68%. Химический состав вермикулита приводится в таблице 10.

Таблица 10 - Химический состав вермикулита Кулантауского месторождения

Состав вермикулита, % мас.								
$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$K_2O$	$Na_2O$	$FeO$	$H_2O$
12,4	40,7	9,1	23,2	3,7	5,8	0,06	0,51	4,53

Качественные характеристики вермикулита представлены в таблице 11.

Процентное содержания вермикулита в руде обычно варьируется в широких пределах и находится в интервале от 25% до 35%. Объемный вес вспученного вермикулита составляет 75-200 кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 11 – Физические характеристики вермикулита месторождения Кулантау

Наименование показателя	Значение
Содержание вермикулита в руде, %	4 – 35
Объемный вес вспученного вермикулита, кг/м <sup>3</sup>	75-200
Средний объемный вес, кг/м <sup>3</sup>	135
Фракции вспученного вермикулита, мм	+0,15-5,0
Теплопроводность вермикулита, ккал/м·ч·град	0,04-0,06
Хрупкость, %	2 - 40
Коэффициент вспучивания	4,8-11

Средний объемный вес вермикулита Кулантауского месторождения 135 кг/м<sup>3</sup>. Фракционный состав вспученного вермикулита +0,15-5,0 мм, но около 80% от общего количества.

Обжиг вермикулита выполняется в трубчатых печах, где протекает процесс вспучивания в среде газов при температуре 900-1100<sup>0</sup>С. Вермикулит подается в восходящую трубу печи и оказывается в потоке горючих газов, которые движутся противотоком со скоростью 12-15 м/сек. Вермикулит вспучивается и поступает в нисходящую трубу печи, а затем оказывается в бункере, предназначенном для готовой продукции. Вспученный вермикулит делят на несколько фракций [119, 120].

Существует взаимосвязь между скоростью нагрева вермикулита и степенью вспучивания. Два исследованных температурных режима (50 и 100 град/мин) позволили выяснить, что при увеличении скорости нагрева, окончание процесса вспучивания переносится в область более высоких температур. При этом, вспучивание начинается при более низких температурах, чем при медленном нагреве [121].

Предварительный нагрев вермикулита (до 80-100<sup>0</sup>С) во влажной среде с последующим нагревом до 800<sup>0</sup>С показал, что степень вспучивания при двухстадийном нагреве выше, чем при одностадийном, на 12-25% [122, 123].

Таким образом, двухэтапное нагревание позволяет увеличить степень вспучивания, уменьшить неравномерность вспучивания толстых частиц и сократить время самого процесса обжига.

### 2.1.3 Вспомогательные вещества

Пероксид водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) применяется при ультразвуковой обработке отработанного моторного масла в количестве 1% масс. Являясь источником радикалов в системе, пероксид водорода создает окислительную среду, сокращает время реакции и позволяет повысить степень очистки отработанного моторного масла.

Борогидрид натрия (NaBO<sub>4</sub>) применяется при ультразвуковой обработке отработанного моторного масла в количестве 0,5% масс. Борогидрид натрия,

создавая восстановительную среду, благоприятствует генерированию достаточного количества радикалов в системе.

Аргон используется для продувки системы в течение действия ультразвуковой установки. При продувке аргоном происходит ускорение разложения нежелательных компонентов, содержащихся в отработанном моторном масле.

Октадециламин ( $C_{18}H_{39}N$ ) был использован в качестве интеркалятора при интеркаляции вермикулита. Активация сорбента данным методом позволяет увеличить адсорбционную емкость за счет образования на поверхности многочисленных каналов различной ширины.

Азотная кислота ( $HNO_3$ ) применялась для подготовки проб масла с целью его исследования на предмет содержания металлов масс-спектрометрическим методом.

Гексан ( $C_6H_{14}$ ) применяется в качестве растворителя при подготовке проб масла с целью его исследования на предмет содержания аренов хромато-масс спектрометрическим методом.

## **2.2 Методы исследования**

### **2.2.1 Масс-спектрометрический анализ**

Содержание металлов в отработанном и регенерированном моторных маслах определялось масс-спектрометрическим методом. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo ICP-MS iCAP Q в лаборатории Технического университета Мюнхена.

Подготовка проб осуществлялась следующим образом: 10 мг масла разбавляли до 1 мл сверхчистой  $HNO_3$ . Образцы помещали в тefлоновые пробирки и подвергали нагреву при  $100^\circ C$  под давлением в течение 24 часов, затем промывали 1%-ной кислотой  $HNO_3$ . Затем определяли концентрацию металла на масс-спектрометре. Для каждого образца за одно сканирование можно определить более 60 элементов. Однако, целевыми были определены 5 металлов (Ba, Cd, Cr, Pb и Zn), занимающих позиции в различных группах таблицы химических элементов Д. Менделеева.

Исследуемое соединение при помощи перистальтического насоса передается в распылитель, где при воздействии потока газа аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль, проходя внутри центрального канала плазменной горелки, подается в плазму. При воздействии высокой температуры (от 7000 до 8000 K), вещества, входящие в состав пробы, диссоциируют на атомы и ионизируются [192].

Сформированные положительно заряженные ионы проходят сквозь систему ионной оптики и поступают в анализатор. В анализаторе имеет место фильтрация ионов по отношению массы к заряду ( $m/z$ ) и детектирование ионного потока. В итоге спектрометром выдается величина интенсивности сигнала по заданному значению  $m/z$ . Параметры настройки прибора приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Параметры настройки прибора и измерений

Параметры прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	0,93
Скорость перистaltического насоса, об/мин	30
Глубина плазмоотбора, мм	5
Разрешение, а.е.м.	0,7

Плазма образуется в горелке за счет поглощения рабочим газом – аргонном – высокочастотного электромагнитного излучения. Горелку изготавливают из тугоплавкого материала – кварца.

Исследуемый образец в виде аэрозоля поступает в центральную часть плазмы через инжектор горелки. Сначала испаряется растворитель, затем, подвергаясь действию высоких температур, происходит испарение веществ, которые содержатся в пробе, а затем они диссоциируются на атомы и ионизируются с образованием положительно-заряженных ионов.

### 2.2.2 Хромато-масс спектрометрический анализ

Данные по содержанию ароматических углеводородов были получены на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2020 (Shimadzu). Хроматографические и масс-спектрометрические условия: капиллярная колонка SHP-5MS 30 м (диаметр 2,5 мм; 0,25 мкм); объем инжектора – 0,2 мкл. Условия проведения эксперимента: газ-носитель – гелий со скоростью потока 1 мл/мин; температурный градиент от 40°C до 250°C в течение 5 мин и выдерживание максимальной температуры в течение 10 минут. Масс-спектрометр действовал в режиме электронного воздействия (ЭИ) при энергии 70ЭВ в режиме полного сканирования. Для обработки результатов использовалась программа GCMS Solution и программный пакет Lab Solutions Insight. В настройках прибора выбран нормально-фазовый вариант функционирования, позволяющий по количеству бензольных колец в молекуле разделять ароматические углеводороды по зонам.

Подготовка пробы: к 1 мл масла (прошедшего предварительно фильтрацию и очищенного от механических примесей) приливают 50 мл воды и встряхивают в делительной воронке в течение 15 минут. Органическую фазу отделяют через 24 часа после присоединения 10 мл гексана. Затем к 2 мл полученного органического слоя приливают 10 мл осушенного гексана. В количестве 1 мл полученный раствор вводится в колонку [193,194].

### 2.2.3 Определение содержания вермикулита в руде

Навеску анализируемого вермикулит-содержащего материала массой 10-20 г крупностью менее 10 мм помещают в термостойкий стакан емкостью 1000 мл. Наливают 50-80 мл 15-33%-ного раствора перекиси водорода. Помещают стакан на хорошо разогретую плитку и нагревают содержимое до кипения, кипятят не более 1 мин. Снимают стакан с плитки и через 2-3 мин наливают 400-500 мл воды, перемешивают и через 1-2 мин после видимого разделения фаз осторожно сливают верхнюю фракцию вспученного вермикулита, отбрасывая ее и не допуская слива невсплывших частиц [195].

Полноту вспучивания вермикулита проверяют повторной обработкой осадка в стакане 20-30 мл раствора перекиси водорода, повторяя все операции, как и при первой обработке анализируемой навески. После удаления вспученных частиц вермикулита, стакан с осадком пустой породы высушивают в сушильном шкафу или на плитке до постоянной массы. На эту операцию затрачивается не более 5-7 мин. Содержание вермикулита вычисляют по формуле:

$$X = 100 - \frac{(M_1 - M_2) \cdot 100}{M}, \quad (5)$$

где: X – содержание вермикулита, %;

$M_1$  – масса стакана с осадком породы, г;

$M_2$  – масса стакана, г;

M – масса навески анализируемого материала, г.

### 2.2.4 Анализ элементного состава сорбентов

Качественно-количественный анализ элементного состава образцов вермикулита производили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом фундаментальных параметров.

Действие спектрометра основывается на изменениях интенсивности флуоресцентного излучения, испускаемого атомами испускаемых элементов, содержащихся в образце, под воздействием рентгеновских лучей. Регистрация квантов рентгеновского излучения в энергодисперсионном спектрометре выполняется полупроводниковым детектором, который охлаждается жидким азотом [136].

### 2.2.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ исходных и активированных образцов вермикулита для исследования фазового состава проводили на дифрактометре. Дифрактограммы получены на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Рентгенограммы обрабатывались программой Fpeak для определения углового положения и интенсивности рефлекса. Расшифровка рентгенограмм

проводилась по картотеке ASTM и рентгенометрическому определителю Михеева.

Основные характеристики дифрактометра следующие: мощность рентгеновской трубки 2 кВт, ускоряющее напряжение – 20-50 кВ, ток трубки 5-40 мА, диапазон углов  $2\theta$ : от  $-100^\circ$  до  $167^\circ$ . При съемке образец вращался в своей плоскости со скоростью 60 об/мин. Рентгенограммы обрабатывались программой Gpeak с целью определения углового положения и интенсивности рефлекса.

Данный метод исследования является качественным и основан на наличие определенного набора межплоскостных расстояний и интенсивности линий у порошковой рентгенограммы. В случае исследования многофазного образца, рентгенограмма получается в виде наложения рентгенограмм отдельных фаз [137, 138].

Идентификацию проводили следующим образом: у соединения выделяли несколько наиболее интенсивных (характеристических) пиков. Если таковых не наблюдалось, делали вывод, что данная фаза отсутствует, и переходили к проверке последующих соединений.

#### 2.2.6 ИК-спектральный анализ

ИК-спектральный анализ вермикулита [191] выполнялся на приборе ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies.

Для проведения спектроскопических исследований образцы вермикулита измельчали и высушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

#### 2.2.7 Растровая электронная микроскопия

Микроструктурный анализ сорбента был выполнен на растровом электронном микроскопе JSM6490LV, при использовании детектора энергии дисперсионного рентгеновского излучения (EDX) для элементного анализа (JEOL, Япония). Многоцелевой растровый микроскоп сочетает в себе возможности работы как в стандартном, так и в LV режимах.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) [134] – один из видов электронной микроскопии. РЭМ позволяет отобразить поверхность образца при помощи сканирования лучом электронов высокой энергии в растровой развертке. При этом происходит взаимодействие электронов с атомами, из которых состоит исследуемый образец. Возникающие сигналы содержат информацию о топографической поверхности, составе, электропроводности и других свойствах исследуемого вещества.

Также обязательным условием РЭМ является то, что образцы должны быть проводящими для электронного луча и сканирования поверхности, кроме того, электроны должны иметь доступ к поверхности образца [135].

### 2.2.8 Методика кислотной активации вермикулита

Кислотная активация применяется для улучшения сорбционной способности вермикулита [191]. Перед этим, вермикулит промывают и просеивают через сито и отбирают фракцию 250-500 мкм.

В круглодонную колбу с воздушным холодильником емкостью 500 см<sup>3</sup> помещается навеска вермикулита (промытого и просушенного) весом 50 г. Затем доливают 250 см<sup>3</sup> 15% раствора серной кислоты и подвергают нагреванию на водяной бане 2 часа периодически помешивая. По прошествии отведенного времени и завершении процесса активации содержимое емкости охлаждают при комнатной температуре до 20-23<sup>0</sup>С и приливают водный раствор аммиака, доводя рН до 6,5 – 7,0.

Затем осадок вермикулита промывают декантацией для удаления аммонийных солей и полного исчезновения их в промывных водах. Осадок подвергается центрифугированию в течение 2-3 минут. Отделенный от жидкости осадок помещают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 250<sup>0</sup>С.

### 2.2.9 Термическая активация вермикулита

Вермикулит, подвергнутый кислотной активации, помещают в фарфоровую чашку и сушат в сушильном шкафу при температуре 250<sup>0</sup>С на протяжении 2 часов. Дробление осуществляется с помощью планетарной шаровой мельницы. Затем порошок просеивается через сито и переносится в зависимости от фракции в специальные боксы.

### 2.2.10 Интеркаляция вермикулита органическими молекулами

Интеркаляция вермикулита органическими молекулами связана с расширением структуры в направлении, вертикальном к слоям. Интенсивность и скорость вспучивания зависит от длины молекул интеркалятора, их расположения в межслоевом пространстве, концентрации и времени реакции.

Интеркаляция проводилась органическими молекулами – октадециламином. Процесс проводился методом низкотемпературного нагревания при 80<sup>0</sup>С в течение 12, 24, 36 часов. Молярное отношение вермикулита к органическим молекулам равнялось 1:6 [161].

### 2.2.11 Определение качественных характеристик вермикулита

Параметры пористой структуры образцов вермикулита определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе адсорбции газов AUTOSORB-1 методом БЭТ, программное обеспечение которого позволяет определить общий объем пор, средний радиус пор, распределение пор по размерам, а также объем и поверхность микропор, в том числе при низких давлениях. Измерение удельной поверхности вермикулита по адсорбции газов статическим объемметрическим методом выполнялось в автоматизированном режиме.

Влажность, степень гидратации, объемный вес вермикулита определяли при использовании стандартных методов исследований по ГОСТ 12865-67 [190]. Степень гидратации и влажность вермикулита устанавливали методом прокаливания пробы сорбента при 900°C в течение 15 минут. Зерновой состав и объемный вес вермикулита определяли путем рассева средней пробы в количестве 0,5 кг.

#### 2.2.12 Определение сорбционных свойств вермикулита

Количественные характеристики процессов сорбции катионов металлов из состава отработанного моторного масла были исследованы в динамических условиях при использовании комбинированного фильтра-адсорбера с неподвижной загрузкой.

В фильтр-адсорбер загружали фторопласт верхним слоем, выполняющим роль фильтрующего элемента, и активированный вермикулит – нижним слоем в качестве адсорбента. Нисходящим потоком со скоростью 5 м/ч в аппарат подавалось моторное масло, предварительно подвергнутое обработке ультразвуком. Соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:50. В фильтрате определяли остаточную концентрацию катионов металлов. Рассчитывали величину адсорбции и степень извлечения. На основании полученных данных строили изотермы адсорбции.

#### 2.2.13 Обработка отработанного масла ультразвуком

Ультразвуковое воздействие на образцы отработанного моторного масла обеспечивалось применением ультразвуковой установки погружного типа марки И100-6/1-1 в соответствии с рисунком 10. Частота ультразвука данной установки составляет 20-22 кГц. Величина частоты определяется необходимостью достижения порога воздействия, при котором достаточно интенсивно происходят процессы кавитации.



Рисунок 10 – Ультразвуковой генератор

Навеску отработанного моторного масла массой 75 г переносили в 125-мл реакционную емкость и подвергали ультразвуковой обработке. Водяная баня использовалась для поддержания рабочей температуры  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ . Во время процесса обработки ультразвуком вводили сжатый газ аргон со скоростью 5 м<sup>3</sup>/мин [167].

В процессе ультразвуковой обработки, являющейся сонохимическим воздействием, коагулированные асфальто-смолистые вещества разрушаются до молекулярного состояния. Отделяются от механических примесей смолистые составляющие. Время ультразвукового воздействия может варьироваться от массовой доли механических примесей в отработанном моторном масле.

#### 2.2.14 Методика определения содержания воды в моторном масле

Определение содержания воды в моторных маслах выполняется в соответствии с ГОСТ 26378.1-84 «Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды» [124].

В ходе подготовки навески моторного масла к испытанию, она выдерживается некоторое время в одной комнате с влагомером. Затем масло тщательно перемешивается и в стакан влагометра отливают пробу до метки.

Проба обычно перемешивается ручной мешалкой, которая вмонтирована в крышку влагометра. Температура измеряется ежеминутно. Когда температура не изменяется в течение 2-3 минут, ее принимают как начальную температуру.

Испытание проводят следующим образом: мерником отбирают порцию  $(10,7 \pm 0,3)$  г обезвоженной серноокислой меди и на протяжении 1-2 секунд постепенно пересыпают ее в моторное масло.

При перемешивании фиксируют температуру пробы в конце каждой минуты испытания. Если температура держится на одном уровне в течение 2 минут либо понижается, конечной принимают наивысшую температуру.

Результаты обрабатывают по формуле:

$$\Delta t = t_2 - t_1, \quad (6)$$

где:  $t_1$  – начальная температура испытания, °С;

$t_2$  – конечная температура испытания, °С.

По величине разности температур в специальных таблицах находят массовую долю в пробе моторных масел.

#### 2.2.15 Методика определения кинематической вязкости моторного масла

Определение кинематической вязкости моторных масел выполняется в соответствии с ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости» [125].

#### 2.2.16 Метод определения температуры вспышки моторных масел

Определение кинематической вязкости моторных масел выполняется в соответствии с ГОСТ 4333-87 «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле» [126].

#### 2.2.17 Метод выполнения эмульгирования

Для приготовления эмульсии «вода-в-масле» использовался смеситель (блендер) с 16 скоростями и максимальной мощностью - 425 кВт. Образцы эмульсий приготавливались при различных скоростях и времени.

Для оценки стабильности эмульсий применялся оптический микроскоп МС-980.

#### 2.2.18 Методика удаления воды из состава отработанного моторного масла

Удаления воды из состава регенерированного моторного масла в лабораторных условиях выполнялось в соответствии с ГОСТ 26378.0-84 – «Нефтепродукты отработанные. Общие требования к методам испытаний». В промышленных испытаниях вода удалялась из состава отработанного масла методом центрифугирования. Для полного разделения может потребоваться длительное время центрифугирования, в зависимости от природы эмульсии и производительности центрифуги [124,с.8-10].

### **3 Результаты исследования ультразвукового воздействия на отработанное моторное масло**

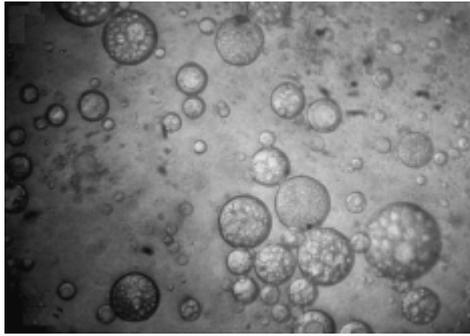
#### **3.1 Описание экспериментальной установки и методики проведения испытаний**

##### **3.1.1 Отбор проб отработанного моторного масла и их подготовка к эксперименту**

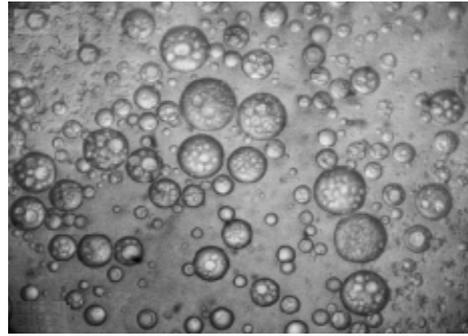
Для отбора навесок из образцов отработанного моторного масла, полученного из разных источников, емкости для хранения и бутылки встряхивались с инверсией в течение 30 секунд, а затем выдерживались в покое 15 секунд. Применение данной процедуры позволяло осесть крупным частицам, но сохраняло образцы других компонентов в гомогенном состоянии. Затем соответствующее количество отработанных проб масла объемом 75 мл помещалось в пробирки для обработки ультразвуком или в смеситель для получения эмульсии (в зависимости от содержания воды).

Согласно данным [140], рекомендуемое содержание воды в эмульсии при обработке ультразвуком составляет 15-20%. В случае наличия в исходном образце меньшего количества воды, необходимо довести этот показатель до рекомендуемого путем разбавления. В некоторых случаях положительное влияние оказывает введение в систему эмульгатора. Поэтому есть необходимость изучения под микроскопом эмульсионного состояния системы «вода-в-масле» для определения, достаточны ли условия эмульгирования для эффективной ультразвуковой обработки, а также измерения содержания воды в отработанном моторном масле, необходимой для достижения состояния эффективного образования пузырьков и мицелл.

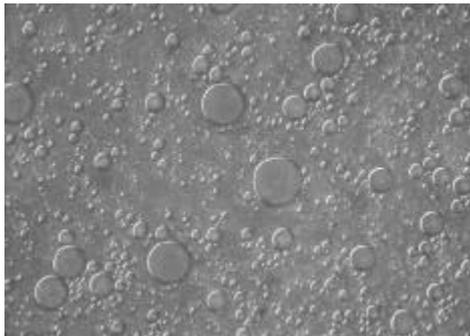
Исследуемые образцы отработанных масел имеют малое количество воды в составе (0,05 мг/л и 3,45 мг/л). Для исследования необходимо создать образцы с оптимальным содержанием воды для образования частиц необходимого размера в эмульсии «вода-в-масле». Так как вода считается загрязнителем для любого процесса очистки масел, необходимо добавить некоторое количество воды, но при этом не усугубить проблему разделения воды и масла при следующих шагах очистки. Учитывая данные условия, 20%-ное содержание воды по объему можно считать максимальным для образования эмульсии. Так как приготовление растворов намного проще по удельному весу, чем по удельному объему, в данном исследовании все образцы масел будут смешаны по весу. Для проверки стабильности эмульсий использовался микроскоп в соответствии с рисунком 11.



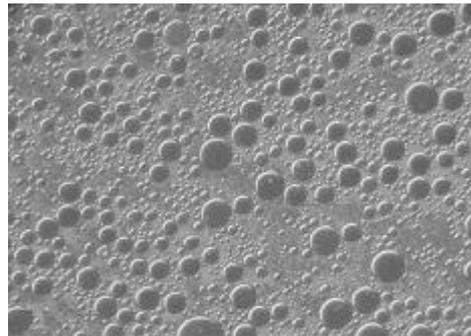
а



б



в



г

Рисунок 11 – Снимки эмульсии «вода-в-масле», полученные с помощью оптического микроскопа

Важно правильно произвести отбор исходных навесок отработанного моторного масла, для того чтобы определить оптимальное содержание воды в партии масла в целом. Так как вода рассматривается как загрязнитель, добавка воды в систему должна быть минимальной.

В соответствии с рисунком 11 показано исходное состояние эмульсии, наблюдаемое под световым микроскопом. После добавления дополнительного количества воды в использованное масло и механического перемешивания с помощью блендера образец эмульсии также наблюдали под световым микроскопом в соответствии с рисунком 11б – произошло разделение крупных капель воды. Изменения в эмульсионном состоянии образца при более длительном (2 мин) и более интенсивном перемешивании представлены в соответствии с рисунком 11в.

Введение в систему «масло-вода» ПАВ позволило добиться образования капель воды преимущественно одинакового размера. Более тонких и более однородно диспергированных пузырьков не наблюдалось. Процесс эмульгирования во многом зависит от типа и количества применяемого поверхностно-активного вещества. В качестве компонента такого функционального назначения рассматривались неионогенные ПАВ (этоксилаты, пропоксилаты). В соответствии с рисунком 11г представлен микроскопический снимок эмульсии, демонстрирующий влияние этого

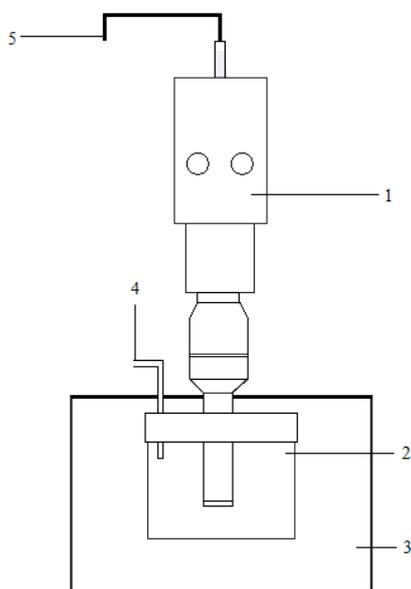
компонента на особенности формирования эмульсии, а именно, образование пузырьков воды размера близкого к одинаковому. Данное состояние системы принято как оптимальное и описанной обработке подвергались образцы, применяемые в дальнейших исследованиях.

### 3.1.2 Схема ультразвукового воздействия на отработанное моторное масло

Навеску отработанного моторного масла, после смешения с водой и обработки в блендере, массой 75 г переносили в реакционную емкость объемом 125 мл и подвергали ультразвуковой обработке в соответствии с рисунком 12.

Применяемый ультразвуковой преобразователь (1) погружного типа марки И100-6/1-1 обеспечивает воздействие на эмульсионную систему ультразвука частотой 20 кГц. Ультразвуковая обработка проводится при погружении излучателя в обрабатываемый образец отработанного моторного масла. В суммированных колебаниях, излучаемых звукопроницаемой оболочкой, присутствуют гармоники с частотами от десяти килогерц до мегагерц. Отработанное моторное масло находится в емкости (2). Водяная баня (3) применялась для поддержания рабочей температуры при  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Универсальные диспергаторы требуют выставления величины ультразвукового воздействия на среду вручную. При этом, оператор ориентируется на собственные субъективные ощущения или косвенные признаки. Это становится причиной ухудшения дисперсных характеристик капель жидкости и ведет к затруднениям при поддержании диспергирования среды в непрерывно меняющихся условиях.



1 – ультразвуковой преобразователь; 2 – реакционная емкость; 3 – емкость с водой; 4 - трубка для подачи газа; 5 – блок питания

Рисунок 12 - Принципиальная схема периодической установки для ультразвуковой обработки

На протяжении процесса ультразвуковой обработки в систему осуществлялась подача газа (4) аргона. Согласно данным [140,с.31-32], при продувке аргоном происходит ускорение разложения нежелательных компонентов, содержащихся в отработанном моторном масле. Аргон был использован при проведении исследований в виду того, что на настоящий момент он является единственным газом, применение которого описано и экспериментально подтверждено литературными данными [141].

Продувку газом аргоном или другими газами в системе под ультразвуковым воздействием часто применяют как метод физического улучшения процесса. Это связано с их способностью создавать больше кавитационных пузырьков с оптимальным размером. Сам аргон не участвует в реакции, поскольку он является инертным газом. Однако, когда раствор насыщен газообразным аргоном, взаимодействие свободных радикалов может протекать отличным от кислородной среды способом.

С целью интенсификации процесса для сравнения создавалась окислительная и восстановительная среда. Перед началом ультразвуковой обработки в систему был добавлен пероксид водорода (1% масс.).

А также, в параллельном опыте, для предотвращения чрезмерно быстрого образования водорода, поэтапно добавлялся борогидрид натрия. Выделение водорода затрудняет процесс образования радикалов в системе. Борогидрид натрия, создавая восстановительную среду, создает благоприятные условия для генерирования достаточного количества водорода в системе. Результаты от добавления двух различных химических веществ будут сравниваться.

