

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.765:621.892.26/.274

### ПРИМЕНЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА И ОРГАНИЧЕСКОГО ОТГОНА ШЛАМА В ПРОИЗВОДСТВЕ МЫЛЬНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ, Ю.А. БУЛАВКА,  
А.И. БОГДАНОВИЧ, А.В. ЗУБОВА  
(Полоцкий государственный университет)

*Исследуются свойства синтезированных пластичных смазок, сырьевыми компонентами которых являлись регенерированное отработанное масло, органический отгон шлама блока очистки производства сульфонатных присадок, стеарат кальция, парафин и петролатум. Показана возможность использования отработанных моторных масел в смеси с отгоном шлама в качестве дисперсионной среды как углеводородных, так и мыльных смазок. Приведен сравнительный анализ физико-химических и некоторых эксплуатационных свойств синтезированных смазок с аналогичными свойствами промышленно производимых Соллидол Ж, Ваерол-Э, вакуумной смазкой. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований в этом направлении. Производство смазок с использованием сырья некавалифицированного применения позволит расширить их ассортимент, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.*

**Введение.** В процессе эксплуатации моторных масел в них накапливаются продукты окисления в виде асфальто-смолистых соединений, нагаров, лаков и других примесей, которые снижают качество масел. Резкое ухудшение эксплуатационных характеристик моторных масел наступает тогда, когда моюще-диспергирующие присадки, удерживающие продукты окисления моторного масла в коллоидном состоянии, в свободном состоянии практически исчерпаны. При данных условиях продукты окисления начинают выпадать в осадок, тем самым вызывая износ двигателя. Такое состояние моторного масла свидетельствует о необходимости его замены.

Отработанные моторные масла токсичны и канцерогенны, имеют невысокую степень биоразлагаемости (10...30 %), являются существенным источником загрязнения окружающей среды, так как сливание их в почву и водоемы в настоящее время превышает по объему аварийные сбросы и потери нефти при ее добыче, транспортировании и переработке, а при их утилизации методом сжигания происходит загрязнение атмосферы диоксидом серы, хлорорганическими соединениями, тяжелыми металлами и др. [1]. В связи с этим большое значение имеет полное или частичное восстановление качества отработанных масел с целью их повторного использования.

Для восстановления отработанных масел применяются технологические операции, основанные на физических, физико-химических, химических процессах, и заключаются в обработке масла с целью удаления из него продуктов старения и загрязнения. Последовательность методов технологических процессов представлена на рисунке 1 [2].

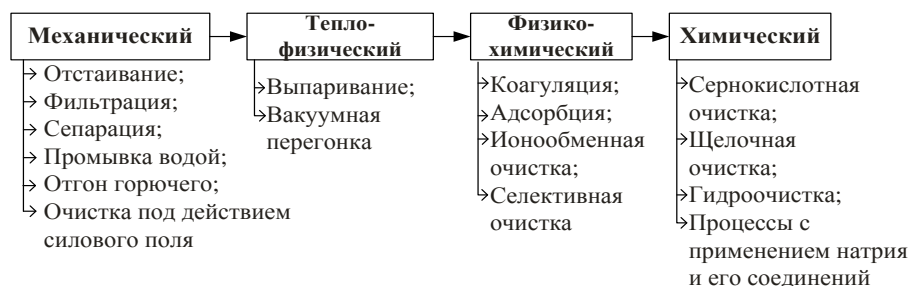


Рис. 1. Методы восстановления отработанного масла

Анализ современного состояния проблемы очистки отработанных масел свидетельствует о его фактической нерешенности как в теории, так и на практике, однако подавляющее большинство исследователей придерживаются мнения о том, что комбинирование очистки (с помощью отстойников, фильтров, центрифуг, адсорберов и др.), регенерации (коагуляций, сернокислотной очисткой и др.) и вторичной переработки (вакуумной перегонкой, экстракцией, гидроочисткой и др.) отработанных моторных

масел является наиболее рациональным методом их восстановления. На сегодняшний день доля регенерируемых масел от объема их производства в Англии составляет 10 %, в Японии – 5, в США – 4, в странах СНГ всего около 3 %. Следует отметить, что существующие методы регенерации отработанных масел характеризуются значительными энергетическими и материальными затратами.