В процессе ультразвукового воздействия углеводороды могут претерпевать изменения двумя различными способами. Первый способ предусматривает получение некоторых алкильных или арильных радикалов непосредственно из углеводородов. Эти радикалы вместе с радикалами от разделения воды (в случае их наличия) распространяются посредством стадии переноса или завершения цепи. Поэтому, компоненты отработанного моторного масла изменяются из-за рекомбинации молекул. Второй способ основывается на том, что свободные радикалы (воды или углеводородов) атакуют молекулы в местах с наиболее слабой связью. В таком случае разрыв связи приводит к формированию конденсированных колец в некоторых ароматических соединениях [75,с.89].

В соответствии с рисунком 13 представлена применяемая схема воздействия ультразвука на образцы отработанного масла.

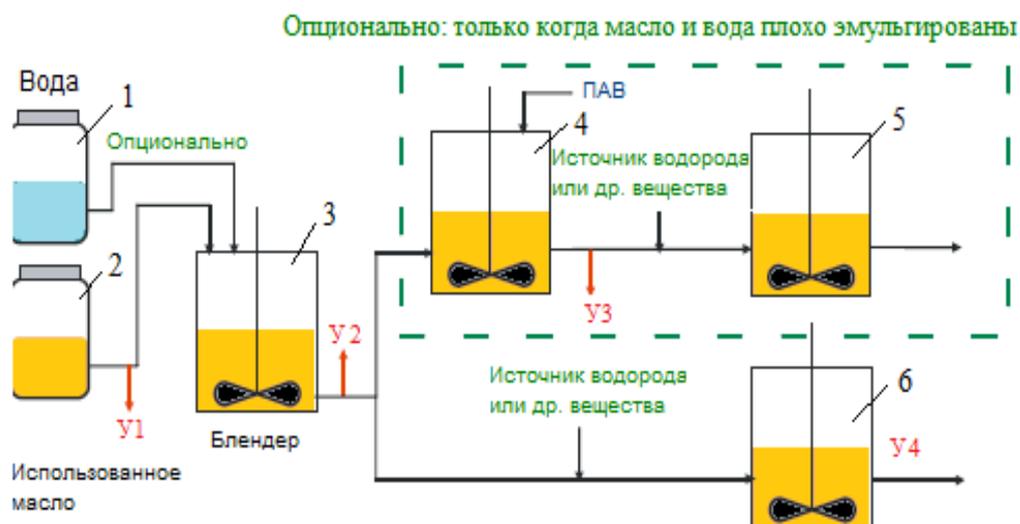


Рисунок 13 – Экспериментальная установка по изучению влияния ультразвука на отработанное моторное масло

Так как образцы эмульсии «вода-в-масле» отличаются от всех других образцов, когда-либо протестированных с помощью ультразвукового излучения (большинство из них растворенные в воде системы или тяжелые топлива), эффект некоторых факторов до сих пор остается неизвестным. Например, газовая среда или добавление разных химикатов (водородного или радикального источника) могут оказывать различное влияние на систему. Поэтому, проектирование экспериментов должно учитывать необходимость определения позитивного или негативного влияния данных факторов.

Отработанное моторное масло из емкости 2 и вода из емкости 1 подается в блендер 3, где происходит образование эмульсии «масло-вода». Затем, в случае состояния недостаточного эмульгирования, смесь направляется в блендер 4 и смешивается с ПАВ. Далее, после насыщения водородом, смесь поступает в блендер 5. В случае, когда дополнительное эмульгирование ПАВ не требуется, смесь направляется сразу в блендер 7. Между этапами интенсивного перемешивания на смесь воздействует ультразвуковое излучение, обозначенное на схеме  $У_1$ ,  $У_2$ ,  $У_3$  и т.д. Общее время воздействия ультразвука может варьироваться от 30 до 90 мин в зависимости от состава смеси.

По завершению ультразвуковой обработки, для оценки эффективности процесса, моторное масло подвергалось фильтрации с применением пористого фторопласта.

### 3.2 Механизм разложения загрязняющих компонентов отработанного моторного масла

Обзор литературных источников показал, что в мировой практике существуют примеры использования ультразвуковых технологий применительно к углеводородным ископаемым и нефтепродуктам. Ультразвук

использовался при извлечении битуминозного песка [141], обогащении тяжелой нефти [142], при улучшении свойств асфальта, жидкого угля и горючих сланцев [143]. В описанных случаях механизм реакций, возникающих при воздействии ультразвука, основан на образовании в органической среде свободных радикалов. Данный цепной радикальный механизм был предложен Райсом [144], согласно нему первичный распад связи С-С протекает с образованием свободных радикалов. Радикалы участвуют в таких реакциях, как отщепление атома водорода от углеводорода с образованием другого радикала, термическое разложение радикалов с длинной цепью и рекомбинация радикалов с обрывом цепи. Каждое первичное расщепление связи С-С приводит к разложению нескольких углеводородных молекул. Доказано, что добавление в реакцию радикалов (пероксида водорода) сокращает время реакции.

При смешении водной и органической фаз в присутствии поверхностно-активного вещества (эмульгатора), образуется эмульсия. В образцах отработанного моторного масла объем органической фазы намного больше, чем объем водной фазы, поэтому образуется эмульсия «вода-в-масле», при этом капли воды диспергированы в масле. По определению, мицеллярные агрегаты часто образуются, когда амфифильные молекулы (амфифилы) растворяются в растворе и образуют мицеллы. Мицеллы имеют сферическую форму. В случае с маслами, Мицелла Хартли (то есть сферическая мицелла с полярной наружностью) будет образовываться, когда молекулы поверхностно-активного вещества мигрируют в обратную мицеллу и разрушают полярную структуру. Формирование мицеллы Хартли, вызванное ультразвуковым воздействием, показано в соответствии с рисунком 14.

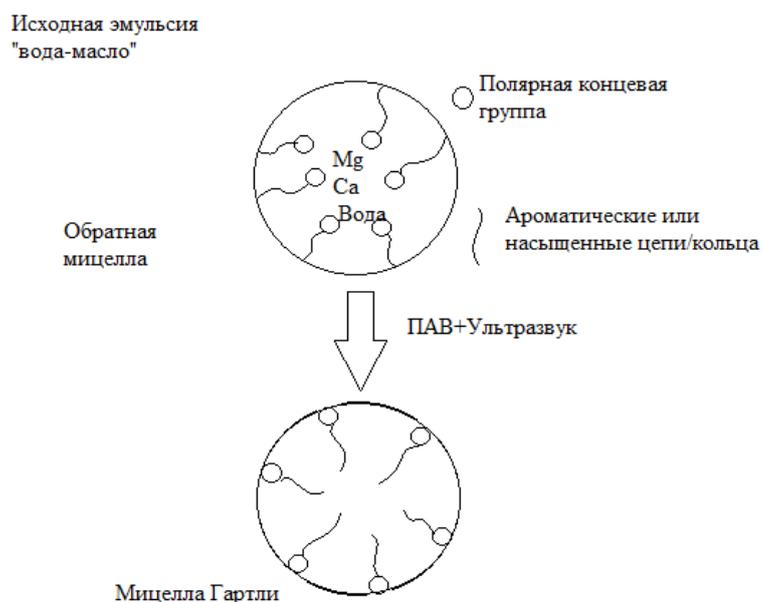


Рисунок 14 – Изменение эмульсионного состояния в результате ультразвуковой обработки

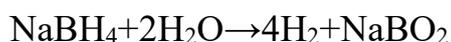
Когда вода является дисперсной фазой в органической дисперсионной среде, центром обратной мицеллы могут быть металлы, микроэлементы или другие гетероатомы (например, соединения серы и азота). Индуцированная ультразвуком кавитация заставляет металлы, полярные и неполярные компоненты реорганизовываться в однофазную мицеллу в полярной внешней форме (мицелла Хартли). Когда полярные концы обращены наружу, присоединенные молекулы, такие как металлы и гетероатомы, могут быть легко удалены ультразвуковым воздействием. Связи между молекулами значительно уменьшаются, что упрощает процесс их удаления. Предполагается, что металлы отделяются от органической фазы и остаются в водной фазе, в то время как гетероатомы могут не только отделяться от масляной фазы, но и распадаются на более мелкие молекулы в результате воздействия свободных радикалов.

Предполагается, что катализаторы или хелатообразующие агенты могут быть добавлены в систему для повышения скорости растворения молекул металла в водной фазе. Некоторые катализаторы также способны инициировать или усиливать образование свободных радикалов, таким образом, дополнительно увеличивая скорость процесса очистки.

В исследованиях [145] также обсуждается возможность увеличения эффективности процесса удаления металлов и гетероатомных соединений из состава масла при помощи регулирования рН водной фазы. Кислая среда может способствовать извлечению большего количества металлов из органической фазы в водную. Влияние рН на ультразвуковую кавитацию также широко обсуждается во многих исследованиях, поскольку она может изменять реакции свободных радикалов.

Когда углеводороды в образцах масла подвергаются ультразвуковому воздействию, они могут изменяться двумя способами. Во-первых, некоторые алкильные или арильные радикалы могут образовываться непосредственно из углеводородов, и эти радикалы вместе с радикалами, образующимися при расщеплении воды (если они есть), могут распространяться через стадии переноса или обрыва цепи. Таким образом, составляющие масла могут изменяться из-за рекомбинации молекул.

Химические вещества, такие как  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{NaBH}_4$ , могут быть добавлены в систему для повышения эффективности разложения. Эффекты, однако, могут быть совершенно противоположными. Добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  непосредственно поставляет больше гидроксильных радикалов, чтобы инициировать более свободнорадикальные цепные реакции и может сократить время реакции. С другой стороны, добавление  $\text{NaBH}_4$  создает восстановительную среду. При этом в системе образуется большое количество газа  $\text{H}_2$ :



Следовательно, число гидроксильных радикалов в системе намного меньше, чем у водородных радикалов. Реакция гидрирования будет основной

реакцией в восстановительной среде, так как увеличивается вероятность захвата небольших алкильных радикалов водородными радикалами с образованием более легких углеводородов. Оба химических вещества были исследованы с целью определения, какая реакционная среда более благоприятна для процесса регенерации отработанного моторного масла.

### **3.3 Факторы, влияющие на эффективность ультразвуковой обработки отработанного моторного масла**

При экспериментальном исследовании процесса ультразвуковой обработки отработанного моторного масла следует учитывать, что на образование пузырьков при кавитации расходуется часть энергии волн ультразвука. Другая часть уходит на образование микропотоков и подогрев. В результате, под влиянием ультразвука, создается «кипящий слой», который способствует активному перемешиванию жидкости, и интенсифицирует процессы массопереноса при последующей адсорбции.

В период воздействия входной энергии на систему (масло-вода), она преобразуется в трение, турбулентность и кавитационное явление. В кавитацию преобразуется доля входной энергии, размер которой зависит от факторов, которые описывают действие кавитационно-генерирующего оборудования в жидкости. При этом, одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на преобразование энергии в кавитацию является интенсивность ускорения. Из-за высокого ускорения создаются более активные перепады давления. В некоторых случаях это становится причиной увеличения вероятности создания вакуума пузырьков вместо распространяющихся через жидкость волн. Поэтому, доля энергии, превращающаяся в кавитацию, выше тогда, когда выше амплитуда колебаний ультразвукового датчика. Повышение амплитуды ведет к более эффективному созданию кавитации.

Возникающие при ультразвуковой обработке звуковые волны, которые распространяются в жидкой среде, ведут к поочередному изменению циклов высокого давления и низкого (сжатия и разрежения). Это является механическими нагрузками на электростатические силы (силы Ван-дер-Ваальса в том числе). Ультразвуковая кавитация ведет к образованию высокоскоростных жидкостных струй, скорость которых иногда достигает 1000 км/ч. Такие струи способны рассоединять частицы и жидкость под высоким давлением. Струи жидкости ускоряют мелкие частицы и происходит их столкновение на высоких скоростях. Поэтому ультразвук является эффективным средством для диспергирования и деагломерации.

Диспергирование позволяет развить поверхность контакта фаз посредством расширения свободной поверхности вещества, которое находится в жидкой фазе.

Традиционно применяемые в практике методы диспергирования (гидравлический, механический, пневматический) обладают некоторыми недостатками, которые становятся причиной снижения эффективности

технологических процессов, протекающих на их основе. Поэтому применение альтернативных способов диспергирования жидкостей является перспективным направлением химической технологии. Одним из них является ультразвуковое диспергирование.

Диспергирование с помощью ультразвука имеет преимущества по сравнению с традиционными методами. Среди них можно отметить такие как: невысокая энергоемкость, высокая производительность, возможность проведения мелкодисперсного и монодисперсного диспергирования. В случае с регенерацией отработанного моторного масла, особого внимания заслуживает возможность выполнения диспергирования высоковязких жидкостей без предварительного снижения вязкости при помощи растворителей.

Кинетика реакции для всех нежелательных компонентов будет различной, поэтому при разработке схемы очистки отработанного моторного масла следует учитывать каждый вид загрязняющих веществ отдельно.

Одной из задач при очистке отработанного моторного масла является удаление из состава металлов и их соединений. Применение ультразвуковых устройств позволяет осуществлять диспергирование и деагломерацию твердых веществ в жидкости. Ультразвуковая кавитация провоцирует создание таких условий, при которых агломераты частиц разбиваются на отдельные дисперсные частицы. Некоторые из них удерживаются вместе силами Ван-дер-Вальса и поверхностного натяжения жидкости, остальные - другими силами притяжения различной физической и химической природы. Для масел этот эффект наиболее выражен в виду высокой вязкости.

Комбинирование ультразвукового и адсорбционного методов очистки отработанного моторного масла выгодно, поскольку имеет место интенсификация процесса сорбции на твердом сорбенте обусловленная снятием диффузионных ограничений в адсорбционном слое и выравниваем концентрации при перемешивании жидкости.

На эффективность ультразвуковой обработки образцов отработанного моторного масла влияют следующие факторы: интенсивность ультразвука, время реакции, температура реакции, количество воды в эмульсии «вода-масло», катализаторы, которые могут повлиять на эффективность разрушения нежелательных компонентов, тип и концентрация применяемого поверхностно-активного вещества (в случае необходимости), источник и количество необходимого водорода ( $H_2$ ) (в случае необходимости), тип источника радикалов и их количество (в случае необходимости).

Величина частоты применяемого ультразвука определяется достижением порога воздействия, при котором начинает в достаточной мере происходить процесс кавитации. Лабораторная ультразвуковая установка, применяемая при проведении экспериментов, имеет рабочую частоту  $20 \pm 10\%$  кГц. При выполнении экспериментов применялись акустические колебания с частотой 20 кГц. Повышение частоты применяемого ультразвука ведет к нарушениям в структуре адсорбента на последующем этапе очистки масла.

Время ультразвукового воздействия может варьироваться в зависимости от массовой доли механических примесей в отработанном моторном масле. Для определения оптимального времени воздействия ультразвука, исследовалась зависимость сорбции ионов одного из металлов ( $Zn^{2+}$ ) от времени ультразвукового воздействия в интервале от 0 до 90 мин.

Экспериментальное исследование влияния ультразвука на отработанное моторное масло проводилось при комнатной температуре, равной  $25 \pm 5^\circ C$ .

Обязательным условием успешного диспергирования и деагломерации нежелательных компонентов в масле является присутствие воды. В связи с тем, что вода является нежелательным компонентом в масле и вызывает сложности при ее последующем удалении на заключительных этапах очистки, количество воды в эмульсии «вода-в-масле» максимально довели до 20% масс. Так как приготовление растворов намного проще по удельному весу, чем по удельному объему, в данном исследовании все образцы масел будут смешаны по весу.

Зависимость влияния содержания воды на удаление тяжелых металлов доказало, что количество добавленной воды (до 20%) имеет решающее значение для эмульгирования образцов масла и позволяет повысить скорость удаления тяжелых металлов в соответствии с рисунком 12.

При добавлении к образцам масла количества воды, превышающего рекомендуемое, возникает сложность в отделении воды от масла. Следовательно, основываясь на данных, представленных в соответствии с рисунком 15, можно предположить, что содержание воды в 20% является оптимальным при эмульгировании образцов отработанного масла.

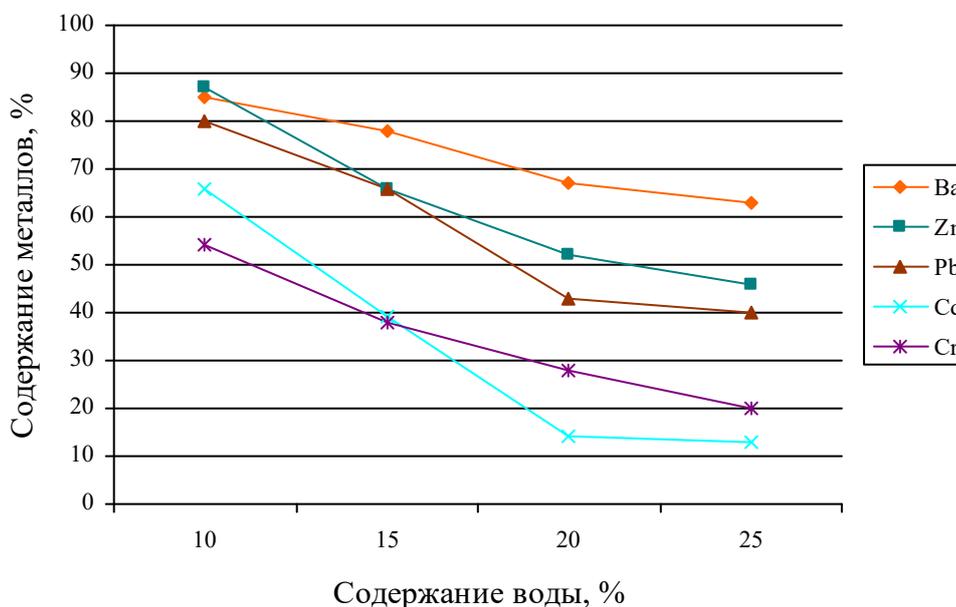


Рисунок 15 – Влияние содержания воды на удаление металлов из состава отработанного моторного масла

В случае недостаточной степени эмульгирования, в систему «вода-в-масле» вводятся ПАВ. В данной работе использовалось неионогенное ПАВ – этоксилат в количестве 1г на 100 г эмульсии. Применение ПАВ способствует образованию пузырьков одинакового размера в системе.

Выполнение ультразвуковой обработки наиболее эффективно проводить при продувке системы аргоном, т.к. при этом происходит ускорение разложения нежелательных компонентов.

### 3.4 Оптимизация времени ультразвукового воздействия

Процесс ультразвуковой активации является предварительным этапом перед применением адсорбционной очистки с целью восстановления качества отработанного моторного масла. В главе 4 приводятся данные по адсорбции нежелательных компонентов отработанного моторного масла при применении вермикулитового сорбента.

Для того, чтобы изучить возможность интенсификации процесса сорбции предварительной ультразвуковой обработкой, а также определить ее влияние на свойства сорбента, возникает необходимость в статических условиях определить длительность ультразвукового воздействия, которая способна обеспечить наивысшую степень извлечения ионов тяжелых металлов.

Продолжительность ультразвуковой обработки масляной эмульсии определяют из зависимости величины степени извлечения от времени обработки. На примере ионов цинка (концентрация 402,96 мг/л в образце 1) в таблице 12 приводятся данные по степени извлечения этого металла в зависимости от ультразвуковой обработки.

Проанализировав данные, приведенные в таблице 13, можно прийти к выводу, что процесс извлечения ионов цинка из системы «масло-вода» зависит от продолжительности ультразвукового воздействия на эмульсию. Наивысшее значение степени извлечения ионов цинка наблюдается при ультразвуковой обработке в течение 60 минут.

Таблица 13 – Сорбция ионов цинка на вермикулите при различном времени ультразвукового воздействия при исходной концентрации ионов цинка 402,96 мг/кг

Время УЗ обработки ( $\tau$ , мин)	Концентрация после очистки (С, мг/кг)	Степень извлечения ( $\alpha$ , %)
0	402,96	0
15	361,96	10,17
30	284,64	29,36
45	251,82	37,51
60	217,59	46,00
75	229,00	43,17
90	264,01	34,48

При ультразвуковом воздействии на эмульсию, в течение оптимального времени степень извлечения металла увеличивается в 5 раз по сравнению с сорбцией без акустического воздействия.

При дальнейшем увеличении времени ультразвуковой обработки происходит снижение степени извлечения металла, которое может объясняться механическими разрушениями в структуре сорбента, повышением температуры эмульсии. Перечисленные явления способствуют преобладанию десорбции и снижения очистки масла от ионов раствора.

По представленным данным установлено, что процесс извлечения цинка из состава отработанного моторного масла зависит от времени ультразвуковой обработки. Оптимальным является время воздействия ультразвука равное 60 мин. При этом, значение pH среды практически не меняется.

### 3.5 Результаты испытаний по удалению металлов из состава отработанного моторного масла

Количество содержащегося металла в образцах до начала экспериментов было принято за 100 процентов для удобства выполнения сравнительного анализа с результатами последующих тестов.

В соответствии с рисунком 16 представлен масс-спектр образца №1 исходного отработанного моторного масла. В соответствии с рисунком 17 отображены результаты по ультразвуковой обработке образцов отработанного моторного масла в условиях присутствия воды и пероксида водорода.

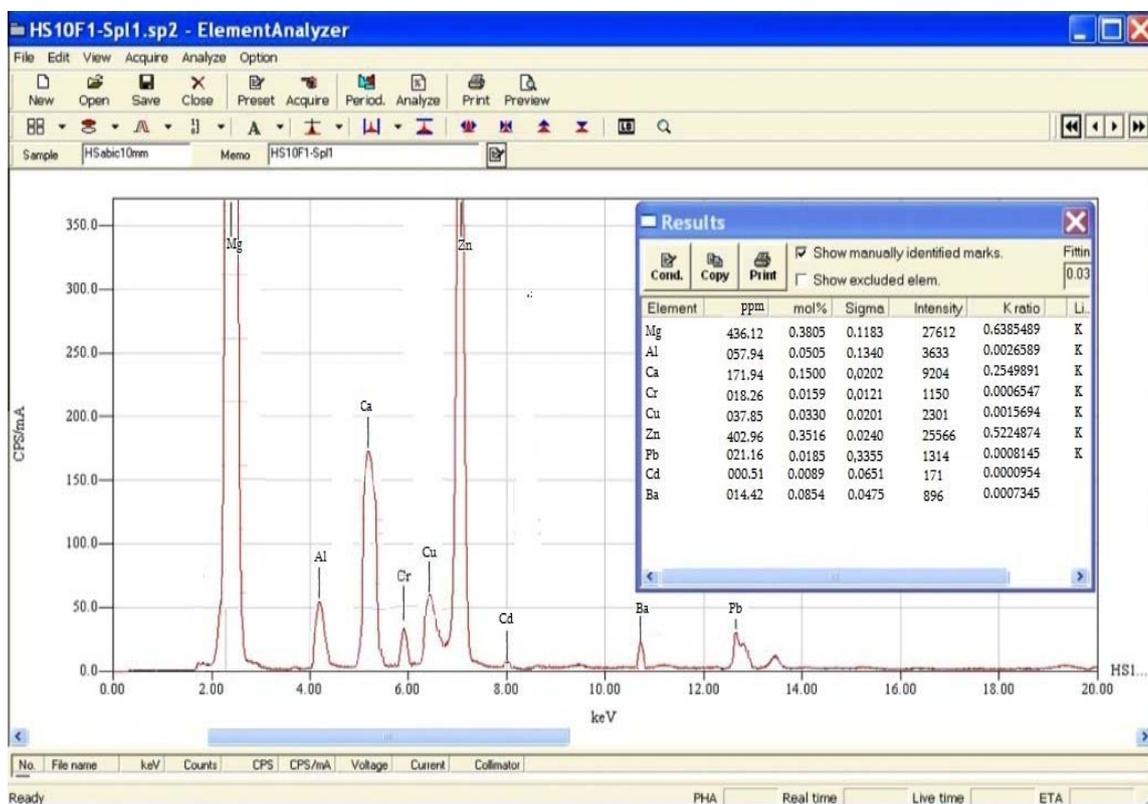
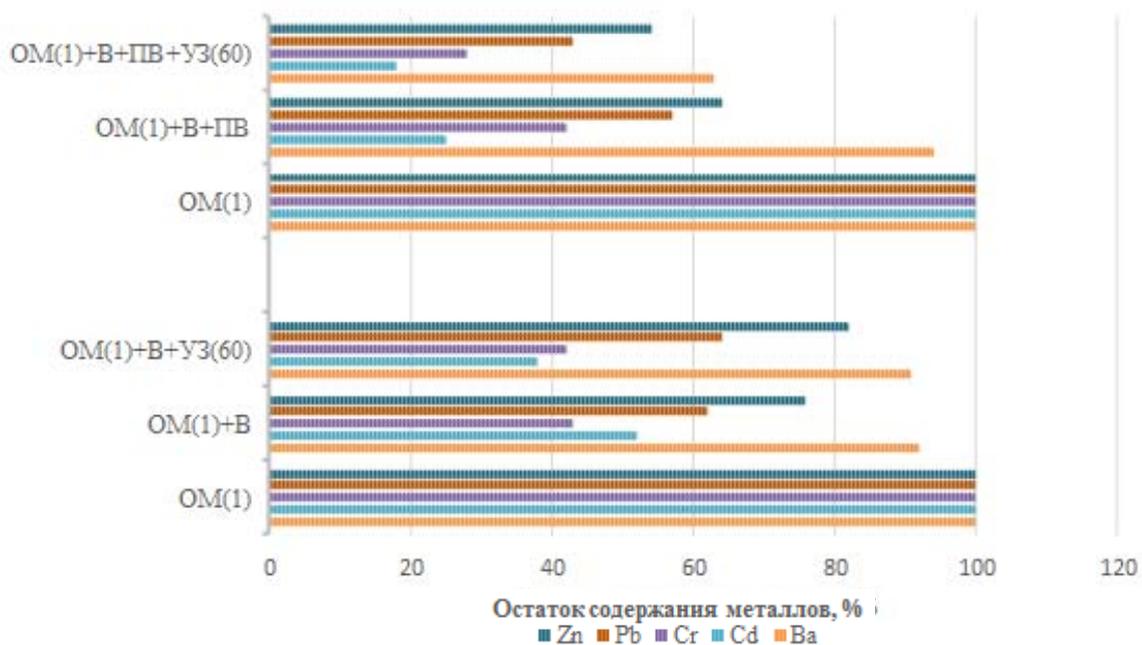


Рисунок 16 – Масс-спектр образца №1 отработанного моторного масла



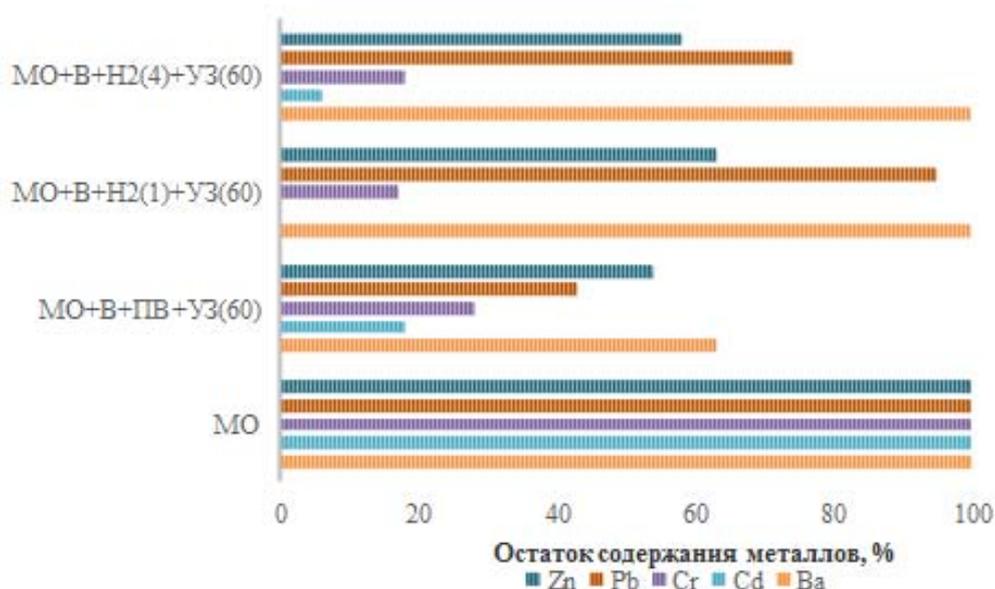
В – вода; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; ПВ – пероксид водорода

Рисунок 17 – Влияние ультразвука и пероксида водорода на содержание тяжелых металлов в отработанном моторном масле

Добавление перекиси водорода может повысить скорость удаления тяжелых металлов только тогда, когда к исходному отработанному моторному маслу добавляется дополнительно вода и механически эмульгируется. При этом избыток воды не может повысить удаление тяжелых металлов без добавления перекиси водорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что существует зависимость между скоростью удаления тяжелых металлов и количеством добавленного пероксида водорода. При оптимальных условиях - 20%-ном содержании воды, 1% масс. пероксида водорода и воздействии ультразвука в течение 60 мин – величина удаления цинка составляет 56%, свинца – 41%, хрома - 29%, бария – 64%, хрома – 27%.