Повторное использование отработанных моторных масел после очистки по прямому назначению в чистом виде или в смеси со свежим маслом требует квалифицированного подбора соответствующих пакетов присадок, однако и в этом случае регенерированные масла подвержены более интенсивному старению по сравнению с маслами, полученными традиционным способом.

В последние годы активно ведутся разработки в области использования отработанных и регенерированных моторных масел в качестве дисперсионной среды пластичных смазок, эмульсий и прочих масляных жидкостей [3 – 6].

Цель данной работы – регенерация отработанного моторного масла (ОММ), выявление возможности использования регенерированного моторного масла (РММ) в качестве дисперсионной среды пластичных смазок, а также поиск путей использования органического отгона шлама блока очистки производства высокощелочных сульфонатных присадок.

**Объекты исследований.** В качестве дисперсионной среды выбрано отработанное всесезонное полусинтетическое моторное масло ENEOS Semi-Synthetic (SAE: 10W-40, API: SL, ILSAC: GF-3), произведенное на нефтеперерабатывающем предприятии «Nippon Oil Co» (Япония), пробег которого составил 15 тыс. км. Входной анализ данного сырьевого компонента показал изменение внешнего вида (жидкость черного цвета с механическими примесями), снижение плотности и кинематической вязкости (при 40 и 80 °С) и увеличение кислотного числа относительно свежего масла. Вовлечение данного компонента в пластичную смазку в необработанном виде нецелесообразно вследствие его высокой коррозионной активности и летучести, вероятности абразивного износа пар трения, обусловленной присутствием неорганических примесей. В связи с этим для частичного восстановления эксплуатационных свойств выполнена его очистка по схеме, представленной на рисунке 2.

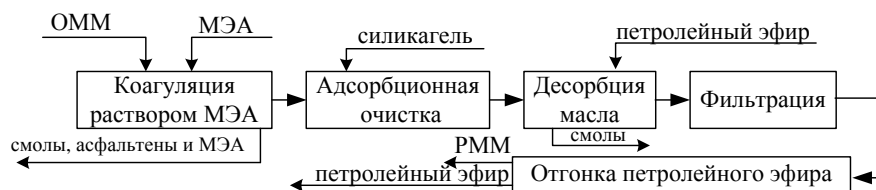


Рис. 2. Схема очистки отработанного моторного масла

Первоначально отработанное моторное масло подвергнуто коагуляции раствором моноэтаноламина (МЭА) для разрушения коллоидной системы и нейтрализации нафтеновых и нафтеноароматических кислот. В работе [7] показано, что при использовании в качестве коагулянта МЭА наблюдается наилучший эффект. Отработанное масло после коагуляции МЭА представляет собой эмульсию, состоящую из основы масла (дисперсионная среда), смол и асфальтенов (дисперсная фаза). Далее проведена адсорбционная очистка на крупнопористом сорбенте типа силикагеля ШСКГ, десорбция масла петролейным эфиром, извлечение оставшихся примесей загрязнений фильтрацией и выпаривание петролейного эфира.

Одной из задач работы являлось выявление возможности использования отгона шлама блока очистки сульфонатных присадок цеха № 3 СООО «ЛЛК-Нафтан» в производстве пластичных смазок. Данный вид отхода ранее использовался для получения присадки ГСК [8], производство которой в настоящий момент остановлено, часть отгона шлама сейчас добавляется при получении низкокислотного гудрона. В сложившихся условиях актуальным является поиск дополнительных возможностей его рационального применения на самом предприятии.

С целью отделения органической части от концентрата кальциевых соединений отгон шлама подвергли очистке по схеме, приведенной на рисунке 3.

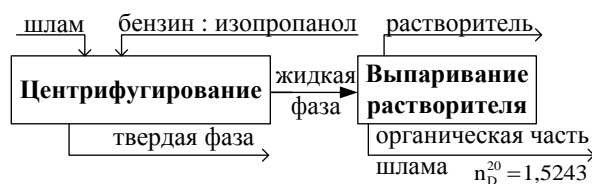


Рис. 3. Схема отделения органической части отгона шлама

В качестве загустителя мыльных смазок использован стеарат кальция (ТУ 2432-061-5685807-04) продукт ОАО «БелХим», углеводородных – парафин нефтяной твердый марки Т-1 (ГОСТ 23683-89) производства ОАО «Завод горного воска» и петролатум ПС-55 (ТУ 38.401166-90; изм. 2 от 20.06.2011) производства ОАО «Нафтан».

**Методика синтеза смазок.** Углеводородные смазки, загустителем которых является парафин и петролатум, получали следующим образом [9; 10]: взвешивали необходимые компоненты смазки (парафин, петролатум, регенерированное масло, органический отгон шлама) из расчета на общую массу готовой смазки – 100 г; в варочный аппарат загружали загуститель, регенерированное масло (в некоторых случаях добавляли отгон шлама); содержимое аппарата при непрерывном перемешивании подогревали до 80...85 °С и выдерживали 1 ч; не прекращая перемешивания, смазку охлаждали в варочном аппарате, затем выгружали.

Мыльные пластичные смазки получали следующим образом [9; 10]: взвешивали необходимые компоненты смазки (стеарат кальция, регенерированное масло, органический отгон шлама) из расчета на общую массу готовой смазки – 100 г; в варочный аппарат загружали регенерированное масло (в некоторых случаях добавляли отгон шлама), воздушно-сухое кальциевое мыло и воду (0,5 мл); содержимое аппарата при непрерывном перемешивании подогревали до 110...115 °С и выдерживали 30 мин; затем мыльно-масляный расплав охладили до 105 °С и добавили ещё 0,5 мл воды; не прекращая перемешивания, смазку охлаждали в варочном аппарате.

**Результаты и их обсуждение.** В лабораториях кафедры химической технологии топлив и углеводородных материалов УО «ПГУ» синтезирован ряд образцов пластичных смазок на основе регенерированного масла с добавлением отгона шлама и без него, компонентный состав и принятое условное обозначение шести отобранных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

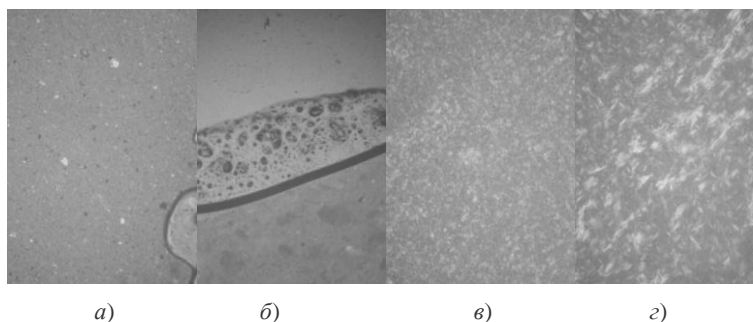
Компонентный состав и условное обозначение синтезированных пластичных смазок

Условное обозначение смазки	Тип смазки	Компонентный состав пластичных смазок			
		дисперсионная среда	% масс.	загуститель	% масс.
М-1	Мыльная	Отгон шлама	85	Стеарат кальция	15
М-2	Мыльная	Регенерированное масло	47	Стеарат кальция	16
		Отгон шлама	37		
У-1	Углеводородная	Регенерированное масло	63	Парафин	37
У-2	Углеводородная	Регенерированное масло	31,5	Парафин	37
		Отгон шлама	31,5		
У-3	Углеводородная	Регенерированное масло	70	Петролатум	30
У-4	Углеводородная	Регенерированное масло	41	Петролатум	30
		отгон шлама	29		

Полученные смазки проявляют высокие адгезионные свойства к металлу, хорошо удерживаются на наклонных и вертикальных поверхностях. Для пластичных смазок характерен длительный период формирования стабильной структуры («время созревания») 10...14 дней), во время которого их свойства (температура каплепадения, пенетрация и др.) значительно изменяются, в связи с этим определение основных эксплуатационных характеристик осуществляли по прошествии «времени созревания».

Структура полученных смазок исследовалась по ГОСТ 9270-86 на микроскопе «Axiovert-10» в тонком слое смазки в отраженном поляризованном свете при увеличении 100 крат.