В соответствии с рисунком 18 представлены результаты проведения ультразвуковой обработки масла в присутствии борогидрида натрия. Наиболее успешным сочетанием различных факторов воздействий является: 20%-ное содержание воды, 0,5% масс. пероксида водорода, добавляемые в равных порциях 4 раза в течение 1 часа и воздействие ультразвука заданной интенсивности. При этом, содержание цинка составляет 59%, свинца – 72%, хрома - 18%, бария – 100%, хрома – 17%.



В – вода, 20% масс.; ПВ – пероксид водорода, 1% масс.; H<sub>2</sub>(1) – борогидрид натрия, 0,5% масс.; H<sub>2</sub>(4) – борогидрид натрия, 0,5% масс. 4 раза с интервалом 10 мин.; УЗ(60) – 60 мин

Рисунок 18 – Влияние ультразвука, пероксида водорода и борогидрида натрия на содержание металлов в отработанном моторном масле

По результатам проведения экспериментов по ультразвуковой активации отработанного моторного масла с целью удаления металлов из его состава, можно сделать следующие выводы: наилучшие результаты получены при добавлении пероксида водорода в эмульгированный образец отработанного моторного масла; проведение процесса с целью удаления металлов в окислительной среде эффективнее, чем в восстановительной; оптимальным временем воздействия ультразвука является 60 минут.

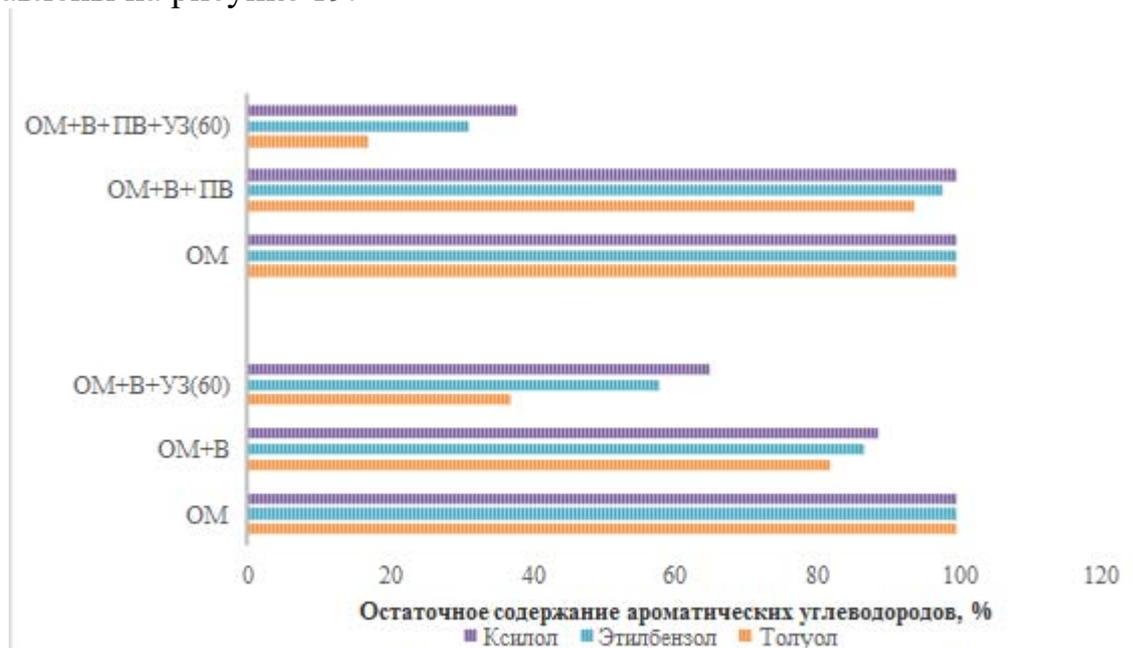
При сопоставлении наилучших результатов очистки видно, что когда борогидрид натрия добавляют в образец отработанного масла каждые 15 минут в течение 1-часовой реакции, фактически это дает очень похожий результат, которого пероксид водорода позволяет достичь при удалении металлов из использованного масла. Однако, конечные выводы о целесообразности поддержания окислительной или восстановительной среды можно сделать только после изучения влияния характера среды на удаление ароматических углеводородов, поскольку извлечение ароматических углеводородов и металлов из отработанного моторного масла рассматривается как одинаково важное.

### 3.6 Результаты испытаний по удалению ароматических углеводородов из состава отработанного моторного масла

Эксперименты по обработке отработанного моторного масла ультразвуковым воздействием проводились при изменении рабочих условий:

содержания воды, времени обработки, добавлении химических веществ, влияющих на поддержание окислительной либо восстановительной среды. В исходных образцах отработанного моторного масла бензол не был обнаружен, поэтому в результатах приводятся данные только по толуолу, этилбензолу и ксилолу. При изучении влияния времени воздействия ультразвука на масло, опыты проводились с разной длительностью. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением времени достигается более высокая степень удаления ароматических компонентов.

Аналитические данные, показывающие влияние ультразвукового воздействия на ароматические соединения (толуол, этилбензол, ксилол) представлены на рисунке 19.



ОМ – отработанное масло (образец 1); В – вода; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; ПВ – перексид водорода

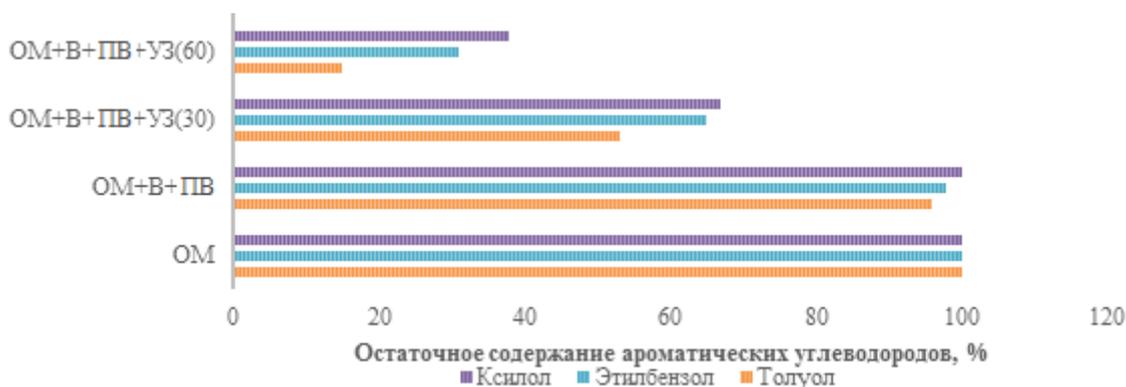
Рисунок 19 - Влияние ультразвука и пероксида водорода на содержание ароматических углеводородов в отработанном моторном масле

Результаты, показанные в соответствии с рисунком 19, соответствуют экспериментам по ультразвуковому воздействию на образец №1 отработанного моторного масла. Среди представленных на рисунке опытов, наибольшее снижение содержания ароматических углеводородов наблюдалось при добавлении перекиси водорода к эмульгированному образцу (опыт ОМ-В-ОН-УЗ60). Установлено, что добавление пероксида водорода интенсифицирует процесс удаления ароматических соединений в присутствии дополнительного количества воды и при предварительном механическом эмульгировании.

При воздействии ультразвука на отработанное моторное масло, входящие в его состав углеводороды могут претерпевать изменения двумя различными механизмами. Во-первых, алкильные или арильные радикалы могут получаться

из углеводов. Образовавшиеся радикалы и радикалы от разделения воды (если такие существуют) распространяются через стадии переноса или завершения цепи. Таким образом, происходит рекомбинация молекул. Во-вторых, свободные радикалы (воды или углеводов) могут атаковать молекулы в местах с наиболее слабой связью. Разрыв связи в таких случаях ведет к образованию конденсированных колец в некоторых ароматических соединениях.

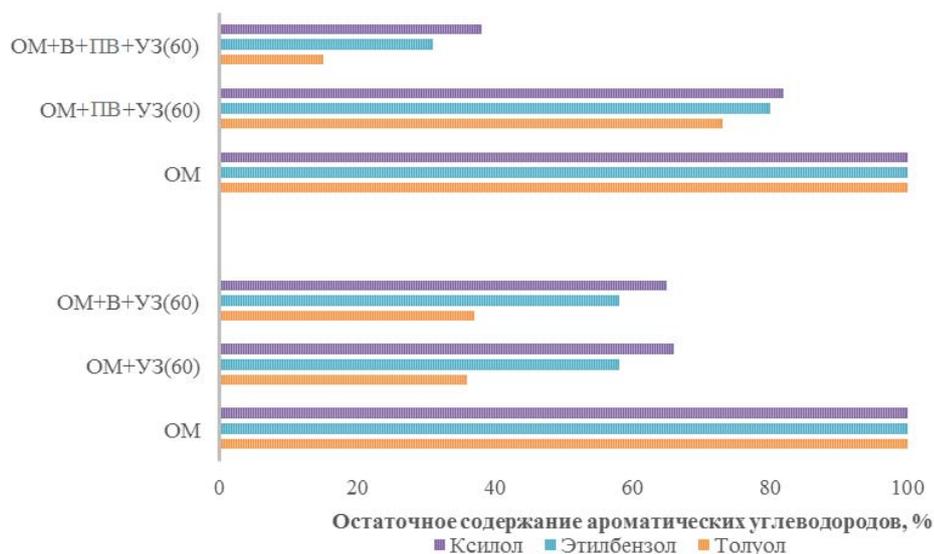
Для определения оптимального времени воздействия ультразвука на эмульсию «вода-масло» были проведены эксперименты с изменением времени воздействия – при 30 и 60 мин. Данные, приведенные в соответствии с рисунком 20, показывают, что более эффективное удаление ароматических углеводов достигается при более длительном воздействии ультразвука.



ОМ – отработанное масло (образец 1); В – вода; УЗ(30) – ультразвуковая обработка в течение 30 мин; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; ПВ – пероксид водорода

Рисунок 20 – Влияние продолжительности ультразвукового воздействия на ароматические углеводороды в отработанном моторном масле

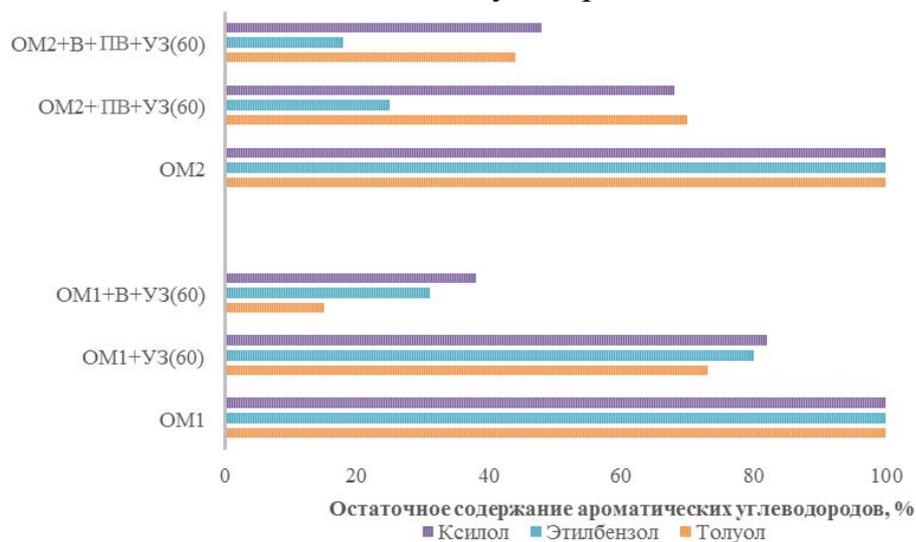
В соответствии с рисунком 21 представлены результаты по определению влияния воды и пероксида водорода на удаление ароматических углеводов из состава отработанного моторного масла. Приведенные данные свидетельствуют о том, что доведение содержания воды до 20% и усиленное эмульгирование без добавления пероксида водорода не могут повысить скорость и эффективность удаления ароматических соединений. Результаты также указывают на то, что добавление пероксида водорода в систему может повысить скорость удаления ароматических соединений только при добавлении к исходному отработанному маслу воды и выполнении механического эмульгирования. Низкая скорость удаления наблюдалась и при добавлении пероксида водорода к исходному маслу и последующей ультразвуковой обработки, исключая стадию добавления воды и эмульгирования. Результаты испытаний свидетельствуют о том, что добавка пероксида водорода вызывает положительный эффект только в присутствии заданного количества воды.



OM – отработанное масло (образец 1); В – вода; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; ПВ – пероксид водорода

Рисунок 21 – Влияние воды и пероксида водорода на ароматические соединения отработанного моторного масла

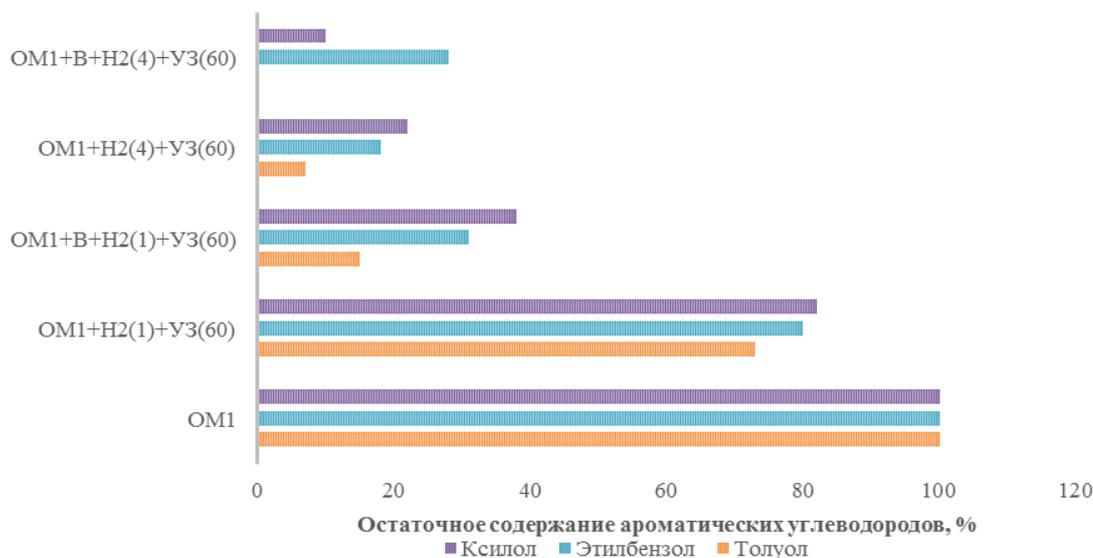
Результаты, показанные в соответствии с рисунком 22, соответствуют экспериментам по ультразвуковому воздействию различных образцов отработанного моторного масла. Данные подтверждают то, что перекись водорода может ускорять процесс удаления ароматических соединений из отработанных масел, находящихся в эмульгированном состоянии.



OM1 – отработанное масло (образец 1); OM2 – отработанное масло (образец 2); В – вода; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; ПВ – пероксид водорода

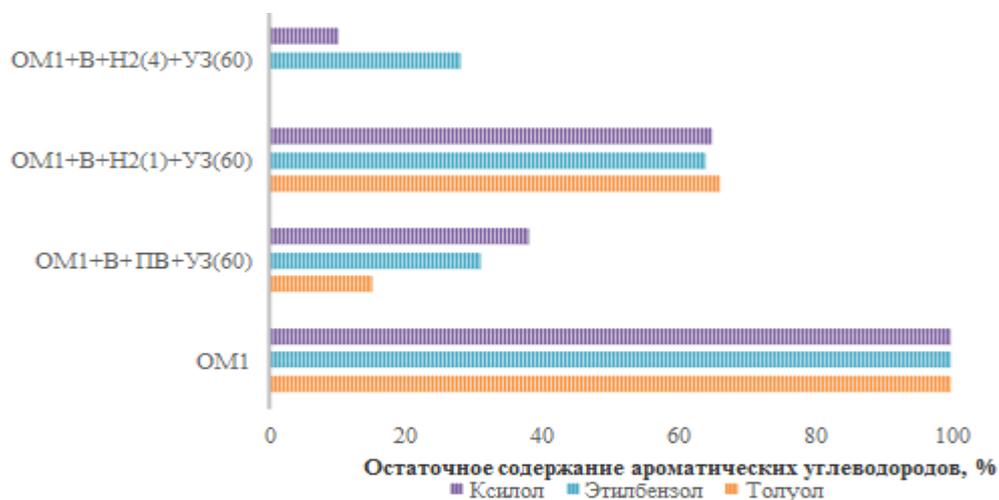
Рисунок 22 – Эффективность ультразвука и эмульгирования при удалении ароматических углеводородов

Сравнение эффектов влияния ультразвука в окислительных и восстановленных средах изображено в соответствии с рисунками 23 и 24.



OM – отработанное масло (образец 1); В – вода; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; H2(1) – борогидрид натрия 0,5% масс., добавлялся одновременно; H2(4) – борогидрид натрия 0,5% масс., добавлялся порционно каждые 15 мин в течение часа

Рисунок 23 – Влияние ультразвука и воды на ароматические соединения отработанного моторного масла в восстановительной среде



OM – отработанное масло (образец 1); В – вода; УЗ(60) – ультразвуковая обработка в течение 60 мин; ПВ –пероксид водорода; H2(1) – борогидрид натрия 0,5% масс., добавлялся одновременно; H2(4) - борогидрид натрия 0,5% масс., добавлялся порционно каждые 15 мин в течение часа

Рисунок 24 – Влияние ультразвука и воды на ароматические соединения в окислительной и восстановительной среде

Данные в соответствии с рисунком 23 показывают, что порционное добавление борогидрида натрия каждые 15 минут в течение часа, обеспечивает более высокую эффективность удаления ароматических углеводородов, чем однократное добавление перед обработкой. Однако для эффективного действия борогидрида натрия, по-видимому, не требуется дополнительного количества воды и усиленного эмульгирования.

Определенное количество добавленной воды (20% масс.) имеет решающее значение для эмульгирования образцов отработанного масла. Это позволяет повысить эффективность удаления тяжелых металлов или ароматических соединений. Однако слишком большое количество воды, добавленное к образцу отработанного масла, осложняет отделение воды от масла и может вызвать непредвиденные проблемы при последующей переработке или при повторном использовании.

Наилучший результат в аспекте удаления ароматических углеводородов из состава отработанного моторного масла достигается при добавлении в образец борогидрида натрия (каждые 15 минут в течение 1-часовой реакции) в соответствии с рисунком 24. Фактически это позволяет получить результат, превосходящий вариант с добавлением пероксида водорода. Следовательно, для оптимальных условий работы восстановительная среда может быть лучшим выбором для процесса удаления ароматических соединений.

Результаты, которые были получены, подтверждают, что при увеличении длительности реакции достигается более высокая степень удаления ароматических веществ из состава отработанного моторного масла. Оптимальные рабочие условия для этого процесса: 20% воды в качестве эмульгатора, 1% мас. борогидрида натрия добавляются каждые 15 минут в течение 1-часового времени реакции, чтобы поддерживать реакционную среду в восстановительных условиях для лучшей эффективности удаления.

Установлено, что оптимальными рабочими условиями для удаления из состава отработанного моторного масла ароматических соединений являются: 20% воды в качестве эмульгатора, 1% масс. борогидрида натрия, добавляемый порционно каждые 15 минут в течение 1-часового времени реакции. Порционное добавление борогидрида натрия обеспечивает более высокую эффективность удаления ароматических углеводородов, чем однократное добавление перед обработкой.

Рекомендуемой средой проведения ультразвуковой очистки отработанного моторного масла является восстановительная среда. Добавление борогидрида натрия в образец отработанного масла порционно фактически дает очень похожий результат, полученный при использовании пероксида водорода, при решении задачи удаления металлов из отработанного масла; а также борогидрид натрия наиболее эффективен при удалении аренов.

Таким образом, регенерация отработанных моторных масел посредством применения ультразвука является эффективным приемом удаления нежелательных компонентов и подготовительным этапом для дальнейшей

адсорбции. Возникающая при ультразвуковой обработке акустическая кавитация провоцирует появление сонохимических эффектов в жидкостях. При кавитации возникает эмульгирование определенных компонентов, диспергирование твердофазных компонентов реакции или катализаторов, дегазация, предотвращение образования осадка или коагуляции продуктов реакции, интенсивное перемешивание и другие процессы, которые ведут к ускорению некоторых химических реакций.

## **4 Результаты адсорбционной очистки отработанного моторного масла**

Обработанное ультразвуком отработанное моторное масло после фильтрации подвергается адсорбционной очистке вермикулитовым сорбентом. Для повышения степени адсорбции, вермикулит активировали различными методами: кислотным, термическим и методом интеркаляции. Применение активированного вермикулита в качестве адсорбента рекомендуется в связи с тем, что при активации происходит растворение значительной части оксидов магния, железа, алюминия, и за этот счет содержание  $\text{SiO}_2$  в образцах увеличивается, что влечет повышение поглотительной способности.

### **4.1 Активация вермикулитового сорбента с целью улучшения адсорбционных свойств**

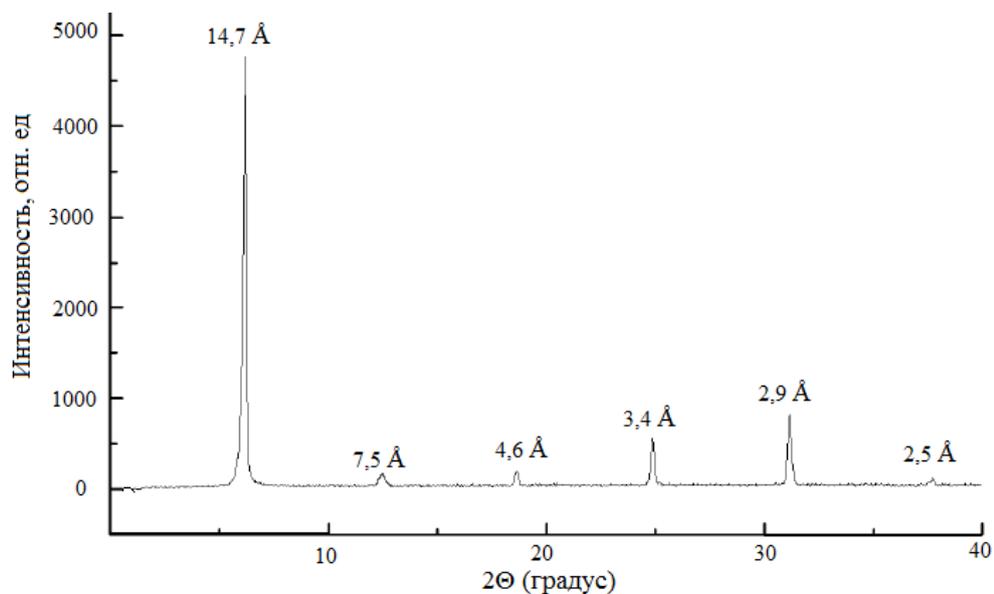
Адсорбционная очистка отработанных масел вермикулитом заключается в использовании способности данного сорбента удерживать загрязняющие вещества на наружной поверхности гранул и на внутренней поверхности пронизывающих гранулы капилляров. Выбор вермикулита в качестве сорбента определяется наличием месторождений в Туркестанской области и его относительной дешевизной, доступностью, а также хорошей способностью адсорбировать продукты окисления углеводородов – смолы, гетероорганические соединения и др.

#### **4.1.1 Результаты термической активации вермикулита**

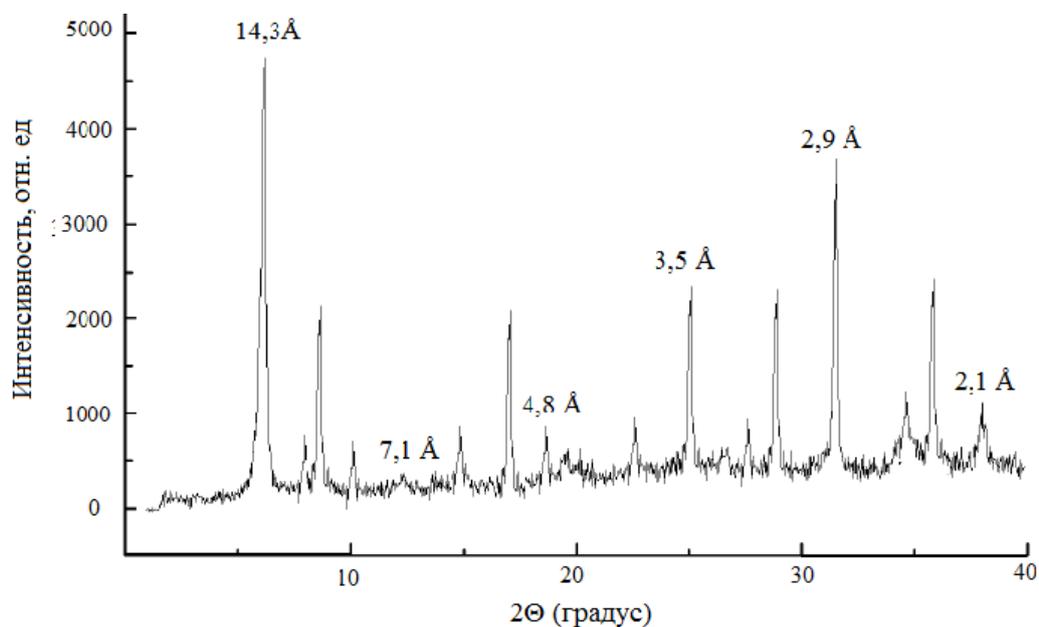
Термическая активация вермикулита выполнялась в соответствии с представленной методикой (п. 2.2.9). При термическом воздействии отмечается его расслаивание и значительное увеличение в объеме. Вермикулит максимально вспучивается при очень быстром нагревании его пластинок до высоких температур. Расслаивание вермикулита не отмечается при быстром нагревании его при  $100^\circ\text{C}$ , лишь при  $300^\circ\text{C}$  он может расслаиваться. При постепенном, медленном нагревании его пластинок резкое увеличение в объеме также не наблюдается. При вспучивании вермикулита получается легкий пористый материал. Причину его расслаивания в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, объясняют мгновенным удалением паров воды из межслоевой области [148].

В соответствии с рисунком 25 представлены данные по распределению пор невспученного (а) и вспученного (б) вермикулита месторождения Кулантау.