На рисунке 4 представлены микроснимки синтезированных смазок М-1, М-2, У-3, У-4.

Рис. 4. Микроснимки синтезированных смазок М-1(а), М-2(б), У-3(в), У-4(з) при увеличении 100<sup>х</sup>

Установлено, что структура углеводородных смазок анизотропна и мелкодисперсна, однако изучить структурированную дисперсию, образованную трехмерным каркасом стеарата кальция, можно при увеличении более 15 000 крат. Установлено изменение структуры углеводородных смазок на петролатуме при вовле-

чении в них отгона шлама, смазка У-4 (рис. 4, з) имеет более крупные равномерно распределенные анизотропные кристаллы в отличие от смазки без отгона шлама У-3 (рис. 4, в). Можно предположить, что отгон шлама проявляет себя в смазке как ПАВ, увеличивая число центров дисперсионного взаимодействия.

Для сравнительного анализа показателей качества и условий эксплуатации синтезированных пластичных смазок выбраны промышленно производимые аналоги – мыльная смазка общего назначения Солидол Ж (ГОСТ 1033-79) и углеводородные – уплотнительная вакуумная смазка (ГОСТ 38 0183) и канатная Ваерол-Э (ТУ 385901136-89).

Свойства синтезированных мыльных смазок, определенных после стадии их созревания, в сравнении с промышленно производимыми приведены в таблице 2, углеводородных – в таблице 3.

Таблица 2

Сравнительный анализ свойств синтезированных мыльных смазок с промышленно производимой смазкой

Показатели	М-1	М-2	Солидол Ж	Метод испытания
Внешний вид	однородная липкая мазь		однородная мазь без комков	визуально
Цвет	темно-коричневый	черный	коричневый	
Температура каплепадения, °С	155	91	не ниже 75	ГОСТ 6793-74
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм за 5 с	280	260	230-290	ГОСТ 5346-78
Кислотное число, мг КОН/г	отс.	отс.	отс.	ГОСТ 5985-79
Испаряемость, за 1 ч, % масс. не более, при				ГОСТ 9566-74
	100 °С	0,86	0,51	
	150 °С	2,50	1,57	0
Коллоидная стабильность, % масс.	12,95	12,38	не более 13	ГОСТ 7142-74
Температурный интервал применения, °С	-20...100	-20...70	-25...65	ГОСТ 5734-76

Таблица 3

Сравнительный анализ свойств синтезированных углеводородных смазок с промышленно производимыми смазками

Показатели	У-1	У-2	У-3	У-4	Вакуумная	Ваерол-Э
Внешний вид	однородная мазь				липкая каучукоподобная	однородная мазь
Цвет	светло-коричневого цвета	коричневого цвета	темно-коричневого цвета	темно-коричневого цвета	темно-коричневая	бурого цвета
Температура каплепадения, °С	38	42	51	60	не ниже 50	52...60
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм за 5 с	300	260	210	240	235	230...250
Испаряемость за 1 ч, % масс. не более, при						
	100 °С	0,00	10,34	0,35	0,15	–
	150 °С	2,00	11,47	1,45	1,13	–
Температурный интервал, °С	-20...30	-20...30	-20...40	-20...50	0...40	-30...50

Температура каплепадения и пенетрация смазок являются показателями, характеризующими воспроизводимость свойств в процессе производства смазок. Установлено, что как углеводородных, так и мыльных смазок температура каплепадения растет с увеличением концентрации отгона шлама в смазке, что, возможно, объясняется построением более прочного структурного каркаса.

По значениям показателя пенетрации синтезированные смазки можно отнести согласно классификации смазок по консистенции (деформируемости) на сорта NLGI от 1 до 3 (от «мягкой» до «почти твердой»). Испытания на морозостойкость показали, что выбранные синтезированные смазки выдерживают испытание при температуре ниже -20 °С.

Сравнительный анализ свойств синтезированных мыльных смазок с промышленными аналогами показал, что смазка М-2 наиболее соответствует по своим характеристикам смазке Солидол Ж, однако необходимы дополнительные исследования реологических свойств (эффективная вязкость, предел прочности и др.) синтезированных смазок для подтверждения возможности их использования в качестве антифрикционных.