Вспученный вермикулит имеет пористую структуру, состоящую из мезопор и макропор. Наличие пор с эффективным диаметром менее 135 нм не было установлено. На степень вспучивания вермикулита сильно влияют размер его частиц и скорость нагревания. Так, вермикулит с размером частиц около 0,01 мм не вспучивается или вспучивается незначительно.



а



б

Рисунок 25 – Рентгенодифрактограммы природного (а) и термоактивированного (б) вермикулита

После  $250-300^{\circ}\text{C}$  в результате необратимых изменений в пористой структуре природных сорбентов, за счет спекания частиц и действия других факторов, адсорбция полярных веществ уменьшается. Таким образом, оптимальной температурой обработки природных сорбентов необходимо считать  $150-200^{\circ}\text{C}$ . В указанном интервале температур происходит удаление большей части прочно связанной влаги и освобождение высокоэнергетических

адсорбционных центров. Однако, высокотемпературный обжиг приводит к снижению адсорбционной активности поверхности сорбента.

При очень быстром введении вермикулита в нагретую до высоких температур печь происходит мгновенное энергичное парообразование, и пары, не успевая вырваться наружу, оказывают сильное давление на силикатные слои, между которыми находилась вода, вследствие чего происходит вспучивание [149].

Термическая обработка действует на природные сорбенты двояким образом: во-первых, повышение температуры обработки ведет к удалению остаточных прочно связанных молекул воды и, следовательно, к увеличению количества высокоэнергетических адсорбционных центров, а во-вторых, - к уплотнению вторичной пористой структуры минералов [156, 157].

#### 4.1.2 Результаты кислотной активации вермикулита

Наиболее распространенным методом химической активации вермикулита является обработка вспученного (термоактивированного) сорбента кислотой. Известно из литературных источников, что обработка глинистых минералов горячими кислотами приводит к резкому увеличению их каталитической и адсорбционной способности [150].

Результаты химического анализа показывают (таблица 14), что при активации происходит растворение значительной части окислов магния, железа, алюминия, и за этот счет содержание  $\text{SiO}_2$  в образцах увеличивается.

Таблица 14 – Влияние концентрации серной кислоты на химический состав вермикулита месторождения Кулантау

Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
0	45,4	0,11	8,44	5,2	25,1	0,06	4,67	0,07	9,2
15	58,8	0,11	5,4	1,7	3,7	0,06	3,24	0,06	15,4
25	72,2	0,08	2,8	1,2	3,2	0,05	2,94	0,06	13,1

Вермикулит характеризуется наибольшим относительным увеличением содержания кремнезема в результате активации – с 45,4 до 72,2%. При этом, количество  $\text{MgO}$  в активированных 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образцах по сравнению с природными уменьшается с 25,1 до 3,7-3,2%. Если учесть, что примерно 25 весовых частей активированного минерала приходится на адсорбированную и конституционную воду, то можно сделать вывод о том, что активация вермикулита приводит к получению почти чистого кремнезема.

Анализ данных показывает, что для получения сорбента с максимально развитой поверхностью, оптимальным условием активации является обработка горячей 15%-ной кислотой в течение 2 часов. Обработка вермикулита кислотой с невысокой концентрацией значительно понижает кажущуюся плотность вермикулита. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты происходит

повышение плотности и увеличение удельного внутреннего объема (таблица 15).

Таблица 15 – Зависимость плотности вермикулита и его удельного объема от концентрации  $H_2SO_4$

Образец	Концентрация кислоты, %	Удельный объем, $\text{Å}^3$	Сорбция красителя, мг/г		Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Количество воды (ТГА), %	Площадь микропор S, г/м <sup>2</sup>	Объем микропор V, см <sup>3</sup> /г
			основной	кислый				
1	0	281,0	35,4	7,21	1,602	0,178	1,27	0,017
2	15	211,5	80,3	1,4	1,251	0,849	3,52	0,029
3	25	271,5	174,0	2,1	1,298	0,506	6,34	0,042

Вероятно, в случае низкой концентрации имеет место извлечение ионов, которые находятся в межслоевом пространстве вермикулита, а в случае высокой - происходит извлечение ионов алюминия, железа, которые изоморфно замещают кремний в слоях силиката, что ведет к уплотнению силикатного слоя [156,с.78].

При одинаковых условиях активации разрушение слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой тем более значительно, чем больше октаэдрических катионов  $Fe^{3+}$  и, особенно,  $Mg^{2+}$  в их решетке. Связи Mg-O и Fe-O менее прочны, чем Al-O, и соответствующие оксиды при действии на минерал кислоты вымываются в первую очередь. Именно этим и следует объяснять полное разрушение триоктаэдрического (магнезиевого) вермикулита при активации 25%-ной  $H_2SO_4$  [166]. Таким образом, при выборе оптимальных условий кислотной активации глин необходимо, наряду с особенностями кристаллического строения, учитывать и их химический состав.

При использовании электронного растрового микроскопа была изучена морфология поверхности образцов исходного и кислотно-активированного вермикулита в соответствии с рисунком 26.

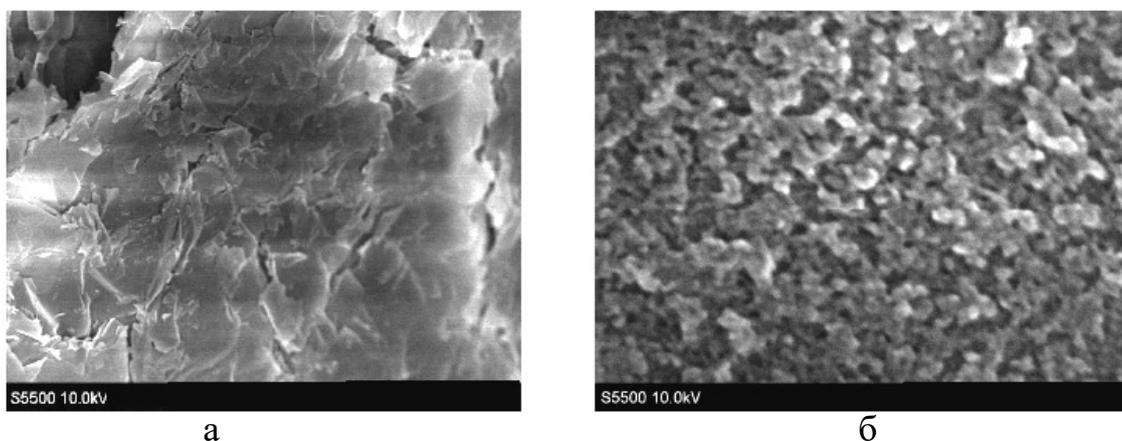


Рисунок 26 – Снимки РЭМ поверхности вермикулита до (а) и после (б) обработки образцов кислотой

Образцы исходного вермикулита в соответствии с рисунком 26а имеют кристаллическую структуру слюды, при этом большинство пор имеют размер выше 15 нм, и только незначительная их часть диаметром 5-6 нм.

Применение метода кислотной активации позволяет значительно увеличить адсорбционную емкость сорбента за счет появления каналов в структуре и повышения удельной поверхности сорбента.

Дальнейшее проведение рентгенофазных исследований позволило получить дополнительную информацию о механизме адсорбции в соответствии с рисунком 27.

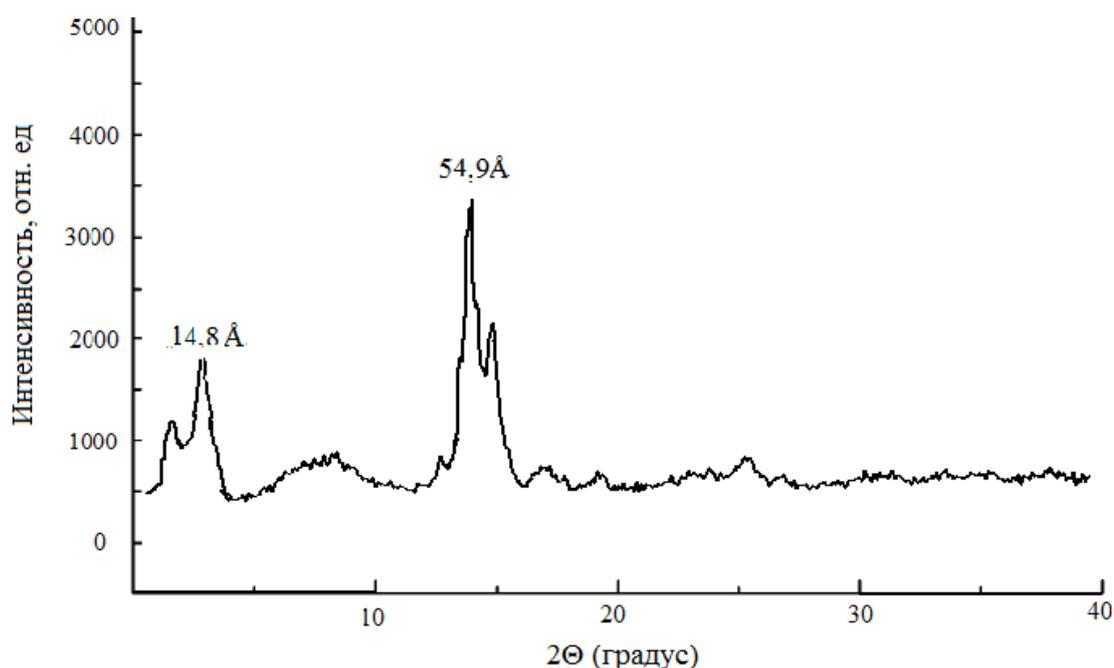


Рисунок 27 – Рентгенодиффрактограмма кислотно-активированного образца вермикулита

Диффрактограмма кислотно-активированного вермикулита и микроскопические исследования показали, что в кислотно-активированном вермикулите основная составляющая – кочубейт, имеющий формулу

$(\text{Mg, Fe, Al})_6(\text{Si, Cr})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  и являющийся продуктом изменения биотита с уменьшенным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  и повышенным содержанием  $\text{H}_2\text{O}$ , представленный чешуйками бурой слюды.

Также отмечается присутствие следующих примесей: кальцита, кристаллов хлорита и кварца. Вероятно, после кислотной активации вермикулитом теряется часть обменных катионов и он переходит в другой минерал. Полученные сведения, не противоречат данным, указанным в литературных источниках [153-155].

В соответствии с рисунком 28 приведены изотермы адсорбции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  на кислотно-активированном и природном вермикулите.

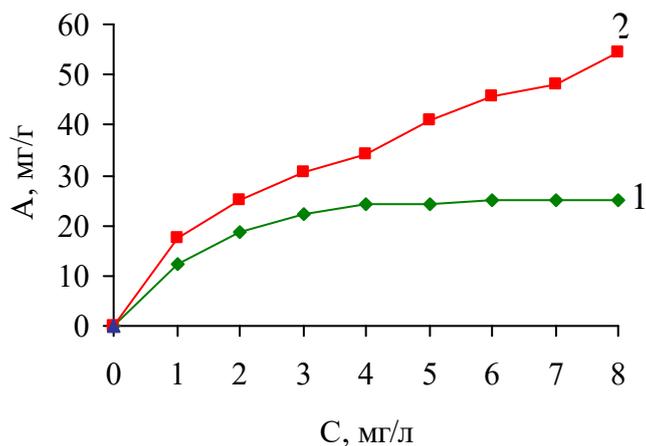


Рисунок 28 – Изотермы адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  на природном (1) и кислотном активированном (2) вермикулите

Изотерма адсорбции ионов металла на природном образце представляет собой ленгмюровскую изотерму, а изотерма активированного вермикулита располагается более высоко. Это подтверждает тот факт, что не все активные центры и поры сорбента заполнены ионами металла.

Обработка вермикулита кислотой позволяет растворить примеси и освободить поры, это ведет к увеличению удельной поверхности сорбента. В связи с этим, наибольшая величина адсорбции ионов цинка на природном вермикулите составляет 22 мг/г, а для кислотного активированного – превышает 50 мг/г.

#### 4.1.3 Результаты интеркаляции вермикулита

Одним из современных эффективных методов химического модифицирования поверхности и регулирования пористости синтетических сорбентов является интеркаляция. Процесс интеркаляции значительно зависит от физического и химического поведения минеральных поверхностей.

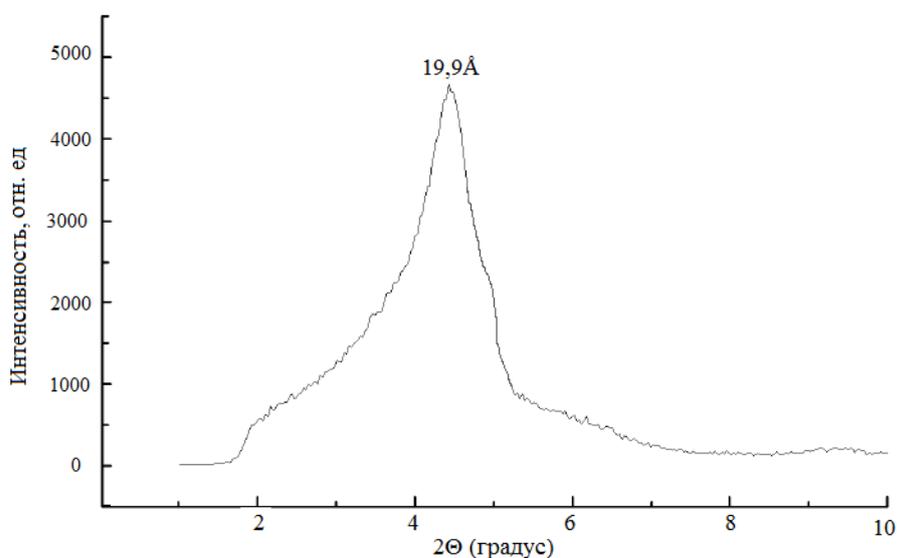
Имеются сведения об интеркаляции органических молекул в межслоевое пространство вермикулитов [158-160], в результате интеркалированный минерал приобретает свойства, полезные при применении в различных областях промышленности. Органические компоненты вводятся в межслойное пространство либо как нейтральные молекулы, либо в виде катионов. Интеркаляция вермикулита проводилась органическими молекулами – первичными алифатическими аминами.

Многие явления, такие как адсорбция катионов, десорбция и интеркаляция значительно зависят от физического и химического поведения минеральных поверхностей. Для того, чтобы понять это поведение, знание структуры минеральных поверхностей особенно важно.

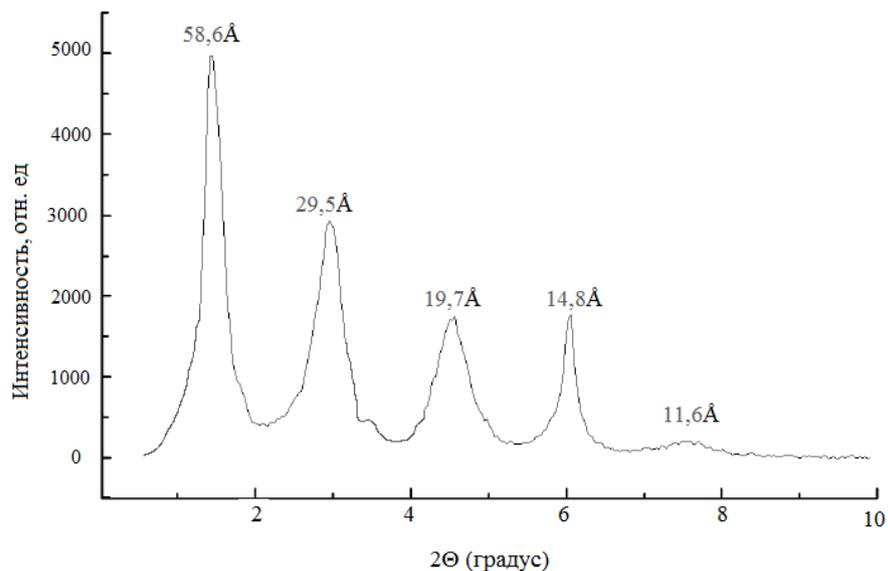
Впервые проведены исследования по модификации вспученного вермикулита Кулантауского месторождения первичными алифатическими

аминами – октадециламином ( $C_{18}H_{39}N$ ). Интеркаляция вермикулита органическими молекулами связана с расширением (вспучиванием) структуры в направлении, вертикальном к слоям. Интенсивность и скорость вспучивания зависит от длины молекул интеркалятора, их расположения в межслоевом пространстве, концентрации и времени реакции. Процесс проводился методом низкотемпературного нагрева при  $80^{\circ}C$  в течение 12, 24, 36 часов. Молярное отношение вермикулита к органическим молекулам равнялось 1:6.

В соответствии с рисунком 29 представлены рентгенодифрактограммы вермикулита после обработки октадециламином при различных показателях времени.



а



б

Рисунок 29 – Рентгенодифрактограммы вермикулита после обработки октадециламином в течение (а) – 12 часов, (б) – 24 часов, (в) – 36 часов, лист 1

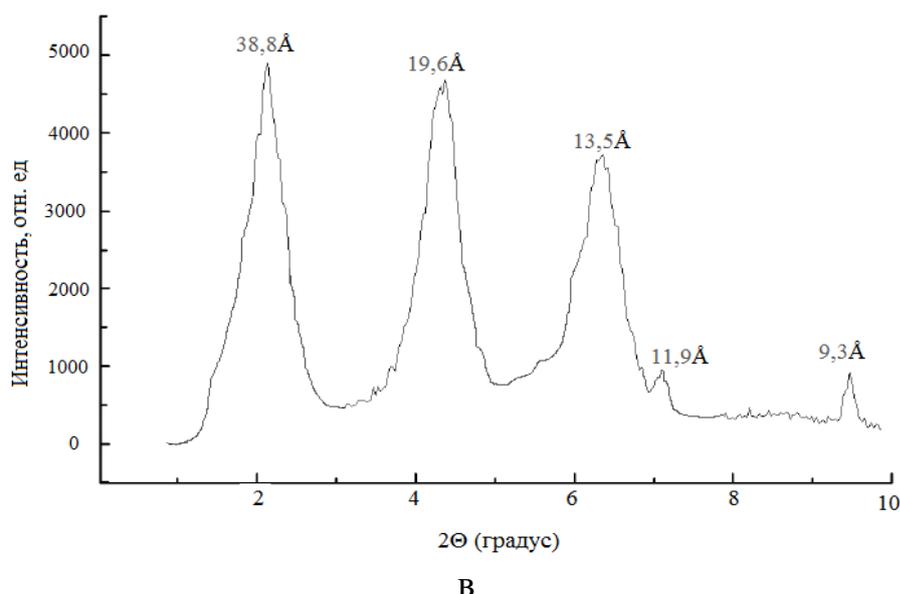


Рисунок 29, лист 2

Рентгеновская дифрактометрия всех интеркалированных образцов продемонстрировала значительные изменения по сравнению с необработанными образцами вермикулита. Поверхность вермикулита после интеркаляции наблюдалась с использованием микроскопии. При этом, были определены нанослои цепей органических молекул, образованные в процессе интеркаляции. Слой не покрывает поверхность вермикулита полностью и равномерно, а создает нерегулярную сеть цепей различной ширины. На ее форму и положение влияет распределение электрического заряда на поверхности, либо поверхностные изменения, вызванные частичной дегидратацией  $Mg^{2+}$  при температуре  $80^{\circ}C$ .

Как показано в соответствии с рисунком 29, сравнение дифрактограмм свидетельствует об изменениях в значениях межслоевых расстояний и том, что скорость модификации структуры зависит от времени контакта с амином. По данным автора [161], на степень расширения структуры влияет также длина молекулы амина – с увеличением числа углеродных атомов в цепи межслоевые расстояния увеличиваются. В таблице 16 представлены исходные показатели интеркаляции вермикулита.

Таблица 16 – Показатели интеркаляции вермикулита

№ теста	Адсорбент	Интеркалятор	Время нагревания, ч	Молярное отношение
1	Кулантауский вермикулит	$CH_3(CH_2)_{17}NH_2$	12	1:6
2		$CH_3(CH_2)_{17}NH_2$	24	1:6
3		$CH_3(CH_2)_{17}NH_2$	36	1:6

Наилучшие результаты по интеркаляции с октадециламином (ОДА) были получены при нагревании октадециламина с вермикулитом в течение 24 часов в соответствии с рисунком 29б. В соответствии с рисунком 29а – дифрактограмма интеркаляции при продолжительности процесса 12 часов, а в соответствии с рисунком 29с – 36 часов.

В соответствии с рисунком 30 приведены изотермы адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  на природном (1) и интеркалированном (2) вермикулите.

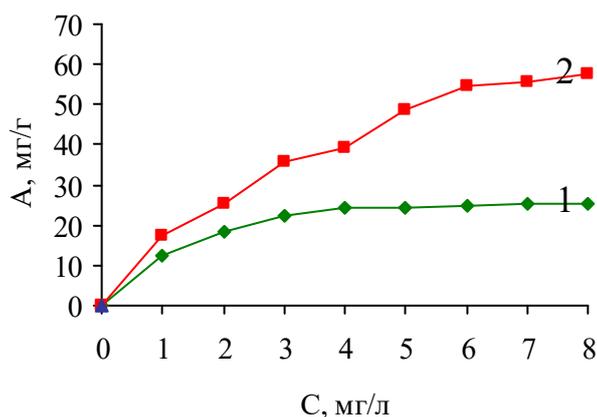


Рисунок 30 - Изотермы адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  на природном (1) и интеркалированном (2) вермикулите

Полученные данные свидетельствуют о том, что модифицирование вермикулита аминами приводит к повышению значения предельной адсорбции. Интеркалированный образец имеет высокую удельную площадь поверхности и максимальную адсорбционную ёмкость среди всех активированных сорбентов.

Октадециламин не покрывает поверхность вермикулита гомогенно в виде нанослоя, но он образует многочисленные сети каналов различной ширины. Формы и положения линий ОДА на поверхности могут влиять на различное распределение электрического заряда на поверхности вермикулита и рифление поверхности в наномасштаба. Частичная дегидратация вермикулита происходит даже при низкой температуре  $80^{\circ}C$  и сопровождается не только частичным разрушением межслоевой структуры, когда величина межслоевого расстояния понижается от  $14,35 \text{ \AA}$  до  $13,8 \text{ \AA}$ , но и необратимым рифлением поверхности.

Привитые цепочки ОДА создают не только однородные нанослои на поверхности, но также каналы с разной шириной. Предполагается, что наличие каналов с различными формами и позициями обусловлено наномасштабным рифлением поверхности и нерегулярным распределением электрического заряда на поверхности. Если поверхность вермикулита не включает множество чешуек, он может быть покрыт октадециламином гомогенно.

#### 4.1.4 Результаты ИК-спектроскопии вермикулита

В соответствии с рисунками 31,32 и 33 представлены инфракрасные спектры природного, кислотно-активированного и интеркалированного вермикулита.

На спектрах в соответствии с рисунками 31 и 32 имеются некоторые отличия между активированным и исходным вермикулитом, которые подтверждают появление аморфного кремнезёма после кислотной активации.

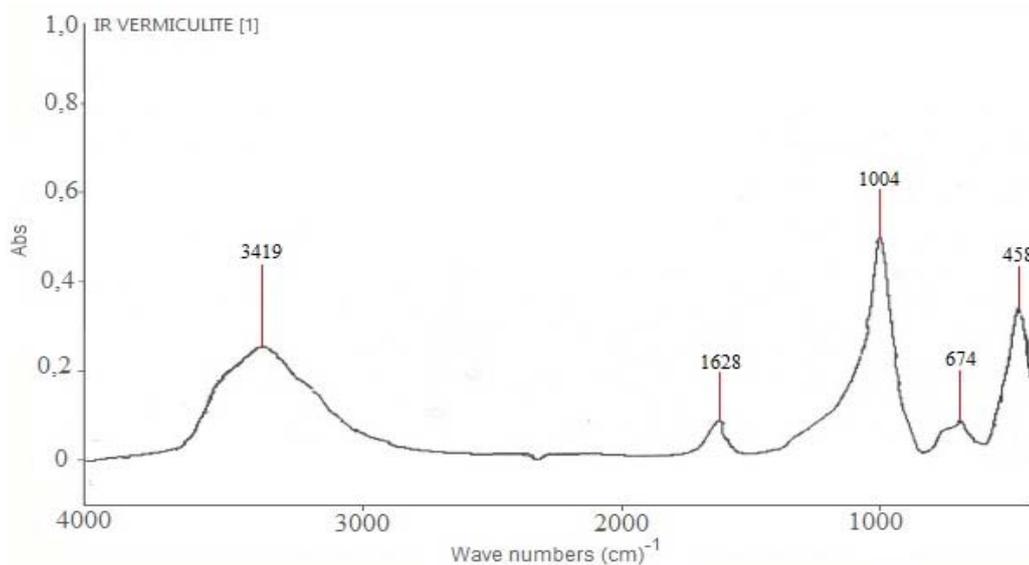
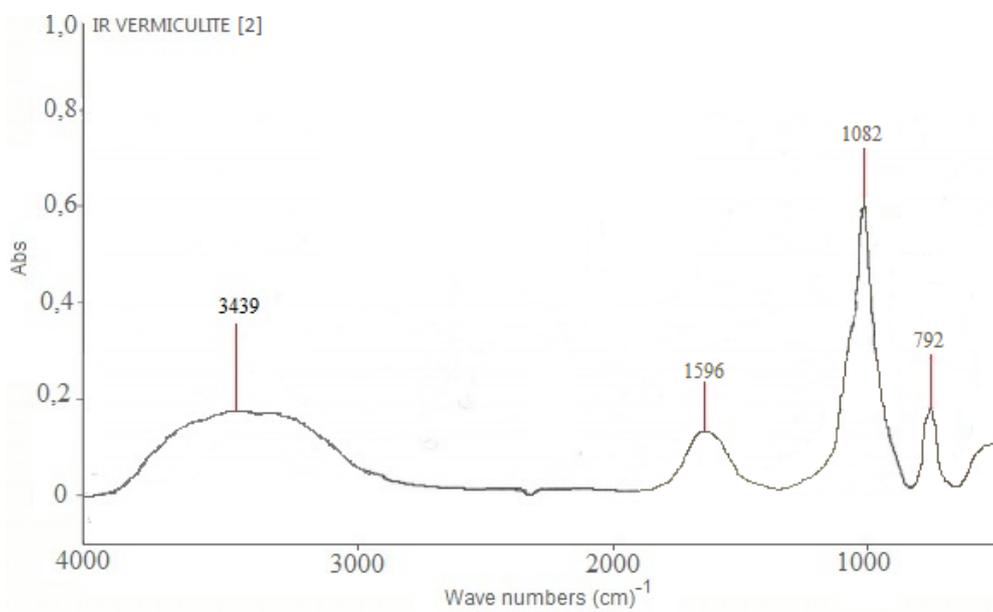


Рисунок 31 – Инфракрасный спектр природного вермикулита



б

Рисунок 32 – Инфракрасный спектр кислотно-активированного вермикулита

В ИК-спектре исходного вермикулита синглет  $1628\text{ см}^{-1}$  подтверждает предположение о том, что вещество имеет кристаллическую структуру. После кислотной обработки отмечается появление аморфной фазы, определяемое по полосе  $1596\text{ см}^{-1}$  и относящееся к валентным колебаниям силикатов Si-O.

Как видно в соответствии с рисунками 31 и 32, для исследуемых образцов вермикулита характерны незначительные изменения положения и относительной интенсивности пиков. ИК спектры исходного и кислотно-активированного вермикулита характеризуются наличием двух областей, в которых сосредоточено большинство полос поглощения.

В области  $4000\text{-}3000\text{ см}^{-1}$  располагаются полосы валентных колебаний гидроксильной группы, которая связана с октаэдрическими катионами, а также молекул воды, ассоциированных водородной связью. Вторая область  $1800\text{-}800\text{ см}^{-1}$  характеризует силикатную структуру. В виду того, что вермикулит является слоистым силикатом, при извлечении ионов из кристаллической решетки и полостей между слоями, происходит увеличение размеров пор. Как следствие, наблюдается возрастание количества кислотных центров и увеличение сорбционного объема.

В соответствии с рисунком 33 представлен инфракрасный спектр интеркалированного вермикулита.

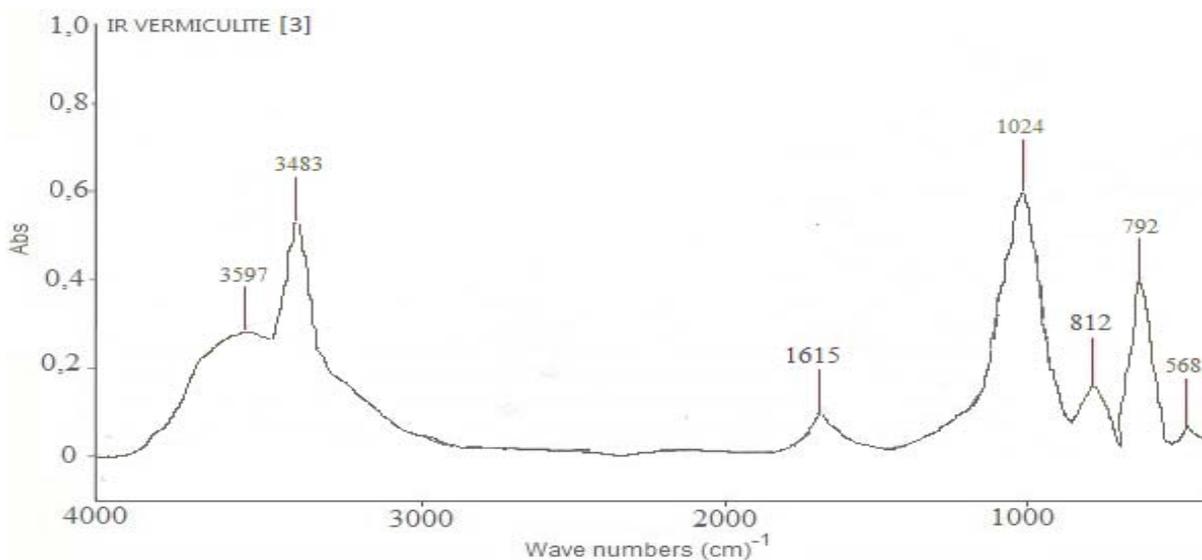


Рисунок 33 – Инфракрасный спектр интеркалированного вермикулита

Полоса в области  $1024\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям Si-O-Si связей, остаётся неизменной и в случае интеркалированного вермикулита. Тем не менее, отмечается то, что снижается интенсивность полос поглощения деформационных колебаний кремнийкислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров ( $812\text{ см}^{-1}$  и  $568\text{ см}^{-1}$ ). Подобные изменения свидетельствуют о перестройке структуры тетраэдрических и октаэдрических слоёв вермикулита, так как интеркалирование может становиться причиной

неупорядоченного смещения соседних трёхслойных пакетов вермикулита относительно друг друга и нарушения периодичности наложения слоёв по причине разрыва связей между некоторыми трёхслойными пакетами [162].

В спектре интеркалированного вермикулита отмечается присутствие резкой полосы при  $3485\text{ см}^{-1}$ . Такое поглощение характерно для первичных аминов. Полоса при  $1617\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к деформационным колебаниям группы  $\text{NH}_2$  [163]. Неплоские деформационные колебания группы  $\text{NH}_2$  дают широкую полосу средней интенсивности в области  $900\text{-}650\text{ см}^{-1}$ . Этим колебаниям соответствует в спектре полоса при  $792\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, один из атомов азота входит в группу  $\text{NH}_2$ .

## 4.2 Адсорбция ионов металлов на вермикулитовом сорбенте

### 4.2.1 Возможные механизмы сорбции ионов металлов

Процесс адсорбции ионов тяжелых металлов на вермикулите может протекать в соответствии с одним из представленных механизмов: первый из них – это катионный обмен на плоских участках, имеющий место в результате реакции ионов металлов с постоянным отрицательным зарядом (комплексами внешней среды), а второй – это образование внутрисферных комплексов через Si-O- и Al-O-группы на краях частиц глины.

Механизм адсорбции загрязняющих веществ из отработанного моторного масла, предварительно активированного ультразвуком, на вермикулитовом сорбенте достаточно сложен и включает ван-дер-ваальсовы взаимодействия между сорбируемыми веществами и развитой поверхностью вермикулита, а также кулоновские взаимодействия между заряженными, поляризованными молекулами и заряженными участками поверхности сорбента.

При ионной адсорбции металлов на полярных сорбентах минерального происхождения большое значение имеет химическая природа сорбента. На твердой поверхности будет происходить адсорбирование ионов, имеющих единую атомную группировку с этой поверхностью или изоморфную с ней.

Доказано [146], что донорно-акцепторные комплексы хелатного типа образуются, где атомы кислорода являются донорами, а ионы металлов – акцепторами.

С учетом данных РФА и ИК-спектроскопии, можно предполагать, что следующий механизм адсорбции ионов металлов на поверхности вермикулита является основным механизмом в соответствии с рисунком 33.

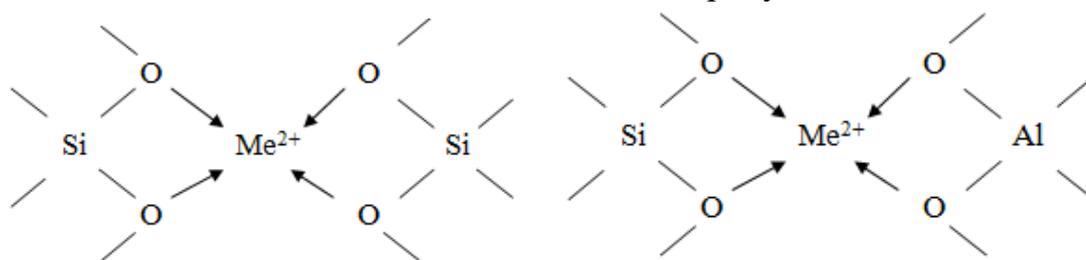
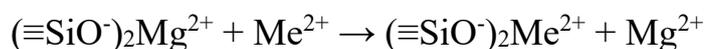
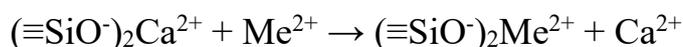
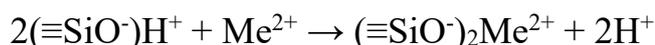
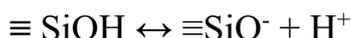


Рисунок 33 – Механизм образования донорно-акцепторных комплексов хелатного типа

Помимо вышеописанного механизма существует следующий: отрицательно заряженная поверхность вермикулита поддерживает возможность ионообменного замещения ионов  $H^+$  в  $OH$ - группах и катионов некоторых металлов в каркасе вермикулита. Двойной электрический слой возникает на поверхности вермикулита, и через него могут диффундировать катионы металлов из раствора. Данный процесс имеет место в нейтральной и слабокислой среде и составляет обычно 5-10% от адсорбции в целом. Ограничения возникают лишь из-за суммарной концентрации ионов металлов, которые могут замещаться в материале.



Насколько активно будет действовать тот или иной механизм зависит от природы и свойств сорбента.

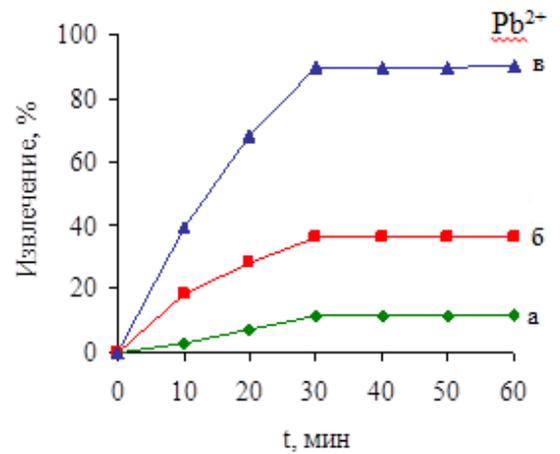
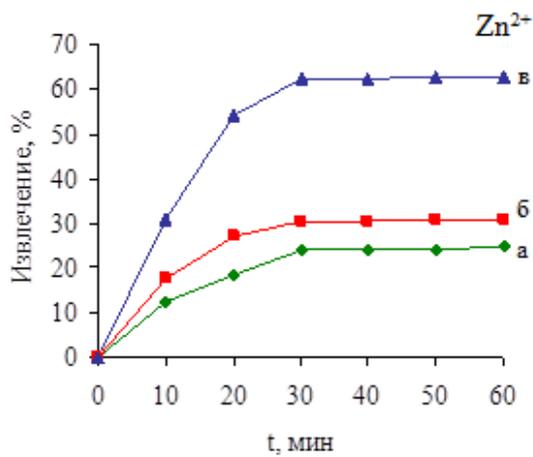
#### 4.2.2 Результаты адсорбции ионов металлов вермикулитом

После завершения ультразвуковой обработки отработанного моторного масла и последующей его фильтрации, в составе масла остаются металлы в количестве, указанном в таблице 17.

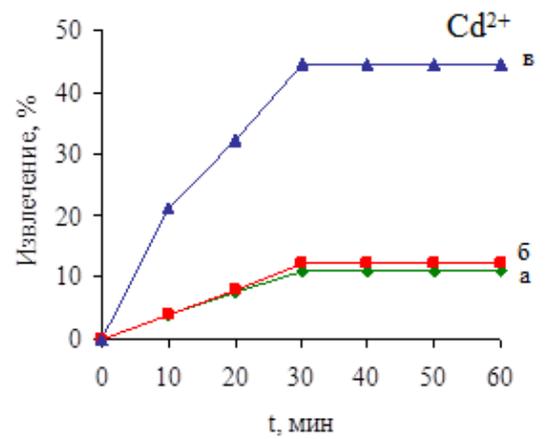
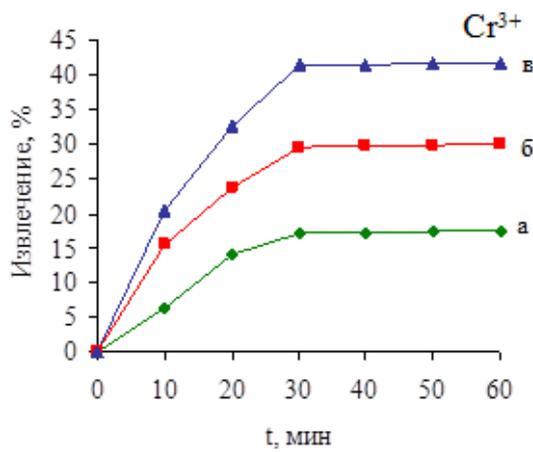
Таблица 17 – Содержание металлов в образце отработанного моторного масла, подвергнутого ультразвуковому воздействию и фильтрации

Металл	Содержание металлов в масле после обработки ультразвуком	
	%	мг/кг
Zn	56	225,65
Pb	44	9,31
Cr	27	4,93
Cd	18	0,09
Ba	63	8,75

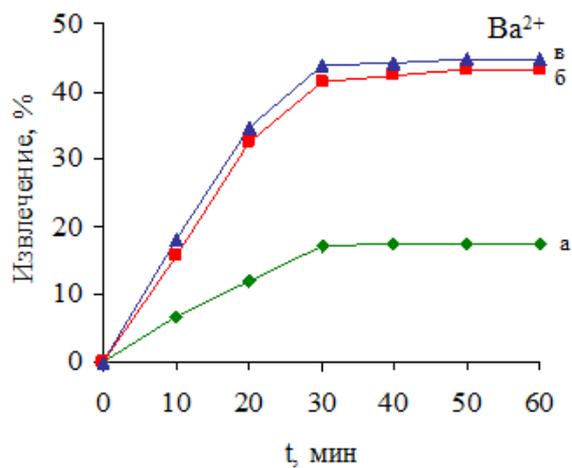
В соответствии с рисунком 34 приведены данные по величине адсорбции ионов металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ .



а б



в г



д

Рисунок 34 – Кинетика адсорбции ионов Zn<sup>2+</sup>(а), Pb<sup>2+</sup>(б), Cr<sup>3+</sup>(в), Cd<sup>2+</sup>(г), Ba<sup>2+</sup>(д) при использовании кислотно-активированного (а), термически-активированного (б) и интеркалированного (в) вермикулита

Согласно данным, представленным в соответствии с рисунком 34, увеличение времени контакта адсорбента и активированного ультразвуком моторного масла до 30 минут ведет к возрастанию количества адсорбированных ионов.

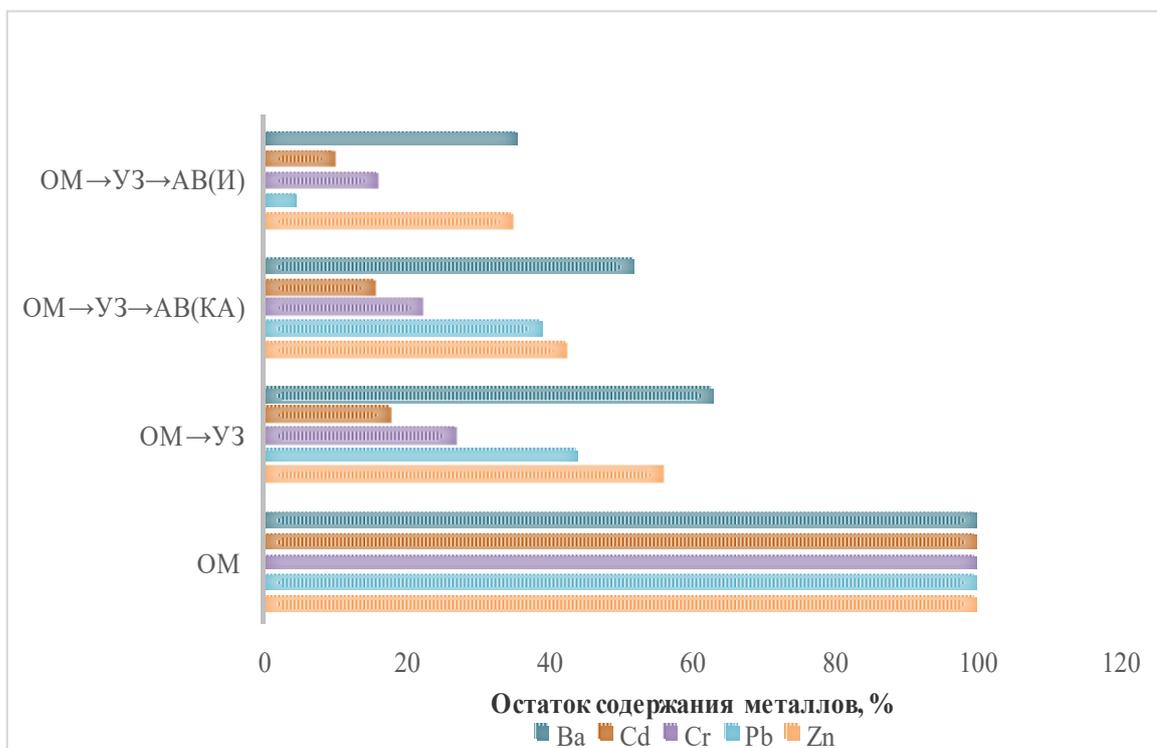
При дальнейшем контакте не происходит значительных изменений в сорбции ионов металлов. В связи с этим, оптимальным было определено время контакта вермикулита и образцов отработанного моторного масла равное 30 мин. Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением времени контакта системы с адсорбентом происходит снижение устойчивости пограничного слоя к массопереносу и повышение кинетической энергии ионов металлов [147]. Это указывает на то, что с течением времени более высокая доля ионов металлов мигрирует из объемного раствора через пограничный слой адсорбента на активные участки адсорбента с последующей адсорбцией. Усиленная сорбция иона металла с увеличением времени может быть связана с уменьшением устойчивости пограничного слоя к массопереносу в объемном растворе и ростом кинетической энергии иона гидратированного металла [166].

Согласно имеющимся сведениям об адсорбции, она, как правило, включает два этапа: начальный, при котором происходит быстрая сорбция, и второй, более длительный, при котором устанавливается равновесное поглощение. На первом этапе происходит диффузия ионов в растворе к поверхности адсорбента и их адсорбция на этой поверхности. Второй этап характеризуется диффузией ионов в порах сорбента к его активным центрам. Изменение содержания металлов в составе системы имеет зависимость от природы и концентрации активных центров, взаимодействующих с ионами металлов.

Экспериментальные данные по адсорбционной способности вермикулита, полученного различными методами активации, к очистке отработанного моторного масла от примесей металлов представлены в таблице 18 и в соответствии с рисунком 35.

Таблица 18 – Результаты адсорбционной очистки обработанного ультразвуком моторного масла

Металлы в отработанном моторном масле	Содержание металлов в адсорбтиве, мг/кг	Содержание металлов в адсорбате, мг/кг	
		вермикулит кислотной активации	интеркалированный вермикулит
Цинк (Zn)	225,65	171,17	140,99
Свинец (Pb)	9,31	8,24	0,98
Хром (Cr)	4,93	4,09	2,89
Кадмий (Cd)	0,09	0,08	0,05
Барий (Ba)	8,75	7,24	4,91



OM – отработанное масло; УЗ – ультразвуковая обработка; АВ – адсорбция вермикулитом; КА – кислотная активация; И- интеркаляция

Рисунок 35 – Содержание металлов в составе масла после регенерации

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее эффективным является использование в качестве адсорбента интеркалированного вермикулита, обладающего повышенными значениями предельной адсорбции в виду его модифицирования аминами. Интеркалированный вермикулит, обладая высокой удельной площадью поверхности и наивысшей среди представленных образцов сорбентов адсорбционной емкостью, задерживает при прохождении отработанного масла дополнительно 21% цинка ( $Zn^{2+}$ ), 39% свинца ( $Pb^{2+}$ ), 11% хрома ( $Cr^{3+}$ ), 8% кадмия ( $Cd^{2+}$ ), 27% бария ( $Ba^{2+}$ ).

Однако, необходимо отметить, что вермикулит кислотной активации проявил адсорбционные свойства сравнимые со свойствами вермикулита интеркалированного, и его применение позволило уменьшить содержание металлов на следующее количество: 14% цинка ( $Zn^{2+}$ ), 5% свинца ( $Pb^{2+}$ ), 11% хрома ( $Cr^{3+}$ ), 2% кадмия ( $Cd^{2+}$ ), 28% бария ( $Ba^{2+}$ ) в соответствии с рисунком 40.

В соответствии с рисунком 36 приводится масс-спектр металлов, содержащихся в составе регенерированного моторного масла. В соответствии с рисунком 36 видно, что не только пики металлов, принимаемых целевыми при выполнении данной работы, но и пики Mg, Al, Cu значительно понизились после регенерации. Однако, содержание в моторных маслах данных металлов не имеет столь жестких ограничений, поскольку они не являются металлами износа и присутствуют в значительных количествах в составе присадок различного целевого использования.

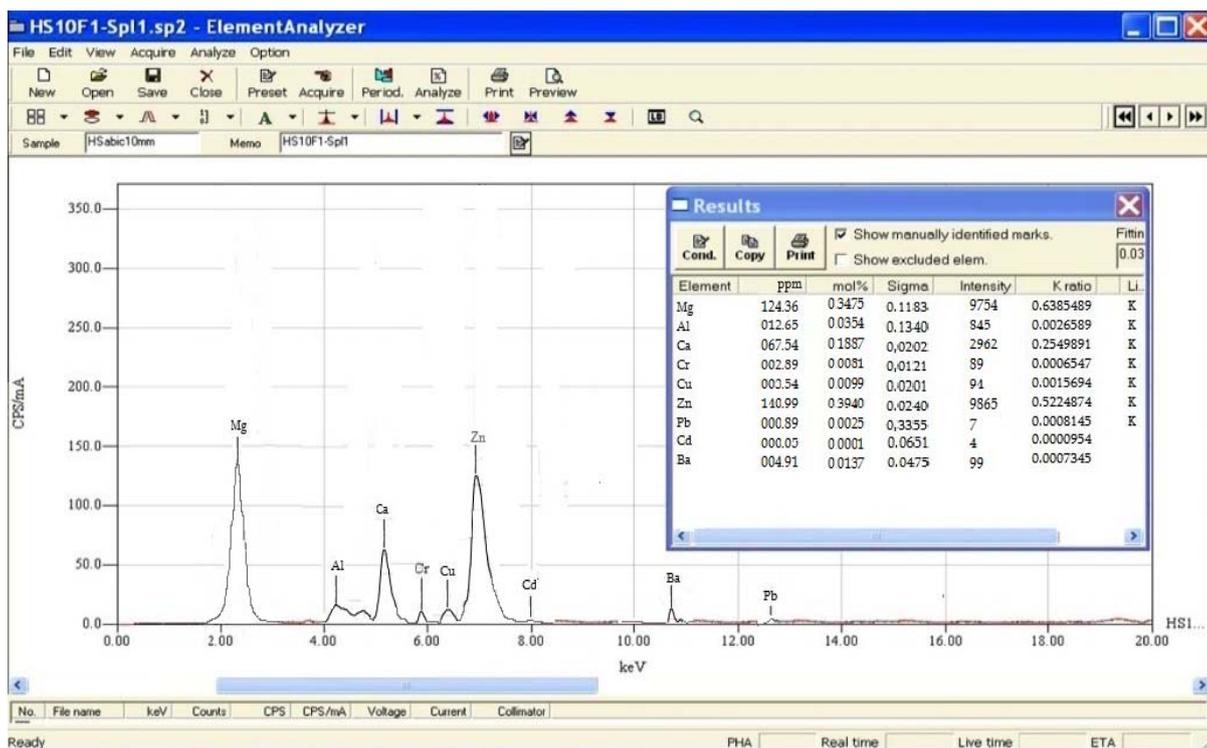


Рисунок 36 - Масс-спектр регенерированного моторного масла

Таким образом, в результате применения двух стадий очистки отработанного моторного масла – ультразвуковой и адсорбционной (с промежуточной фильтрацией) – удалось получить образец регенерированного масла, содержащего на 65,02% меньше цинка, на 95,38% - свинца, на 84,17% - хрома, на 90,02% - кадмия, на 64,65% - бария, по сравнению с отработанным маслом. В сравнении с показателями свежего масла, относящегося к аналогичной марке, отмечается, что регенерированное масло содержит металлы, в большинстве, не превышающие показатели масла, не бывшего в эксплуатации.

Оптимальными приняты следующие условия: ультразвуковое воздействие в течение 60 мин, катализатор борогидрид натрия, добавляемый порционно каждые 15 мин, введение в систему аргона; адсорбция на вермикулитом сорбенте в течение 30 минут при предварительной интеркаляции сорбента октадециламином.

### 4.3 Адсорбция ароматических углеводородов на вермикулитовом сорбенте

Согласно литературным данным [164,165], вермикулит обладает хорошей адсорбционной способностью при поглощении ароматических соединений. Оптимальными условиями эксперимента при этом является соотношение твердой и жидкой фазы 1:5.

Данные по адсорбционной способности вспученного, кислотнo-активированного и интеркалированного вермикулита по отношению к ароматическим соединениям представлены в таблице 19. Отработанное моторное масло, прошедшее предварительно ультразвуковую очистку, является адсорбтивом. Время контакта масла и адсорбента было определено равное 30 мин (установлено как оптимальное при удалении металлов из состава масла).

Таблица 19 – Данные по адсорбционной способности вермикулита

Компонент адсорбтива	Содержание компонента после ультразвуковой обработки, мг/кг	Содержание компонента после адсорбции, мг/кг	
		кислотно-активированный вермикулит	интеркалированный вермикулит
Ксилол	64,24	0	0
Этилбензол	3,30	0,308	0,289
Толуол	0	0	0

В результате адсорбционной очистки содержание ароматических углеводородов в масле удалось значительно понизить. Если после ультразвуковой обработки содержание аренов в масле составляло: 11% от первоначального – для ксилола, 28% - для этилбензола и толуол отсутствовал, то после адсорбционной очистки вермикулитом, содержание этилбензола сократилось до 2,6%, а ксилол исчез из проб полностью в соответствии с рисунком 37.

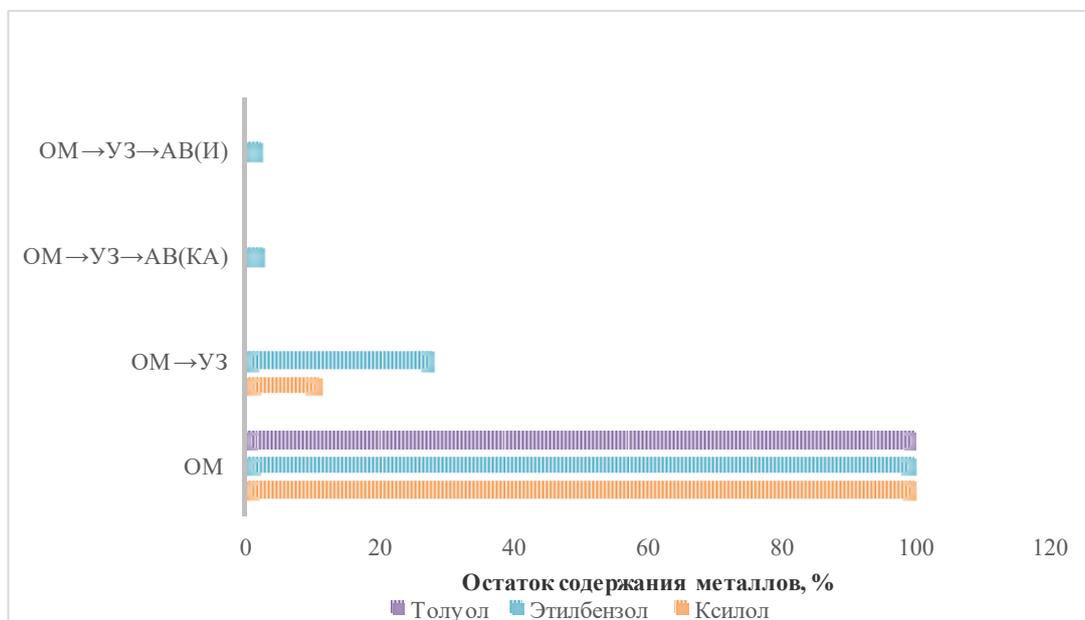


Рисунок 37 – Содержание ароматических углеводородов в составе масла после регенерации

Применение интеркалированного вермикулита показало эффективность в удалении аренов, незначительно превышающую применение кислотно-активированного вермикулита. Однако, в серии опытов, посвященных определению величины адсорбции металлов в зависимости от метода активации вермикулита, было установлено, что интеркалированный вермикулит обладает лучшими адсорбционными свойствами по сравнению с кислотно-активированным. Поэтому, оптимальным принимаем использование интеркалированного вермикулита.

В соответствии с рисунком 38 представлены хромато-масс спектрограммы ароматических соединений, содержащихся в отработанном (а) и регенерированном (б) моторном масле. На спектрограммах отмечаются заметные изменения в спектрах поглощения ароматических соединений. В составе отработанного моторного масла обнаружено 4 ароматических соединения (ксилол присутствует в пара-, мета-, орто- положениях), после регенерации на спектрах остается полоса, соответствующая только этилбензолу.