Из таблицы 3 видно, что синтезированные углеводородные смазки У-3 и У-4 схожи по свойствам с промышленно производимыми – уплотнительной вакуумной и канатной смазкой Ваерол-Э, по большинству показателей синтезированные углеводородные смазки соответствуют консервационной смазке ГОИ-54п (ГОСТ 3276) и канатной Е-1 (ГОСТ 15037-69).

В ходе исследований установлено, что для приготовления смазок целесообразно использовать в качестве дисперсионной среды только РММ, так как не образуется стабильного трехмерного структурного каркаса, смазочные композиции – полужидкие, имеют консистенцию сметаны, что не соответствует структуре пластичной смазки. Вероятно, отгон шлама, вовлекаемый в смазку, выступает в роли вязкостной присадки и частично проявляет свойства загустителя. В данном случае, вероятно, происходят изменения составляющих агрегативной комбинации при добавлении отгона шлама в объем регенерированного масла, что приводит к некоторой перегруппировке и образованию новой агрегативной комбинации, которая может существенно отличаться от исходной силами межмолекулярных взаимодействий, объемной и поверхностной активностью. Можно предположить наличие инверсии кристаллической структуры за счет взаимного перехода и переориентации структур, создаваемых молекулами парафиновых углеводородов и ПАВ, содержащимися в смеси дисперсионной среде.

**Выводы.** Полученные результаты исследований вовлечения регенерированного моторного масла и отгона шлама блока очистки производства высокощелочных сульфонатных присадок в дисперсионную среду углеводородных и мыльных пластичных смазок показали положительный эффект и свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований в этом направлении. Производство смазок с использованием сырья некачественного применения позволит расширить ассортимент пластичных смазок, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смазочные материалы и проблемы экологии / А.Ю. Евдокимов [и др.]. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. – 424 с.
2. Пальгунов, П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 352 с.
3. Скобельцин, А.С. Исследование возможности использования отработанных моторных масел в качестве дисперсионной среды мыльных смазок / А.С. Скобельцин, В.Л. Немец // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2005. – № 9. – С. 32 – 37.
4. Покровская, С.В. Пластичные смазки на основе низкомолекулярного полиэтилена завода «Полимир» ОАО «Нафтан» / С.В. Покровская, Н.В. Ощепкова, Ю.А. Булавка // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2009. – № 8. – С. 173 – 176.
5. Использование отработанного моторного масла и нефтеполимерных смол для образования и стабилизации эмульсий / В.Г. Бондалетов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2005. – № 2. – С. 34 – 38.
6. Смазочная композиция на основе отработавшего моторного масла / В.В. Остриков [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 35 – 37.
7. Мухортов, И.В., Зависимость свойств регенерированного моторного масла от глубины очистки сырья / И.В. Мухортов, Е.И. Брагина // Техническая эксплуатация, надежность и совершенствование автомобилей. – Челябинск, 1996. – С. 88 – 92.
8. Василенко, Г.Д. Переработка и использование отходов производства присадок к смазочным материалам / Г.Д. Василенко, Г.Н. Грунин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 49 с.
9. Ищук, Ю.Л. Технология пластических смазок / Ю.Л. Ищук. – Киев: Наукова думка, 1986. – 147 с.
10. Смидович, Е.В. Практикум по технологии переработки нефти / Е.В. Смидович; под ред. Е.В. Смидович и И. П. Лукашевич. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

Поступила 28.06.2012

#### USE OF RECYCLED WASTED MOTOR OIL AND ORGANIC SLUDGE IN THE PRODUCTION OF SOAP AND HYDROCARBON GREASES

S. POKROVSKAYA, Y. BULAUKA, A. BOGDANOVICH, A. ZUBOVA

*This article is devoted to actual theme, such as involving of secondary resources into production of soap and hydrocarbon greases, they are wasted motor oils and organic sludge. Wastes which are not regenerated due to their physicochemical properties are dangerous environmental pollutants. The possibility of using used motor oils treated and organic sludge as dispersion medium in production of soap and hydrocarbon greases was investigated. Scientific-production task of repeated use of wasted oils and organic sludge is given.*