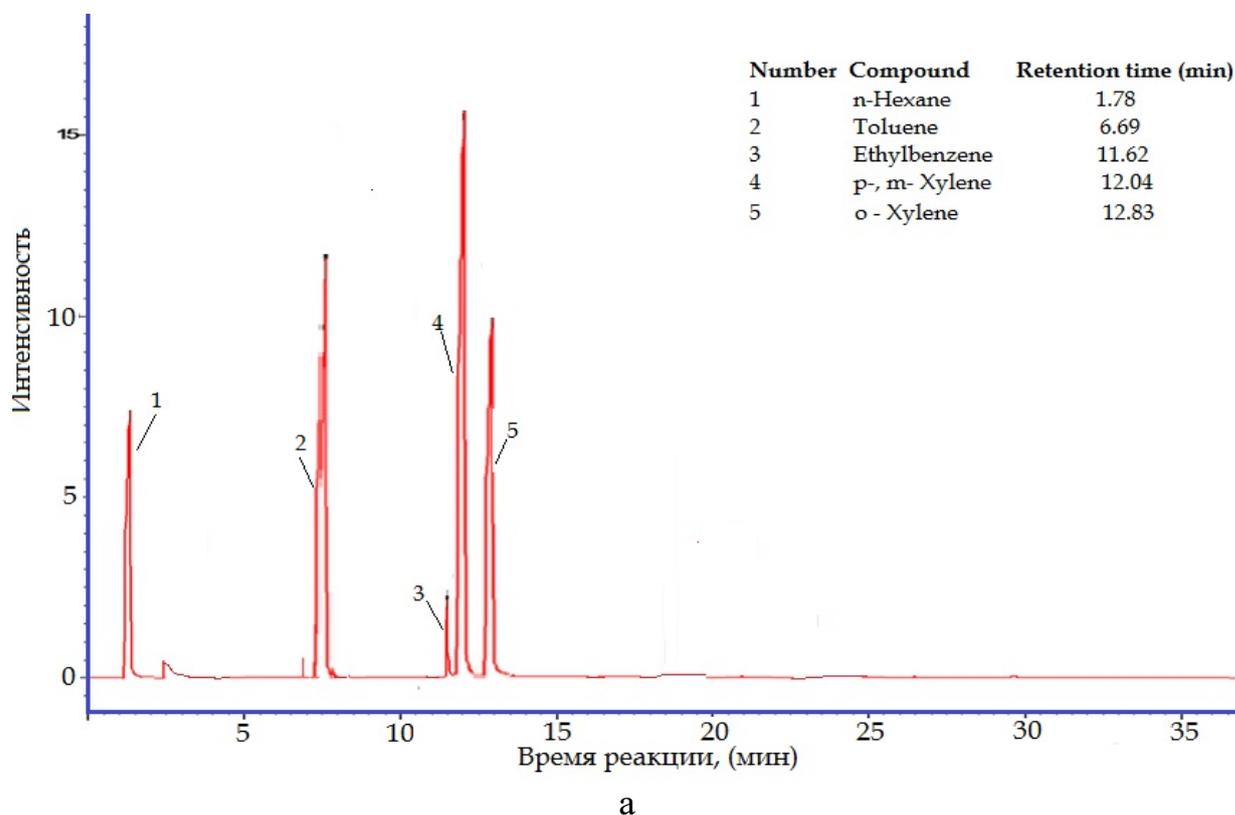


Рисунок 38 – Хромато-масс спектрограмма ароматических соединений, содержащихся в отработанном (а) и регенерированном (б) моторном масле, лист 1

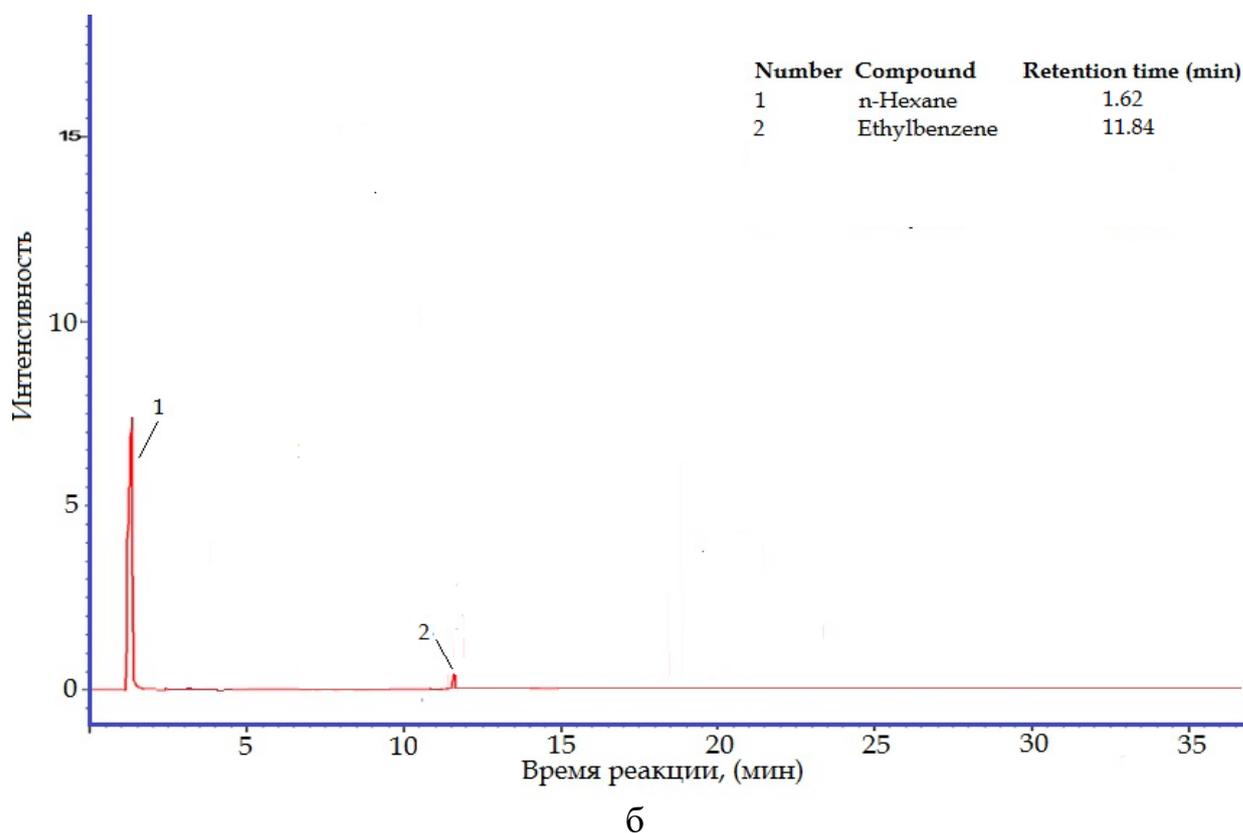


Рисунок 38, лист 2

Благодаря возможности аппарата ГХ-МС выбора нормально-фазового варианта функционирования, позволяющего по количеству бензольных колец в молекуле разделять ароматические углеводороды по хроматографическим зонам, удалось получить полное разделение хроматографических пиков. При сопоставлении хроматограммы модельной смеси и образцов масел, можно подтвердить соответствие пиков определенной углеводородной группе. Бензол, отсутствующий в исследуемых образцах, обычно дает полосы поглощения, увеличивающиеся по интенсивности по мере перехода к более коротким волнам. Алкильные заместители смещают максимумы в сторону длинных волн, но не меняют в заметной степени интенсивности поглощения.

Таким образом, оптимальными по отношению к ароматическим углеводородам являются следующие условия: ультразвуковое воздействие в течение 60 мин, катализатор борогидрид натрия, добавляемый порционно каждые 15 мин, введение в систему аргона; адсорбция на вермикулитом сорбенте в течение 30 минут при предварительной интеркаляции сорбента октадециламином либо кислотной обработке.

#### 4.4 Анализ физико-химических свойств регенерированного моторного масла

Экспериментальные данные по адсорбционной способности вермикулита, полученного различными методами активации, к очистке отработанного моторного масла от примесей металлов представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Изменение физико-химических свойств отработанных моторных масел в процессе регенерации

Показатели	Отработанные моторные масла		Регенерированные моторные масла		Неиспользованные моторные масла	
	№1	№2	№1	№2	№1	№2
Вязкость, мм <sup>2</sup> /с						
- при 40°С	60,59	59,74	69,51	67,27	92,21	90,7
- при 100°С	9,52	9,57	12,42	10,98	13,99	14,6
Содержание механических примесей, %, не более	0,087	0,072	0,016	0,023	-	-
Содержание воды, %, не более	0,05	3,45	-	-	-	-
Температура вспышки, °С, не менее	190	205	205	217	200	208
Температура застывания, °С, не более	-23	-22	-29	-30	-40	-40
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , не более	880	882	875	877	861,4	863
Содержание (мг/кг):						
- серы;	0,3238	0,3442	0,2432	0,2156	0,2312	0,2096
- этилбензола;	11,8	20,3	0,289	0,345	-	-
- толуола;	136	324	-	-	-	-
- ксилола;	584	635	-	-	-	-
- полиароматические углеводороды	-	-	-	-	-	-
Содержание (мг/кг):						
- свинец (Pb);	21,16	10,69	0,98	0,89	0,16	0,18
- цинк (Zn);	402,96	387,56	140,99	138,25	139,04	138,18
- алюминий (Al);	57,94	41,36	12,65	11,03	12,70	10,96
- кальций (Ca);	171,94	203,12	67,54	63,41	65,88	61,54
- магний (Mg);	436,12	440,96	124,36	122,15	164,41	120,18
- медь (Cu);	37,85	32,48	3,54	3,03	1,04	1,48
- хром (Cr);	18,26	7,95	2,89	2,18	2,09	3,31
- кадмий (Cd);	0,51	0,12	0,05	-	-	-
- барий (Ba)	13,89	3,45	4,91	1,03	0,94	0,87

Согласно ГОСТ 10541 «Масла моторные универсальные и для автомобильных карбюраторных двигателей» к моторным маслам предъявляются определенные требования в части физико-химических требований, однако, не нормируется содержание металлов износа и содержание ароматических углеводородов. Поэтому, за целевое принимаем показатели

состава свежего моторного масла аналогичной марки, не бывшего в эксплуатации. Сравнительный анализ физико-химических показателей регенерированного масла и показателей ГОСТ для моторных масел представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Сравнительная характеристика физико-химических показателей регенерированного масла и показателей ГОСТ

Параметры	Метод, нормативный документ	Норма	Факт
Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33-2000	-	69,51
Кинематическая вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33-2000	9,3-12,5	12,42
Механические примеси, %	ГОСТ 6370-83	<0,2	0,016
Содержание воды, %	ASTM E 2412-10	следы	следы
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	ГОСТ 6356-75	215	205
Температура застывания, °C	ГОСТ 20287-91	-40	-30
Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup> , не более	ГОСТ 3900	0,890	0,875

Данные испытаний показывают, что регенерированное моторное масло по показателям преимущественно соответствует требованиям стандартов. Показатели температуры вспышки и температуры застывания незначительно отклоняются от рекомендуемых. Содержание металлов в составе регенерированного масла сравнимо по их содержанию в свежем моторном масле. Сопоставив числовые значения физико-химических характеристик регенерированного моторного масла с ГОСТ и показателями свежего моторного масла, можно сделать вывод об эффективности предлагаемой технологии регенерации отработанного моторного масла в виду того, что масло может быть повторно использовано в технике при добавлении необходимого пакета присадок.

#### **4.5 Аппаратное оформление процесса адсорбционной очистки отработанного моторного масла**

Адсорбционную очистку отработанного моторного масла предлагается выполнять при использовании комбинированного фильтра-адсорбера. Его применение позволяет повысить эффективность очистки отработанных моторных масел. Фильтр-адсорбер отличается универсальностью применения при очистке различных сортов масла.

Фильтр-адсорбер включает фильтрующий слой активированного вермикулита, фильтрующий слой из фторопласта, маслораспределительное устройство, задвижки, подвод масла на очистку, удаление избытка углеводородного слоя, выход очищенного масла, штуцер для выгрузки и загрузки фильтра, поддерживающий слой, разделительную сетку между слоями вермикулита и фторопласта.

Исходя из дисперсного состава адсорбента (активированного вермикулита) и фильтрующей загрузки, была выбрана принципиальная конструкция адсорбционных установок с неподвижной загрузкой, через которую масло фильтруется нисходящим потоком со скоростью до 15 м/ч.

В соответствии с рисунком 39 представлена схема комбинированного фильтра – адсорбера.

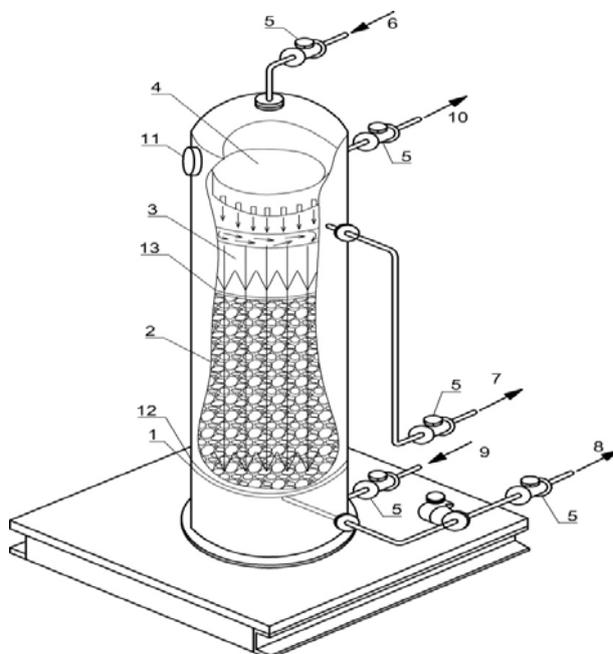


Рисунок 39 - Схема комбинированного фильтра – адсорбера

Комбинированный фильтр-адсорбер для очистки отработанных моторных масел включает: 1 - корпус, 2 - фильтрующий слой из вермикулита и 3 – фильтрующий слой из фторопласта, 4 - маслораспределительное устройство, 5 - задвижки, 6 - подача масла на очистку, 7 - удаление избытка углеводородного слоя, 8 - выход очищенного масла, 9 - подвод промывного раствора, 10 - спуск промывного раствора, 11 - штуцер для выгрузки и загрузки фильтра, 12 - поддерживающий слой, 13 - разделительная сетка между слоями вермикулита и фторопласта.

Фильтрующий слой из вермикулита 2 и фильтрующий слой из фторопласта 3 расположены в цилиндрической части корпуса 1 соосно ему на одинаковом расстоянии друг от друга и содержат металлические сетки грубой и тонкой очистки масла на которых помещены адсорбенты. Подача масла 6 осуществляется через входной патрубок, проходя через маслораспределительное устройство 4 и регулируется задвижками 5. При пропускании через фильтрующий слой происходит улавливание металлической пыли, образующейся в процессе износа цилиндро-поршневой группы, и ароматических и полиароматических углеводородов, которые характеризуются высокой канцерогенностью. Отвод 7 применяется для

удаления избытка углеводородного слоя с абсорбентов при высокой степени загрязнения сырья. Очищенное масло выводится из системы с помощью отвода 8. Подвод 9 служит для подачи промывного раствора с целью промежуточной регенерации адсорбента, а спуск 10 – для его удаления. Штуцер 11 используется для периодической загрузки и выгрузки фильтра. Поддерживающий слой 12 фиксирует нижний слой адсорбента. Адсорбционный процесс проводят в неподвижном слое адсорбента. В предлагаемой схеме используется два параллельных слоя адсорбента с тем расчетом, что, пока один из них находится в работе, другой может быть подвергнут регенерации. Разделительная сетка 13 предотвращает смешивание двух различных типов адсорбентов – вермикулита и фторопласта. Такое конструктивное исполнение фильтра позволит повысить качество очистки отработанных моторных масел.

Выбор вермикулита в качестве абсорбента обусловлен его высокой эффективностью в фазе активации, большим объемом пор и селективностью. В зависимости от исходного состояния масла, активные центры вермикулитового сорбента оказывают влияние на нормализацию щелочности, а также нейтрализацию кислотности.

Комбинированный фильтр-адсорбер обеспечивает доочистку отработанного моторного масла от нежелательных углеводородных асфальто-смолистых примесей, фильтрацию остаточного содержания механических примесей и частичную нейтрализацию среды. Автором диссертационной работы, в соавторстве с другими членами исследовательской группы, получен патент на полезную модель данного фильтра-адсорбера [187].

#### **4.6 Регенерация отработанного сорбента**

Отработанный сорбент содержит опасные тяжелые металлы. Для того, чтобы определить возможность регенерации вермикулита, необходимо установить его способность к выщелачиванию катионов в нейтральной и кислой среде.

Процесс выщелачивания был проведен согласно методике, приведенной в стандарте ISO 15202-2:2001. В соответствии с ним, выщелачивание ведется при использовании экстрагентов, в качестве которых использовались дистиллированная вода и ацетатно-аммонийный буферный раствор ( $pH = 4,8$ ). Вытяжка осуществлялась при интенсивном перемешивании в течение 1 часа вермикулита с экстрагентами в соотношении 1:10 и последующим отстаиванием в течение 24 часов. Полученную суспензию подвергли фильтрованию, а водную вытяжку изучали на предмет содержания металлов. Результаты определения содержания некоторых металлов, которые перешли из отработанного сорбента в вытяжки представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Концентрация катионов металлов в водной и кислой вытяжках

Сорбент	Металл	Концентрация металлов, мг/кг	
		водная вытяжка	кислотная вытяжка (pH=4,8)
Вермикулит	Zn <sup>2+</sup>	2,078±0,087	19,322±0,055
	Pb <sup>2+</sup>	12,750±0,500	390,400±0,400

В виду устойчивости сорбентов к выщелачиванию катионов в водной и слабокислой средах, можно свидетельствовать об их экологической безопасности и рекомендовать к повторному применению, либо использованию для других целей.

Химическая регенерация сорбента, как правило, проводится органическими либо неорганическими соединениями при температуре 100-110°C. В результате получают сорбат, в некоторых случаях, без изменений, а в некоторых – десорбируются продукты его взаимодействия с регенерирующим агентом [168].

Ниже приведены сведения (таблица 23) о сорбционных свойствах регенерированного соляной кислотой (5%) вермикулита при температуре 25°C (время контакта – 24 часа) и при температуре 80°C (время контакта – 1 час). При этом, соотношение Т : Ж = 1 : 5.

Таблица 23 – Степень извлечения катионов некоторых металлов при регенерации

Концентрация HCl при регенерации, %	Температура, °C	Степень извлечения металлов, %	
		Zn	Pb
5	25	94,5	96,2
	80	95,0	96,9

Результаты исследования кислотной регенерации вермикулита показали, что поглощающая способность сорбента при повторном применении снижается незначительно. Отмечается возможность использования сорбента повторно, после регенерационных мероприятий, до трех раз.

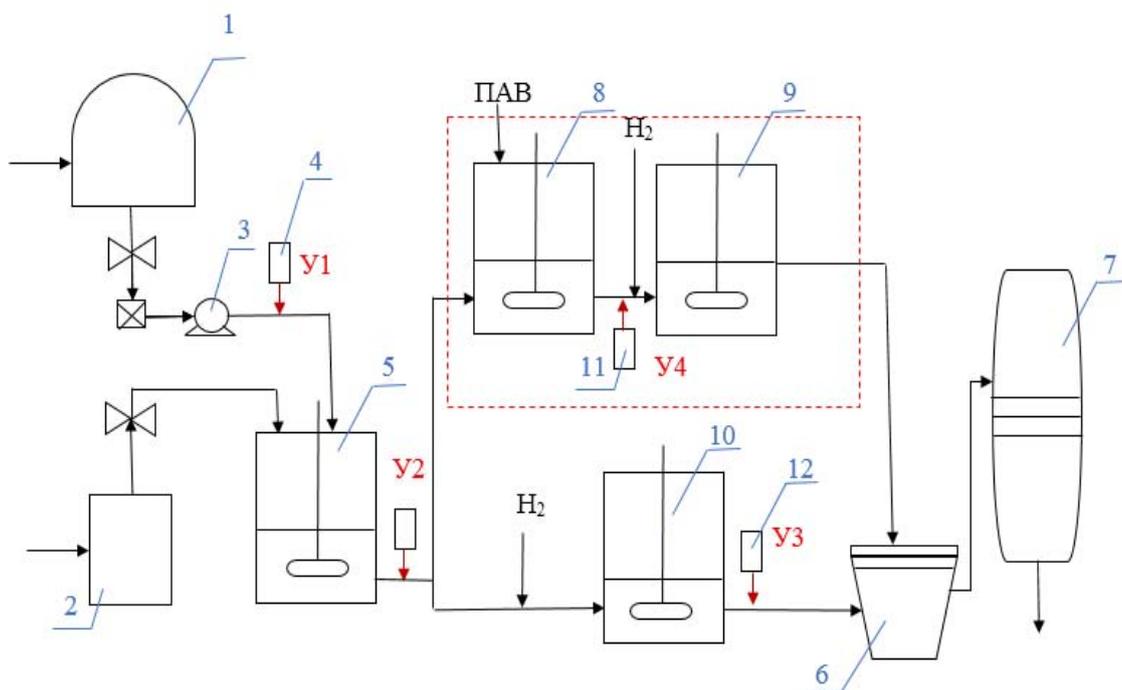
## 5 Технология комплексной очистки отработанного моторного масла

### 5.1 Технологическая схема комплексной регенерации отработанных моторных масел

Полученные результаты по установлению влияния ультразвука и адсорбции на содержание нежелательных компонентов отработанных моторных масел были использованы для разработки экологически приемлемой технологии регенерации таких масел.

Предлагаемая технологическая схема регенерации отработанных моторных масел включает предварительную очистку от механических примесей, а также ультразвуковую обработку с целью приведения в активное состояние асфальто-смолистых и металлосодержащих соединений с последующей очисткой вермикулитовым сорбентом.

Технический результат, достигаемый при применении комплексной технологии регенерации отработанных моторных масел, заключается в возможности восстановления качества отработанного моторного масла, а также в решении экологической проблемы его утилизации. Технологическая схема очистки отработанного моторного масла представлена в соответствии с рисунком 40.



- 1 – емкость для отработанного моторного масла, 2 – емкость для воды,  
3 – насос, 4,11,12 – ультразвуковой модуль, 5,8,9,10 – блендер,  
6 – центробежный очиститель, 7 – фильтр-адсорбер

Рисунок 40 – Схема установки комплексной очистки отработанного моторного масла

Поставленная задача решается тем, что в способе очистки отработанных моторных масел, включающем стадии предварительной обработки и адсорбционной очистки, масло подвергают ультразвуковому воздействию с адсорбционной очисткой активированным вермикулитовым сорбентом. Установлено, что указанные виды воздействий позволяют значительно снизить содержание металлов и полиароматических углеводородов.

Отработанное моторное масло поступает в емкость 1, где поддерживается оптимальная температура в пределах 25-65°C. Масло, пройдя фильтр предварительной очистки, где оседают относительно крупные частицы, содержащиеся в масле. Далее, насос 3 осуществляет перекачку масла в блендер 5, проходя при этом ультразвуковой модуль.

В блендере эмульсии «масло-вода». В случае состояния недостаточного эмульгирования, смесь направляется в блендеры 8 и 9, при этом насыщаясь кислородом. В случае, когда дополнительное эмульгирование ПАВ не требуется смесь направляется сразу в блендер 10. Между этапами интенсивного перемешивания предусмотрено многократное ультразвуковое воздействие, обозначенное на схеме  $У_1$ ,  $У_2$ ,  $У_3$  и т.д. Общее время воздействия ультразвука может варьироваться от 30-90 мин в зависимости от состава смеси.

Ультразвуковая обработка проводится при погружении излучателя в обрабатываемый образец отработанного моторного масла. В суммированных колебаниях, излучаемых звукопроницаемой оболочкой, присутствуют гармоники с частотами от десяти кГц до мГц.

Далее активированное масло поступает в центробежную центрифугу 6 для очистки от воды и механических примесей. За счет вращения конических тарелок барабана, возникающая центробежная сила отделяет воду, а взвешенные частицы отбрасывает. Полуочищенное масло поступает в секцию адсорбционной очистки. Далее очищенное масло выводится из установки. Температуру в заданном режиме полученной жидкой смеси поддерживает нагревательный элемент.

Способ регенерации отработанных моторных масел путем ультразвуковой обработки в условиях диспергирования асфальто-смолистых соединений с последующей очисткой вермикулитовым сорбентом универсален, т.к. применим для различных сортов масел, а также обеспечивает эффективную регенерацию масла по экологически чистой, не энергоемкой и дешевой технологии.

## **5.2 Расчет экономической эффективности технологии**

Экономическая эффективность от применения предлагаемой технологии регенерации отработанных моторных масел складывается из расчета трех показателей:

- величины предотвращенного экологического ущерба, которую можно определить согласно «Методике определения предотвращенного экологического ущерба» [169];

- уменьшение платы за загрязнение окружающей природной среды, которая взимается с предприятий, учреждений, организаций и других юридических лиц независимо от их организационно-правовых форм и форм собственности, на которой они основаны, включая совместные предприятия с участием иностранных юридических лиц, и граждан, которым предоставлено право ведения производственно-хозяйственной деятельности на территории Республики Казахстан согласно Кодекса РК «О налогах и других обязательных платежах в бюджет» (Налоговый кодекс) от 25 декабря 2017 года №120-VI [170];

- дохода полученного от продажи очищенного масла в качестве компонента базовых масел.

«Методика определения предотвращенного экологического ущерба» устанавливает порядок и методы экономической оценки предотвращенного экологического ущерба – как не допущенного негативного воздействия на окружающую среду.

Предотвращенный экологический ущерб от загрязнения окружающей природной среды представляет собой оценку в денежной форме возможных отрицательных последствий, которые удалось избежать (предотвратить, не допустить) в результате внедрения природоохранных мероприятий.

Оценка величины предотвращенного экологического ущерба окружающей природной среде в результате недопущения к размещению 1 тонны либо ликвидации размещенных ранее отходов  $i$ -го класса опасности в результате осуществления  $n$ -го направления природоохранной деятельности определяется по формуле [169, с.49]:

$$Y_{np1}^{omx} = Y_{y\partial, r}^{omx} \cdot \sum_K \cdot \sum M_{ik}^{omx} \cdot K_0, \quad (7)$$

где:  $Y_{np1}^{omx}$  - предотвращенный экологический ущерб в результате недопущения к размещению 1 тонны отходов  $i$ -го класса опасности от  $k$ -го объекта за счёт их использования, обезвреживания либо передачи другим предприятиям для последующего использования, обезвреживания, тыс. тенге;

$Y_{np1}^{omx}$  - показатель удельного ущерба окружающей природной среде  $r$ -го региона в результате размещения 1 тонны отходов  $i$ -го класса опасности, тенге/тонну;

$M_{ik}^{omx}$  - объём отходов  $i$ -го класса опасности от  $k$ -го объекта (предприятия, производства), не допущенных к размещению (использованных, обезвреженных либо переданных другим предприятиям) рассчитывается по формуле (14), тонн;

$K_0$  - коэффициент, учитывающий класс опасности химического вещества, не допущенного (предотвращенного) к попаданию на почву, либо ликвидированного имеющегося загрязнения в результате осуществления соответствующего направления природоохранной деятельности.

Объем отходов рассчитывается по формуле:

$$M_{ik}^{otx} = \sum W_i \cdot V_{cp}, \quad (8)$$

где:  $W_i$  – число заезда автомобилей  $i$ -ой группы в СТО с целью замены масла, шт;

$V_{cp}$  – средний объем моторного масла, подлежащего замене автомобилей  $i$ -ой группы, тонн.

Годовые показатели для расчета объема размещенных отходов в станции технического обслуживания представлены в таблице 24.

Таблица 24 - Показатели для расчета объема размещенных отходов в станции технического обслуживания в 2018 году

Наименование показателя	Легковые автомобили	Грузовые автомобили
$W_i$ , шт	5840	2015
$V_{cp}$ , тонн	0,003864	0,03128

Расчет определения предотвращенного экологического ущерба в результате снижения объемов образуемых отходов от передвижных источников приведен в таблице 25.

Таблица 25 - Расчет величины предотвращенного экологического ущерба от снижения объемов образования и размещения отходов производства

Наименование отхода	Объем снижения размещенных отходов, тонн/год $M_{ik}^{otx}$	Удельный ущерб размещ. отхода тенге/т (8 МРП) $Y_{np1}^{otx}$	Коэф. индексации цен на товары и услуги	Класс опасности отхода	Коэф. учитывающий класс опасности $K_0$	Величина предотвращенного экологического ущерба, тыс. тенге/г $Y_{np1}^{otx}$
Масла моторные отработанные	85,589	19240	1	«Янтарный список»	2	3 293,464

Плата за загрязнение взимается с природопользователей, осуществляющих следующие виды воздействия на окружающую природную среду:

- выброс в атмосферу загрязняющих веществ от стационарных и передвижных источников;

- сброс загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, а также любое подземное размещение загрязняющих веществ.

Внесение платы за загрязнение не освобождает природопользователей от выполнения мероприятий по охране окружающей природной среды, а также уплаты штрафных санкций за экологические правонарушения и возмещения вреда, причиненного загрязнением окружающей природной среды, народному хозяйству, здоровью и имуществу граждан в соответствии с пунктом 8 статьи 5 Кодекса Республики Казахстан от 25 декабря 2017 года «О налогах и других обязательных платежах в бюджет» и с Решением Южно-Казахстанского областного маслихата «О ставках платы за эмиссии в окружающую среду по Южно-Казахстанской области» от 21 июня 2018 года № 25/288-VI [171].

Уменьшение размеров платы определяется путем умножения соответствующих ставок платы с учетом вида размещаемого отхода (нетоксичные, токсичные) на массу снижения размещаемого отхода и суммирования полученных произведений по видам размещаемых отходов по формуле:

$$P_{сн}^{отх} = \sum_{i=1}^n N_{бн}^{отх} \cdot M_{сн}^{отх} \cdot K_{эк}^{отх} \cdot 10^{-6}, \quad (9)$$

где:  $P_{сн}^{отх}$  - размер снижения платы за сокращение размещения  $i$ -го отхода образуемых на данном предприятии в пределах установленных лимитов руб.;

$N_{бн}^{отх}$  - норматив платы за размещение 1 тонны  $i$ -го отхода в пределах установленных лимитов, тенге [130];

$M_{сн}^{отх}$  - снижение объёмов размещения отходов за счёт вовлечения их в хозяйственный оборот в результате осуществления соответствующего направления природоохранной деятельности, тонн;

$K_{эк}^{отх}$  - коэффициент экологической ситуации и экологической значимости почв.

Расчет определения предотвращенного экологического ущерба в результате снижения объемов образуемых отходов от передвижных источников приводится в таблице 26.

Таблица 26 - Расчет уменьшения платежей от снижения объемов размещения отходов производства

Наименование отхода	Масса снижения размещаемых отходов, тонн/год $M_{сн}^{отх}$	Класс опасности отхода	Норматив платы за размещение 1 тонны, тенге $N_{бн}^{отх}$	Кэф. индексации цен на товары и услуги	Кэф. эколог. значимости почв	Размер снижения платы за сокращение размещения отходов (тыс.тенге) $P_{сн}^{отх}$
Масла моторные отработанные	85,589	«Янтарный список»	19240	2	1,2	1976,078

Величина возможного дохода СТО от продажи очищенного моторного масла в качестве базового масла можно определить по формуле:

$$D = M_{\kappa}^{omx} \cdot C_{nm}, \quad (10)$$

где:  $C_{nm} = 300$  тыс. тенге за тонну - средневзвешенная цена базового масла.

$$D = 85,589 \cdot 300000 = 25676,700 \text{ тыс. тенге}$$

Общий экономический эффект от использования разработанной технологии по очистке отработанного моторного масла определится:

$$\mathcal{E} = Y_{np}^{omx} + \Pi_{сн}^{omx} + D. \quad (11)$$

$$\mathcal{E} = 3293,464 + 14978,075 + 25676,700 = 43948,239 \text{ тыс. тенге}$$

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что рекомендуемая технологическая схема очистки отработанных моторных масел, содержащих асфальто-смолистые примеси, может быть использована для аналогичных производств с уточнениями и дополнениями, согласно специфическим особенностям технологии производства с последующим использованием очищенных моторных масел в качестве базового масла.

## Заключение

По результатам исследования сделаны следующие выводы:

1 Установлены оптимальные условия ультразвукового воздействия на отработанное моторное масло: наиболее эффективно применение акустических колебаний с частотой 20 кГц в течение 60 мин, при подаче инертного газа Ar и содержанием воды в масляной эмульсии 20%. При добавлении к образцам масла количества воды, превышающего рекомендуемое, возникает сложность в отделении воды от масла. При продувке аргоном происходит ускорение разложения нежелательных компонентов, содержащихся в отработанном моторном масле в связи со способностью газа создавать большое количество пузырьков с оптимальным размером. В качестве добавки, повышающей эффективность процесса ультразвуковой обработки, рекомендуется применение 1% масс  $\text{NaNH}_4$  при добавлении в систему порционно каждые 15 минут в течение 1-часового времени реакции.  $\text{NaNH}_4$  предотвращает чрезмерно быстрое образование водорода, которое затрудняет процесс образования радикалов в системе.

2 Осуществлено комплексное исследование физико-химических свойств вермикулита кулантауского месторождения при различных методах активации. Установлено, что активация вермикулита серной кислотой ведет к разрушению слоистой структуры сорбента и к получению более эффективных их форм: увеличению удельной поверхности, формированию каналов с примерно равным диаметром и повышению адсорбционной емкости. Оптимальной концентрацией серной кислоты при активации является 15%. При этом величина адсорбции ионов металлов составляет: Pb – 61,05%, Zn – 57,52%, Cr – 77,60%, Cd – 84,31%, Ba – 52,12%. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к повышению плотности и увеличению удельного внутреннего объема вермикулита.

3 Впервые выполнена интеркаляция образцов кулантауского вермикулита первичными аминами. Доказано, что ввод органических молекул меняет характер поверхности и в небольшой степени повышает емкость полученных сорбентов. Модифицирование природного вермикулита при использовании  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$  приводит к изменению его химического состава, структурных и адсорбционных свойств. ОДА не покрывает поверхность вермикулита гомогенно в виде нанослоя, но он образует многочисленные сети каналов различной ширины. Интеркаляция осуществляется при 80°C в течение 24 часов, при молярном соотношении вермикулита к органическим молекулам 1:6. Степень извлечения ионов металлов в статическом режиме на интеркалированном вермикулите составляет: Pb – 95,37%, Zn – 65,00%, Al – 78,17%, Ca – 60,72%, Mg – 71,48%, Cu – 90,64%, Cr – 84,17%, Cd – 90,20%, Ba – 64,65%. Интеркалированный вермикулит обладает лучшей адсорбционной способностью, чем кислотно-активированный вермикулит.

4 Описана возможность проведения адсорбционной очистки отработанного моторного масла на комбинированном фильтре-адсорбере. Его применение позволяет повысить эффективность очистки отработанных моторных масел. Комбинированный фильтр-адсорбер обеспечивает доочистку отработанного моторного масла от нежелательных углеводородных асфальто-смолистых примесей, фильтрацию остаточного содержания механических примесей и частичную нейтрализацию среды.

5 Разработаны рекомендации по регенерации отработанного сорбента. Предлагается выполнять регенерацию методом выщелачивания при использовании дистиллированной воды и ацетатно-аммонийного буферного раствора в течение 24 часов при соотношении вермикулита и экстрагентов 1:10 или методом кислотной регенерации 5% раствором HCl при температуре 80°C в течение 1 часа.

6 Разработана технологическая схема по очистке отработанного моторного масла, включающая комбинированный фильтр-адсорбер, позволяющая осуществлять регенерацию отработанных моторных масел путем ультразвуковой обработки в условиях диспергирования асфальто-смолистых соединений с последующей очисткой вермикулитовым сорбентом. Описанный в диссертационной работе метод применим для различных сортов масла и обеспечивает эффективную регенерацию масла по экологически чистой, неэнергоёмкой и дешевой технологии.

Разработанная технология обеспечивает эффективную регенерацию масла, т.к. после процесса очистки наблюдается значительное снижение содержания металлов, практически полное удаление ароматических углеводородов из состава масла. В 4-5 раз снижается содержание механических примесей, удаляется из состава масла вода, плотность незначительно снижается.

7 Установлено, что комплексная технология регенерации отработанного моторного масла экономически целесообразна, т.к. ее применение ведет к уменьшению размера платы, взимаемой с природопользователей, осуществляющих определенное воздействие на окружающую среду. Происходит предотвращение выбросов в атмосферу загрязняющих веществ от стационарных и передвижных источников, сброса загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, а также любое подземное размещение загрязняющих веществ. Прибыль может быть получена от продажи регенерированного масла с целью повторного использования в транспортных средствах.

8 На основе результатов, представленных в диссертационной работе, опубликовано 18 научных работ [172-188].

#### **Оценка полноты решения поставленных задач.**

Задачи, поставленные для достижения цели исследования, выполнены полностью:

- установлен состав отработанного моторного масла и природа загрязняющих компонентов;

- изучены актуальные источники информации по вопросам имеющихся методов очистки отработанных моторных масел;
- подтверждена эффективность применения ультразвукового воздействия при введении отработанных масел в активированное состояние для повышения эффективности следующего этапа очистки;
- выявлены закономерности изменения состава, физико-химических и адсорбционных свойств кулантауского вермикулита при различных методах активации и изучены особенности его применения при очистке отработанных моторных масел;
- разработана технология регенерации отработанных моторных масел и показана ее технико-экономическая целесообразность.

**Рекомендации по конкретному использованию полученных результатов исследований.** Результаты диссертационной работы включены в отчеты о выполнении научно-исследовательских работ по проекту: «Разработка технологии получения полифункциональных адсорбентов для повышения качественных характеристик нефти, нефтепродуктов и производственных вод» - 2015-2017 гг., №0993/ГФ4.

Проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии по очистке отработанных моторных масел в производственных условиях ТОО «HILL Corporation», подтвердившие ее эффективность (приложение В).

Методы исследования и разработанная технология могут применяться в промышленных и лабораторных условиях, научно-исследовательской практике и учебном процессе.

## Список использованных источников

- 1 Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Г. Технология переработки нефти: в 4 т. – М.: Химия, 2014. – Т. 3. – 328 с.
- 2 Республика Казахстан. Закон РК. О внесении изменений и дополнений в некоторые законодательные акты Республики Казахстан по вопросам перехода Республики Казахстан к «зеленой экономике»: принят 28 апреля 2016 года.
- 3 Экологический кодекс Республики Казахстан: утв. 9 января 2007 года, №212-III.
- 4 Статистический сборник Комитета по статистике Министерства национальной экономики РК. Транспорт в Республике Казахстан 2013-2017 годы. – Астана, 2018. – 105 с.
- 5 Статистический сборник Комитета по статистике Министерства национальной экономики РК. Топливо-экономический баланс Республики Казахстан 2013-2017 годы. – Астана, 2018 – 75 с.
- 6 Сиваков В.В., Быховец И.Д. Экологические аспекты использования отработанного моторного масла // Экология и защита окружающей среды: сб. тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. – Минск, 2014. - С. 23-26.
- 7 Богомоллов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1989. - 424 с.
- 8 Балтенас Р., Сафонов Ф.С., Ушаков А.И. Моторные масла. - М.-СПб.: Альфа-Лаб, 2000. - 272 с.
- 9 Итинская Н.И., Кузнецов Н.А. Справочник по топливу, маслам и техническим жидкостям. – М.: Колос, 1982. - 208 с.
- 10 Остриков В.В. Смазочные материалы и контроль их качества в АПК. - М.: Росинформатех, 2003. - 172 с.
- 11 Фукс И.Г., Шабалина Т.Н. Состояние и перспективы отечественного производства масел // Нефть новой России. Ситуация, проблемы, перспективы. – Москва, 2007. С.429-460.
- 12 Бочаров А.И. Производство смазочных масел //Мир нефтепродуктов. – 2002. – № 4. – С. 3-5.
- 13 Бутов Н.П. Научные основы проектирования малоотходной технологии переработки и использования отработанных минеральных масел. – Зерноград: ВНИПТИМЭСХ, 2000. - 410 с.
- 14 Остриков В.В., Зазуля А.Н., Голубев И.Г. Современные технологии и оборудование для восстановления отработанных масс. – М.: ФГНУ Росинформагротех, 2001. - 64 с.
- 15 Григорьев М.А., Бунаков Б.М., Долецкий В.И. Качество моторного масла и надежность двигателей. - М.: Стандартов, 1981. - 231 с.
- 16 Браткова А.А. Теоретические основы химмотологии. - М.: Химия, 1985. – 315 с.
- 17 Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. - М.: Химия, 1985. - 590 с.

- 18 Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1978. - 367 с.
- 19 Tung S.C., Totten E.G. Automotive lubricants and testing. – NY: SAE, 2012. – 495 p.
- 20 Заславский Ю.С., Артемьева В.П. Новое в трибологии смазочных материалов. - М.: Нефть и газ, 2001. - 478 с.
- 21 Матвеевский Р.М. Температурная стойкость граничных смазочных слоев. - М.: Наука, 1971. - 226 с.
- 22 Доценко А.И., Буяновский И.А. Основы триботехники. - М.: Инфра-М, 2014. - 336 с.
- 23 Фукс И.Г., Буяновский И.А. Введение в трибологию. - М.: Нефть и газ, 1995. - 276 с.
- 24 Гуреев А.А., Иванова Р.Я., Щеголев Н.В. Автомобильные эксплуатационные материалы. – М.: Транспорт, 1974. – 278 с.
- 25 Бунаков Б.М., Лашхи В.Л., Чудиновских А.Л. Повышение эффективности химмотологической оценки качества автотракторных моторных масел. - М.: МГУ, 1999. - 87 с.
- 26 Лашхи В.Л., Чудиновских А.Л., Первушин А.Н. Изменение состояния работающего моторного масла и его влияние на надежность ДВС. - М.: МГУ, 2005. - 52 с.
- 27 Шашкин П. И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. - М.: Химия, 1970. - 304 с.
- 28 Фремель Т.В., Зубова М.А., Юнович М.Э., Митусова Т.Н. Влияние адсорбционной очистки на свойства отработанного моторного масла // Химия и технология топлива и масел. - 1993. - №8. – С. 36-37.
- 29 Пат. 2371231 РФ. Способ и устройство для разделения жидкости на фракции различной плотности /Власов М.А., Пожидаев Г.И., Красенков Г.И.; опубл. 27.10.09, Бюл. № 23. - 4 с.
- 30 Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. - М.: Химия, 1972. - 496 с.
- 31 Пат. 68925 РФ. Устройство для очистки топлива и масла /Аюгин П.Н., Аюгин Н.П., Курдюмов В.И.; опубл. 10.12.07, Бюл. № 12. – 3 с.
- 32 Malgorzata F. Sorption of heavy metals ions from used engine oil //J. FEB. – 2012. – Vol.25, – P. 823-838.
- 33 Пат. 2250804 РФ. Фильтрующая центрифуга /Голованчиков А.Б., Дулькин А.Б., Дулькина Н.А.; опубл. 27.04.05, Бюл. № 11. - 5 с.
- 34 Пат. 2354432 РФ. Установка для разделения жидких высокодисперсных систем / Стахов Б.Г., Налимов С.Ф., Тузова Е.В.; опубл. 10.05.09, Бюл. № 31. - 6 с.
- 35 Пат. 2180867 РФ. Центробежная малогабаритная установка для разделения углеводородных соединений /Долгов А.В.; опубл. 27.03.02, Бюл. № 25. - 4 с.

- 36 Венцель С.В. Смазка двигателей внутреннего сгорания. - М.: Машгиз, 1963. - 180 с.
- 37 Безбородов Ю.Н. Методы и средства повышения эффективности использования трансмиссионных масел. - Красноярск: СФУ, 2007. - 154 с.
- 38 Папок К.К. Смазочные масла. - М.: Воениздат, 1962. - 257 с.
- 39 Балтенас Р., Сафонов Ф.С., Ушаков А.И. Моторные масла. - М.: Альфа-Лаб, 2000. - 272 с.
- 40 Сафонов А.С., Ушаков А.И., Юсковец Н.Д. Автомобильные эксплуатационные материалы. - СПб.: Гидрометеиздат, 1998. - 223 с.
- 41 Iron W.W., Neuwirth O. Oil, Oil Refining //Ulman's Encyclopedia of Chemical Industry. - 1992. – Vol.18. - P. 51-99.
- 42 Шабанов А.Ю., Зайцев А.Б., Кудинов И.С. Влияние некоторых физико-химических показателей моторного масла на технико-экономические и ресурсные показатели поршневых бензиновых двигателей //Двигателестроение. - 2011. - № 1. - С. 24-28.
- 43 Григорьев М.А., Бунаков Б.М., Долецкий В.А. Качество моторного масла и надежность двигателей. - М.: Издательство стандартов, 1981. - 232 с.
- 44 Коваленко В.П. Загрязнение и очистка нефтяных масел: учебное пособие для вузов. - М.: Химия, 1978. - 304 с.
- 45 Миндияров Х.Г., Каракуц В.Н., Теляшев Г.Г., Нигматуллин Р.Г., Багаутдинов Д.Т. Влияние адсорбционной очистки на свойства отработанного моторного масла // Химия и технология топлив и масел. - 1994. - № 11(12). – С.18-19.
- 46 Артемьев В.А., Бойков Д.В., Григорьев М.А. Влияние топлив на старение моторных масел в автомобильных дизелях // Химия и технология топлив и масел. - 1993. - № 5. - С. 11-13.
- 47 Закупра В.А., Тукачев В.Т., Крыгин П.М. Оценка степени старения моторного масла в тепловом дизеле // Химия и технология топлив и масел. - 1993. - № 5. - С. 26-28.
- 48 Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. - М.: Химия, 1972. - 496 с.
- 49 Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И. Рынок отработанных смазочных материалов в России // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: сб. тез. междунар. науч.-практ. конф. и выставки. - М., 2003. - С. 14-16.
- 50 Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Родионова Н.И. Регенерация отработанных (загрязненных) масел для производства базовых масел на заводах и установках малой мощности // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: сб. тез. междунар. науч.-практ. конф. и выставки. - М., 2003. - С. 25-28.
- 51 Фремель Т.В., Зубова М.А., Юнович М.Э., Митусова Т.Н. Влияние адсорбционной очистки на свойства отработанного моторного масла // Химия и технология топлива и масел. - 1993. - № 8. – С.36-37.

52 Петросова М.Р., Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И. Анализ зарубежных подходов к проблеме утилизации отработанных нефтепродуктов // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: сб. тез. междунар. науч.- практ. конф. и выставки. - М., 2003. - С. 57-59.

53 Пахотин Н.Е., Осадчий Ю.П., Пахотина И.Н. Новые технологии регенерации отработанных моторных масел // Проблемы и инновации в механизации и технологиях в строительном секторе: тез. докл. науч.-техн. конф. – Иваново, 2015. – С. 28-32.

54 Пат. 2061741 РФ. Способ регенерации отработанных смазочных масел /Меркулов О.А., Жеребцов В.Л., Тимофеева Т.В., Пеганова М.М.; опубл.10.06.96, Бюл. № 7 - 4 с.

55 Бутов Н.П. Научные основы проектирования малоотходной технологии переработки и использования отработанных минеральных масел. - зерноград: ВНИПТИМЭСХ, 2000. - 410 с.

56 Остриков В.В., Зазуля А.Н., Голубев И.Г. Современные технологии и оборудование для восстановления отработанных масел. - М.: ФГНУ Росинформагротех, 2001. – 64 с.

57 Картошин А.П. Концепция сбора и переработки отработанных смазочных масел // Химия и технология топлив и масел. - 2003. - № 4. - С. 3-5.

58 Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы и проблемы экологии. – М.: ГУП Нефть и газ, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2000. – 423 с.

59 Чередниченко Р.О., Станьковски Л., Дорочинская В.А. Современное состояние переработки отработанных смазочных материалов в РФ // Труды РГУ им. И.М. Губкина. - 2010. - № 2. - С. 81-85.

60 Пат. 2004584 РФ. Способ регенерации отработанного моторного масла /Мухортов И.В.; опубл. 15.12.93, Бюл. № 3. - 4 с.

61 Пат. 2556221 РФ. Способ регенерации отработанных синтетических моторных масел /Остриков В.В., Корнев А.Ю., Вигдорович В.И., Тупотилов Н.Н., Шихалев И.Н.; опубл. 17.09.99, Бюл. № 7. – 6 с.

62 Хафизов А.Р., Сайфуллин Н.Р., Ишмахов Р.М., Абызгильдин А.Ю. Утилизация отработанных масел. – Уфа: Реактин, 1996. – 260 с.

63 Пат. 2476589 РФ. Способ очистки моторного масла от продуктов старения и загрязнения /Остриков В.В., Бусин И.В., Вязинкин В.С.; опубл. 27.02.13, Бюл. № 6. – 6 с.

64 Петрик П.Т., Афанасьев Ю.О., Богомоллов А.Р., Дворовенко И.В., Богомоллов А.А. Регенерация отработанных минеральных масел // Вестник КузГТУ. - 2005. - № 3. - С. 87-89.

65 Юзефович В.И., Школьников В.М., Петросова М.Р. Организация сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕЭС и России // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных

материалов: сб. тез. междунар. науч.-практ. конф. и выставки. - М., 2003. - С. 33–34.

66 Методика определения предотвращенного экологического ущерба. - М.: Госкомэкология РФ, 1999. – 71 с.

67 Инструктивно-методические указания по взиманию платы за загрязнение окружающей природной среды. - М.: Госкомэкология РФ, 1993.- 18 с.

68 Jiang Q., Wang X. Jin., Chen Z. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay // J. Hazard. Matter. - 2009. - Vol. 170. - P. 332-339.

69 Da Fonseca M.G., Oliveira M.M., Arakaki L.N.H., Espinola J.G.P., Airoidi C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - Vol.8. - P. 50-55.

70 Badawy N.A., El-Bayaa A.A., Al Khalik E.A. Vermiculite as an exchanger for copper(II) and Cr(III) ions, kinetic studies // The 18th Biennial Conference of International Society for Ecological Modelling. – Beijing, 2010. – Vol.16. – P. 733-739.

71 Dos Santos A.C.V., Masini J.C. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite // Appl. Clay Sci. - 2007. – Vol.37. - P. 167-174.

72 Abate G., Masini J.C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite // Colloids Surf. A. - 2005. – Vol.1. - P. 25-31.

73 Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. - М.: Химия, 1990. - 208 с.

74 Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. - Т. 14, №4. - С. 861-869.

75 Хмелев В.Н., Сливин А.Н., Барсуков Р.В. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности. - Бийск: Алтайский технический университет, 2010. – 203 с.

76 Кошелева М.К., Кереметин П.П., Пичугин А.В., Солдатова Н.А. Использование ультразвука для очистки сточных вод текстильных предприятий // Успехи в химии и химической технологии. - 2008. - Т. 22, №2(82). - С.119-121.

77 Кривобородова Е.Г. Очистка сточных вод от тяжелых металлов с использованием ультразвука: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – М.: МГУИЭ, 2006. - 137 с.

78 Tyagi B., Chudasama C., Jasra R. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques // Applied Clay Science. - 2006. – Vol. 31. - P. 16-28.

79 Jiménez de Haro M.C., Pérez-Rodríguez J.L., Poyato J. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite // *Applied Clay Science*. - 2005. – Vol. 30. - P. 11-20.

80 Милушкин В.М. Физико-химические процессы в кипящем слое доломита под действием ультразвука и разработка установки для доочистки питьевой воды: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – Томск: ТПУ, 2010. - 156 с.

81 Пат. 1775167 РФ. Способ интенсификации молекулярной сорбции из водных растворов /Вербанов В.С., Погадаев В.И., Вербанов А.В.; опубл. 15.11.92, Бюл. № 5. - 7 с.

82 Srivastava P., Goyal S., Tayade R. Ultrasound-assisted adsorption of reactive blue 21 dye on TiO<sub>2</sub> in the presence of some rare earths (La, Ce, Pr & Gd) // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. - 2014. – Vol. 92. - P. 41-51.

83 Пат. 2185332 РФ. Устройство для очистки водных растворов /Ракитин Г.В., Генералова В.К.; опубл. 20.07.02, Бюл. № 15. - 10 с.

84 Агранат Б.А. Ультразвуковая технология. - М.: Металлургия, 1974. - 504 с.

85 Дерябин М.С., Касьянов Д.А., Родченков В.И., Сергеев Д.А. Экспериментальное исследование акустических течений в сфокусированном ультразвуковом поле // *Прикладная механика и техническая физика*. - 2010. - Т.51, № 5. - С. 52-58.

86 Богуславский Ю.Я., Экнадиосянс О.К. О физическом механизме распыления жидкости акустическими колебаниями // *Акуст. ж.* - 1969. - Т. 15, Вып.1. - С. 16-24.

87 Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. - М.: Химия, 1983. - 192 с.

88 Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Смердина Е.С. Кавитационное распыление вязких жидкостей. - Новосибирск: НГТУ, 2006. - 95 с.

89 Золотов Ю.А. Об использовании ультразвука в аналитической химии // *Журнал аналитической химии*. - 2012. - Т. 67, № 8. - С. 751.

90 Пат. 2055863 РФ. Способ регенерации отработанных минеральных масел и установка для его осуществления /Картошкин А.П., Ашкинази Л.А., Браславский М.И.; опубл. 10.03.96, Бюл. № 31.- 6 с.

91 Кальянов Н.Н. Вермикулит, его свойства, технология и области применения. -М.: Госстройиздат, 1994. - 153 с.

92 Поляков В.В., Клименко П.Л. Результаты поисково-разведочных работ на вермикулит в Южном/ - Л.:Наука, 1999. - №12.- С. 44-49.

93 Bergaya F., Theng V.K., Lagaly G. Handbook of clay science. – Oxford: Elsevier, 2006. – 1246 p.

94 Grim R.E. Clay Mineralogy. - New York: McGraw-Hill, 1968. – 596 p.

95 Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. An introduction to the rockforming minerals. - London: Longmans, Green and Co, 1966. – 696 p.

96 Velde B. Introduction to Clay Minerals. - London: Chapman and Hall, 1992. –198 p.

97 Ferguson C., Kasamas H. Risk assessment for contaminated sites in Europe. Policy framework. - Nottingham: LQM, 1999. - Vol. 2. – 278 p.

98 Yang W., Zheng Y., Zaoui A. Swelling and diffusion behavior of Na-vermiculite at different hydrated states // Solid State Ionic. - 2015. - Vol.10. - P. 13-17.

99 Mehdi Arab D.B., Konstantin S.S. Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite. – A.D.: Corp., 2002. – 98 p.

100 Сырманова К.К., Ривкина Т.В., Калдыбекова Ж.Б., Сакибаева С.А. Вермикулит-природный адсорбент // Промышленный сервис. - 2011. - №4(41). - С.2-6.

101 Сырманова К.К., Калдыбекова Ж.Б. Полифункциональные сорбенты: монография. – Шымкент: Элем, 2012. - 168 с.

102 Сырманова К.К., Негим Э.С., Калдыбекова Ж.Б., Ботабаев Н.Е. Формирование сорбента с развитой пористостью на основе кулантауского вермикулита // Развитие наук, образования и культуры независимого Казахстана в условиях глобальных вызовов современности: тр. междунар. науч.-практ. конф., посв. 70-летию ЮКГУ им. М.Ауэзова. - Шымкент, 2013. - Т.4. - С. 59-61.

103 De Araujo Medeiros M., de Oliveira D.L., Sansiviero M.T.C., Araujo M.H., Lago R.M. Use of the glycerol by-product of biodiesel to modify the surface of expanded vermiculite to produce an efficient oil absorbent // J. Chem. Technol. Biotechnol. - 2010. - №85. – P. 447–452.

104 Osman M.A., Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio // J. Mater. Chem. - 2006. - №16. - P. 3007–3013.

105 Syrmanova K., Kaldybekova G., Botabayev N., Beloborodova A., Tuleyov A., Sakibaeva S.A. Acid Activation of Kulantau Vermiculite // Journal of Materials Science and Engineering. - 2013. -Vol.7. - P. 560-563.

106 Сырманова К.К., Калдыбекова Ж.Б. Перспективы применения вермикулитов Южного Казахстана // Эффективные строительные конструкции. Теория и практика: сб. науч. тр. IV междунар. науч.-практ. конф. - 2005. - С.323-327.

107 ГОСТ 26378.1-2015. Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды – Введен 1984-01-01. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2015. - 5 с.

108 Raman K.V., Jackson M.L. Vermiculite Surface Morphology // Clays and Clay Minerals. – 1964. - №12. –P. 423-429.

109 Shirozu H., Bailey S.W. Crystal Structure of a Two-Layer Mg-vermiculite // Am. miner. – 1966. - №9. - P. 1124–1143.

110 Lagaly G. Layer Charge Heterogeneity in Vermiculites // Clays and Clay minerals. – 1982. - №8. - P. 215-222.

111 Martin R.T., Bailey S.W., Eberl D.D., Fanning D.S., Guggenheim S., Kodama H., Pevear D.R., Srodon J., Wicks F.J. Report of the Clay Minerals Society

Nomenclature Committee: Revised Classification of Clay Materials// Clays and clay minerals. – 1989. - №39. – P. 333-335.

112 Norrish K. Factors in the Weathering of Mica to Vermiculite. // Proc. int. clay. conf. – 1973. – P.156–161.

113 Vali H., Hesse R. Identification of Vermiculite by Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction // Clays and clay minerals. -1992. - №27. – P.185–192.

114 Collins D.R., Fitch A.N., Catlow R.A. Dehydration of vermiculites and montmorillonites: a time-resolved powder neutron diffraction study // J. mat. chem. – 1992. - №8. – P. 865–873.

115 Reichenbach H.G., Beyer J. Dehydration and Rehydration of Vermiculites: IV. Arrangement of Interlayer Components in the 1.43 nm and 1.38 nm Hydrates of Mgvermiculite // Clays and clay minerals. -1994. - №29. – P. 327–340.

116 Reichenbach H.G., Beyer J. Dehydration and Rehydration of Vermiculites: II. Phlogopitic Ca-vermiculite // Clays and clay minerals. - 1995. - №30. – P.273–286.

117 Ruiz-Conde A., Ruiz-Amil A., Pérez-Rodríguez J.L., Sánchez-Soto P.J. Dehydration–rehydration in magnesium vermiculite: conversion from two-one and one-two water hydration states through the formation of interstratified phases // J. mat. chem. – 1996. - №6. – P. 1557–1566.

118 Marcos C., Argüelles A., Ruíz-Conde A., Sánchez-Soto P.J., Blanco J.A. Study of the dehydration process of vermiculites by applying a vacuum pressure: formation of interstratified phases // Mineral. mag. – 2003. - №67. – P. 1253–1268.

119 Подоляк Ф.С. Сравнительная эффективность печей для обжига вермикулита //Строительные материалы. – М., 1973. - №6. – С. 9-11.

120 Геммерлинг Г.В., Ахтемов Я.А. Типовой агрегат для обжига вермикулита //Строительные материалы. – 1973. - №12. – С. 14-15.

121 Сырманова К.К., Калдыбекова Ж.Б. Особенности процессов вспучивания Кулантауского вермикулита //Наука и образование Южного Казахстана. - 2005. - №7 (47). - С. 87-90.

122 Золин А., Калдыбекова Ж., Сырманова К.К. Исследование некоторых технологических параметров вспучивания Кулантауского вермикулита //Сб. науч. тр. III-й студ. научной конф. посв. 60-летию Великой победы. - 2005.- С. 42-44.

123 Калдыбекова Ж., Сырманова К.К., Сабырханов Д.С. Процессы вспучивания Кулантауского вермикулита // Наука и образование Южного Казахстана. - 2005. - №8(48). - С. 87-89.

124 ГОСТ 26378.1-2015. Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды – Введен 1984-01-01. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1997. - 5 с.

125 ГОСТ 33-2016. Нефтепродукты. Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости – Введен 1982-01-01. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1993. - 22 с.

126 ГОСТ 4333-2014. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле – Введен 1987-01-01. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1998. - 6 с.

127 Музгин В.Н., Пупышев А.А. Использование масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа объектов окружающей среды // Экоаналитика-96: тез. докл. всерос. конф. по анализу объектов окр. среды. – Краснодар, 1996. - С.58.

128 Суриков В.Т., Музгин В.Н. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: техническое состояние // Аналитика и контроль. – 2005. – Т.9, №1. – С. 16-32.

129 Pupyshv A.A., Lutsak A.K. Formation of ions and their transport for ICP-MS: a theoretical description and an experimental confirmation // Proceed. 14 seminar on atomic spectrochem. High-Tatras-Podbanska. – Linch, 1998. - P.330-333.

130 Vanhaecke F., Koellensperger G. Detection by ICP-MS: Handbook of elemental speciation, techniques and methodology. – New York: John Wiley&Sons, 2003. – 350 p.

131 Becker J.S. Inorganic mass spectrometry – principles and applications. – John Wiley & Sons, 2007. – 280 p.

132 Montaser A. Inductively coupled plasma mass spectrometry. – New York: Wiley-VCH, 1998. – 120 p.

133 Jakubowski N. Analytical plasma ion sources for elemental mass spectrometry: where are we coming from–where are we going to // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2008. – Vol. 23. – P. 673–684.

134 Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. - New York: Plenum Press, 2003, - 150 p.

135 Миронов А.А., Комиссарчик Я.Ю., Миронов В.А. Методы электронной микроскопии в биологии и медицине. – СПб.: Наука, 1994. - 400 с.

136 Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957. – 870 с.

137 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - М.: Изд-во Моск.ун-та, 1976. - 183 с.

138 Агафонов А.Д. Компьютерная обработка рентгеновских спектров: методические указания к выполнению лабораторных и науч.-исследовательских работ. – Белгород: Луч, 2004. – 224 с.

139 Hinrichsen O., Rosowski F., Muhler M., Ertl G. Microkinetic Analysis of temperature-programmed experiments in a microreactor flow system // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1997. - №109. – P. 389-400.

140 Park J.K., Yen T.F. Ultrasonic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons // Bioremediation of Recalcitrant Organics. - 1995. – Vol. 7. – P. 31-39.

141 Sadeghi K.M., Sadeghi M.A., Kuo J.F., Jang L.K., Lin J.R., Yen T.F. A new process for tar sand recovery // Chem. Eng. Comm. -1992. – Vol.3. - P. 191-203.

- 142 Lin J.R., Yen T.F. An upgrading process through cavitation and surfactant // *Energy & Fuels*. - 1993. – Vol.9. – P. 111-118.
- 143 Sadeghi K.M., Lin J.R., Yen T.F. Sonochemical Treatment of Fossil Fuels // *Energy Sources*. - 1994. – Vol.13. – P. 439-449.
- 144 Брукс Б.Т., Бурда С.Э., Куртц С.С., Шмерлинг. Химия углеводородов нефти. – Л.: Государственное науч.-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1958. – 374 с.
- 145 Petrier C., Yu J., Lamy M.F. Ultrasound and Environment: Sonochemical Destruction of Chloroaromatic Derivatives // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. - №32(8). - P. 1316-1318.
- 146 Макаров А.В. Процессы адсорбционной доочистки промышленных сточных вод от ионов никеля и цинка в адсорберах с псевдосжиженным слоем: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – Томск: НИТПУ, 2013. – 154 с.
- 147 Horsfall M., Abia A. Sorption of Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass // *Water Res.* – 2003. - №37(4913). – P.38-42.
- 148 Калдыбекова Ж., Сырманова К.К., Сабырханов Д.С. Процессы вспучивания Кулантауского вермикулита // *Наука и образование Южного Казахстана*. - 2005.- №8(48).- С.87-89.
- 149 Подоляк Ф.С. Сравнительная эффективность печей для обжига вермикулита // *Строительные материалы*. –1973. - №6. – С. 9-11.
- 150 Mohanty E.M., Myers A.L. Basic principles of membrane technology. *Fundamentals of Adsorption I*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991. – 365 p.
- 151 Дьяченко Н.С., Островская А.Б., Шаркина Э.В., Пластинина М.А., Куковский Е.Г. Исследование органо-вермикулитовых комплексов. Геология, свойства и применения вермикулита. – Л.: Наука, 1987. – 220 с.
- 152 Vali H., Hesse R. Identification of vermiculite by transmission electron microscopy and X-ray diffraction // *Clay miner.* – 1992. - №27. – P. 185–192.
- 153 Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: ФАН, 2000. - 252 с.
- 154 Da Fonseca M.G., Oliveira M.M., Arakaki L.N.H., Espinola J.G.P., Airoldi C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution // *J. Colloid Interface Sci.* - 2005. - №280. – P.50–55.
- 155 Сырманова К.К., Ривкина Т.В., Калдыбекова Ж.Б., Сакибаева С.А. Вермикулит-природный адсорбент // *Научно-технический журнал «Промышленный сервис»*. – 2011. - №4(41). - С. 2-6.
- 156 Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев, 2007. - 292 с.
- 157 Подоляк Ф.С. Апатиты // *Материалы совещания по проблемам вермикулита*. - Челябинск, 2008. - С. 32-44.
- 158 Malis J., Kristkova M. Structure of vermiculite modified by organic molecules // *Acta Geodyn Geomater.* – 2005. - Vol.2(138). - P. 105-111.

- 159 Brindley G.W. Complex of primary amines with montmorillonite and vermiculite // *Clay minerals*. – 1965. - Vol.6. - P. 91-96.
- 160 Calle C., De Vidales J.M.L., Pons C.H. Vermiculite // *Hydrous phyllosilicates reviews in mineralogy*. – 1988. - Vol.19. – P. 456-496.
- 161 Weiss Z., Valaskova M., Kristkova M., Capkova P., Pospisil M. Intercalation and grafting of vermiculite with octadecylamine using low-temperature melting // *Clays and clay minerals*. – 2003. - №5. - P. 555-565.
- 162 Marcos C., Arango Y.C., Rodriguez I. X-ray diffraction studies of the thermal behavior of commercial vermiculites // *Applied Clay Science*. -2009. - Vol.42. - P. 368-378.
- 163 Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
- 164 Сырманова К.К., Калдыбекова Ж.Б., Ботабаев Н.Е. Повышение адсорбционной и каталитической способности кулантауского вермикулита // *Ауэзовские чтения–11: «Казахстан на пути к обществу знаний: инновационные направления развития науки, образования и культуры: тр. междунар. науч.-практ. конф.* – Шымкент, 2012. – С. 157-159.
- 165 Syrmanova K.K., Botabaev N.E., Kaldybekova Zh.B. Polyfunctional adsorbents obtainment technology development for oil, oil products and waste water quality characteristics increasing // *Application of Efficient & Renewable Energy Technologies in Low Cost Buildings and Construction: тр. междунар. конф.* – Анкара, 2013. - P. 339-344.
- 166 Da Fonseca M.G., Oliveira M.M., Arakaki L.N.H., Espinola J.G.P., Airoidi C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. - №280. – P.50–55.
- 167 Hunicke R.L. Industrial applications of high power ultrasound for chemical reactions in adsorbtion // *Ultrasonics*. – 1990. – Vol.6. – P. 291-294.
- 168 Пимнева Л. А., Лебедева А. А. Исследование адсорбции ионов меди(II) модифицированными природным сорбентом // *Международный журнал экспериментального образования*. – 2016. - № 9.- С. 69–70.
- 169 Nagy N. M., Kónya J. The interfacial processes between calcium–bentonite zinc ion // *Colloids and Surfaces*. – 1988. - №32. - P. 223–235.
- 170 Экологический Кодекс Республики Казахстан. О налогах и других обязательных платежах в бюджет: принят 25 декабря 2017 года.
- 171 Решение Южно-Казахстанского областного маслихата. О ставках платы за эмиссии в окружающую среду по Южно-Казахстанской области: принято 21 июня 2018 года, № 25/288-VI.
- 172 Syrmanova K., Kovaleva A., Botabayev N., Baibazarova E., Bektursunova A., Kaldybekova Z., Rivkina T. Oil products quality improvement by adsorption methods // *Oriental Journal of Chemistry*. - 2016, - Vol.33, №1, - P. 282 - 287.
- 173 Syrmanova K., Suleimenova M., Kovaleva A., Botabayev N., Kaldybekova Z. Vermiculite Absorption capacity increasing by acid activation // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2017. - Vol.33, №1, - P. 509-513.

174 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Хенринксен К.-О. Изучение состава отработанных моторных масел с целью разработки оптимальной технологии восстановления качества // Ауэзовские чтения–15: Третья модернизация Казахстана – новые концепции и современные решения: тр. междунар. науч.-практ. конф., посв. 120-летию Мухтара Омархановича Ауэзова. - Шымкент, 2017. – Т.3. - С. 263-266.

175 Kovaleva A., Syrmanova K. Used motor oil quality improvement by adsorption method // Abstracts of the Scientific Practical Conference of Annual Caspian Petrocongress. - Алматы, 2017. - P. 61-62.

176 Syrmanova K., Kovaleva A., Baibazarova E., Kaldybekova Z., Botabayev N., Beloborodov B. Chemistry and Recycling Technology of Used Motor Oil // Oriental Journal of Chemistry. – 2017. - Vol.33, №6. - P. 1126-1134.

177 Syrmanova K., Botashev Y., Rivkina T., Kovaleva A. Restoring the quality of oil products by vermiculite sorbent adsorption // ICITE–2017, Industrial Technology and Engineering: IV International Conference. - Shymkent, 2017. - P.201-205.

178 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. Восстановление качества отработанных моторных масел // Булатовские чтения-2018: матер. II междунар. науч.-практ. конф. – 2018. - Т.4 - С. 294-295.

179 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. Химическая активация вермикулитового сорбента // Вестник КазНИТУ. – 2018. - №4(128). - С. 482-486.

180 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Хинриксен К., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. Определение влияния ультразвука на нежелательные компоненты отработанного моторного масла // Вестник КазНИТУ. – 2018. - №6(130). - С. 165-171.

181 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Хинриксен К., Калдыбекова Ж.Б., Сакибаева С.А. Адсорбционная очистка отработанного моторного масла вермикулитовым сорбентом // Вестник КазНИТУ. – 2018. - №6(130). -С. 171-177.

182 Syrmanova K., Kovaleva A., Kaldybekova Z., Beloborodov B. Vermiculite Sorbent chemical activation features by organic molecules // ICITE, Industrial Technologies and Engineering: Proceedings V International Conference. – Shymkent, 2018. - Vol.1. - P. 331-334.

183 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. Регенерация отработанных моторных масел // Ауэзовские чтения–16: «Четвертая промышленная революция: новые возможности модернизации Казахстана в области науки, образования и культуры: тр. междунар. науч.-практ. конф. - Шымкент, 2018. – С. 321-325.

184 Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Белобородов Б.Е. Комплексная очистка отработанного моторного масла // Сб. тез. XII междунар. конф. молодых ученых по нефтехимии. – Звенигород, 2018. – С. 760-764.

185 Kaldybekova Zh. B., Syrmanova K.K., Kovaleva A.Y. Polyfunctional sorbents: monograph. – Shymkent: Typography “Alem”, 2018. – 174 p.

186 Сырманова К.К., Калдыбекова Ж.Б., Ковалева А.Е., Байбазарова Э.А., Боташев Е.Т. Вермикулиты Южного Казахстана: получение, свойства, применение. Вопросы современной науки: коллект. науч. монография / под ред. А.А. Еникеева. – М.: Интернаука, 2018. - Т. 29. – 164 с.

187 Пат. 2872 РК. Комбинированный фильтр-адсорбер для очистки отработанных моторных масел/ Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Ботабаев Н.Е.; опубл. 18.06.18, Бюлл. №22. – 4 с.

188 Пат. 2870 РК. Способ очистки отработанных моторных масел/ Сырманова К.К., Ковалева А.Е., Калдыбекова Ж.Б., Ботабаев Н.Е.; опубл. 18.06.18, Бюлл. №22. – 4 с.

189 Cech N.B., Enke C.G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals // Mass Spectrom. – 2001. –Vol.20. - P. 362-387.

190 ГОСТ 12865-67. Вермикулит вспученный. – Введен 1968-07-01. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1968. - 4 с.

191 Arab M., Bougeard D., Smirnov K.S. Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2002. – Vol.4. – P.1957–1963.

192 Vanhaecke F., Vanhoe H., Dams R., Vandecasteele C. The use of internal standards in ICP-MS // Talanta.- 1992. – Vol.39(7). – P.737-742.

193 Hubschmann H. Handbook of GC/MS/ Fundamentals and application. Second Edition. – Verlag: WILEY-VCH, 2009. – 718 p.

194 Бурилов В.А., Антипин И.С. Газовая хроматомасс-спектрометрия: пособие для студентов Химического института им. А.М. Бутлерова. – Казань: Казанский федеральный университет, 2011. – 20 с.

195 Пат. 1503012 РФ. Способ определения содержания вермикулита в руде и продуктах обогащения. / ФИО авторов; опубл. 18.06.18, Бюлл. №22. – 2 с.

## Приложение А

### Удостоверения автора



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

### УДОСТОВЕРЕНИЕ АВТОРА

№ 102770

*Настоящим удостоверяется, что Ковалева Анастасия Евгеньевна (KZ)*

*и Сырманова Кулаш Керимбаевна (KZ); Калдыбекова Жанат Байжановна (KZ); Ботабаев Нуржан Еркебаевич (KZ)*

*является(ются) автором(ами) полезной модели*

(11) 2872

(54) Комбинированный фильтр-адсорбер для очистки отработанных моторных масел

(73) *Патентообладатель:* Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)

(21) 2017/0293.2

(22) 05.05.2017

Вице-министр юстиции  
Республики Казахстан

Н. Пан



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## УДОСТОВЕРЕНИЕ АВТОРА

№ 102759

*Настоящим удостоверяется, что Ковалева Анастасия Евгеньевна (KZ)*

*и Сырманова Кулаш Керимбаевна (KZ); Калдыбекова Жанат Байжановна (KZ); Ботабаев Нуржан Еркебаевич (KZ)*

*является(ются) автором(ами) полезной модели*

(11) 2870

(54) Способ очистки отработанных моторных масел

(73) *Патентообладатель:* Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)

(21) 2017/0294.2

(22) 05.05.2017

Вице-министр юстиции  
Республики Казахстан

Н. Пан

## Приложение Б

### Требования к отработанным маслам

Таблица Б.1 – Нормы и требования, предъявляемые к отработанным маслам

Наименование показателей	Требования ГОСТ 21046-86			Метод испытания
	ММО	МИО	СНО	
Вязкость кинематическая при 50°C, не менее: мм <sup>2</sup> /с. (сСт)	не менее 35	5-35		ГОСТ 33-2000 и п. 5.2 настоящего стандарта
Температура вспышки, (в открытом тигле), °C	не ниже 100	не ниже 120		ГОСТ 4333-87 или ГОСТ 26378.4-83 или ASTM D 92
Массовая доля механических примесей, %	не более 1			ГОСТ 6370-59 или ГОСТ 26378.2-83 или ASTM D 473
Массовая доля воды, %	не более 2			ГОСТ 2477-65 или ГОСТ 26378.1-84 или ASTM D 95
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	не более 905	-	-	

## Приложение В

### Акт производственных испытаний



АКТ № 5-61

09.10.2019

#### О ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЯХ ПО КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКЕ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Мы, нижеподписавшиеся представители ТОО «HILL Corporation» с одной стороны: главный инженер Абдулазизов Эльёр, директор по качеству Кубелекова Улпан Джумахатовна, технолог Хопабаев Бахтияр Зиядинович и представители ЮКТУ им. М.Ауэзова, с другой стороны: д.т.н., профессор кафедры нефтепереработки и нефтехимии Сырманова К.К., докторант кафедры нефтепереработки и нефтехимии Ковалева А.Е., к.т.н., доцент кафедры технологии и безопасности продуктов Калдыбекова Ж.Б. составили настоящий акт о том, что с 21.01.2019 года по 27.02.2019 года были проведены промышленные испытания по комплексной очистке отработанных моторных масел на предприятии ТОО «HILL Corporation».

Развитие направления регенерации отработанных масел является особенно актуальным в свете принятия многими странами курса на улучшение экологической обстановки в мире. Сжигание остатков и их применение в качестве котельного топлива имеют такой неблагоприятный исход, как выброс вредных веществ при горении, отравляющих атмосферу.

Непрерывный рост автопарка во многих странах мира ведет к неуклонному увеличению количества отработанных нефтепродуктов, и, в первую очередь, моторных масел, оказывающих негативное влияние на окружающую среду.

Ресурсы отработанных нефтяных масел оцениваются примерно в 48-50% от потребления свежих продуктов (около 30% всех нефтяных отходов). Для некоторых видов смазочных материалов величины ресурсов сбора сильно разнятся. Так, для моторных масел они составляют от 20 до 40%, а для трансформаторных – 80-90%.

Потребность Казахстана в смазочных материалах покрывается преимущественно импортными поставками. По данным Комитета по статистике РК, в 2017 году потребление данной продукции на внутреннем рынке Республики Казахстан составило 155 978 тонн, в том числе импортировано было 119 869 тонн. Расчетный ресурс отработанных моторных масел в Казахстане составляет не менее 77,989 тонн в год при сборе 50% от потребления свежих продуктов.

Поэтому создание стабильной функционирующей системы сбора отработанных масел, разработка эффективных технологий их регенерации является актуальной проблемой.

Анализ показал, что в стране имеется необходимость в разработке высокоэффективного малозатратного способа регенерации отработанных моторных масел. Способ комплексной регенерации отработанных моторных масел, включающего ультразвуковую (сонохимическую) очистку и адсорбционную доочистку вермикулитовым сорбентом отечественного происхождения позволит не только решить экологическую проблему утилизации масла, но и ввести продукт в повторный оборот.

На базе предприятия ТОО «HILL Corporation» были проведены испытания модельной установки фильтра-адсорбера, разработанного сотрудниками ЮКТУ им. М. Ауэзова, (патент РК на полезную модель №2872) (Приложение 1), с целью очистки

отработанного моторного масла от загрязняющих компонентов в рамках выполнения научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре нефтепереработки и нефтехимии по теме «Разработка технологии получения полифункциональных адсорбентов для повышения качественных характеристик нефти, нефтепродуктов и производственных вод».

Цель проведения испытаний – сравнение физико-химических и эксплуатационных показателей образцов отработанного моторного масла с показателями, полученными в результате использования комбинированного способа очистки и применения модельной установки фильтра-адсорбера.

Согласно разработанной технологии, перед процессом адсорбции отработанное масло подвергалось обработке ультразвуковой установкой. Применялась установка марки И100-6/6 мощностью 5000 Вт с рабочей частотой 20 кГц и амплитудой ультразвуковых колебаний на торце ультразвукового преобразователя 40 мкм. Данный прибор имеет ступенчатую регулировку выходной мощности, 50%, 70% или 100% номинальной выходной мощности. Далее масло направлялось в комбинированный фильтр адсорбер.

В качестве фильтрующей загрузки использовали кислотно-активированный вермикулит, а также фторопласт-4ПМ. Адсорбенты загружали в корпус фильтра и пропускали через аппарат активированное моторное масло, после чего измеряли содержание загрязняющих компонентов и другие физико-химические характеристики. Результаты испытаний представлены в табл.1.

Исходя из дисперсного состава адсорбента (активированного вермикулита) и фильтрующей загрузки, была выбрана принципиальная конструкция адсорбционных установок с неподвижной загрузкой, через которую масло фильтруется нисходящим потоком со скоростью до 15 м/ч.

Регенерация сорбента проводилась выщелачиванием, согласно методике, приведенной в стандарте ISO 15202-2:2001. Процесс протекает при использовании экстрагентов, в качестве которых использовались дистиллированная вода и ацетатно-аммонийный буферный раствор (рН = 4,8). Вытяжка осуществлялась при интенсивном перемешивании в течение 1 часа вермикулита с экстрагентами в соотношении 1:10 и последующим отстаиванием в течение 24 часов. В виду устойчивости сорбентов к выщелачиванию катионов в водной и слабокислой средах, можно свидетельствовать об их экологической безопасности и рекомендовать к повторному применению, либо использованию для других целей.

Степень извлечения ионов металлов в статическом режиме на интеркалированном вермикулите составляет: Pb – 95,37%, Zn – 65%, Al – 78,17%, Ca – 60,72%, Mg – 71,48%, Cu – 90,64%, Cr – 84,17%, Cd – 90,20%, Ba – 64,65%. Т.е. интеркалированный вермикулит обладает лучшей адсорбционной способностью, чем кислотно-активированный сорбент.

Предлагаемый способ обеспечивает эффективную регенерацию масла, т.к. наблюдается снижение содержания металлов, практически полное удаление ароматических углеводородов из состава масла. Происходит повышение вязкости масла до 69,5 мм<sup>2</sup>/с, в 4-5 раз снижается содержание механических примесей, удаляется из состава масла вода, плотность незначительно снижается.

Результаты промышленных испытаний показали, что применение испытуемого фильтра-адсорбера позволяет значительно улучшить физико-химические характеристики отработанного моторного масла и вывести регенерированное масло на уровень качества, сравнимого со свежим маслом. Комбинированный фильтр-адсорбер обеспечивает доочистку отработанного моторного масла от нежелательных углеводородных асфальто-смолистых примесей, фильтрацию остаточного содержания механических примесей и частичную нейтрализацию среды. Проведение регенерации позволяет незначительно повысить индекс вязкости, существенно улучшить высокотемпературные и низкотемпературные свойства.



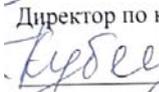
Таким образом, способ регенерации отработанных моторных масел путем ультразвуковой обработки в условиях диспергирования асфальто-смолистых соединений с последующей очисткой вермикулитовым сорбентом универсален, т.к. применим для различных сортов масел, а также обеспечивает эффективную регенерацию масла по экологически чистой, не энергоемкой и дешевой технологии.

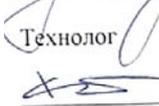
Результаты исследований были применены на ТОО «HILL Corporation» при разработке технических предложений по созданию системы очистки (схемы утилизации) отработанных моторных масел.

От ТОО «HILL Corporation»

Главный инженер

 Абидин Давитов Э.

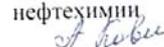
Директор по качеству  
 Кубелов У.Т.

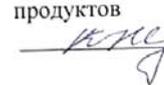
Технолог  
 Хопабаев Б.З.



От ИОКГУ им. М. Ауэзова

Д.т.н., профессор кафедры  
нефтепереработки и нефтехимии  
 Сырманова К.К.

Докторант кафедры нефтепереработки и  
нефтехимии  
 Ковалева А.Е.

Доцент кафедры технологии и безопасности  
продуктов  
 Калдыбекова Ж.Б.