

В. А. Дорогочинская
Л. Станьковский
А. А. Молоканов
Б. П. Тонконогов

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ



РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
имени И. М. ГУБКИНА

Кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии

В. А. Дорогочинская
Л. Станьковский
А. А. Молоканов
Б. П. Тонконогов

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

Учебное пособие

*Рекомендовано ученым советом
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
в качестве учебного пособия для студентов
образовательных организаций высшего образования,
обучающихся по направлению подготовки 18.04.01
«Химическая технология» (уровень магистратуры)*

Москва 2019

УДК 665.765-404
Д69

Рецензенты:

Д. С. Колыбельский – к.т.н., главный инженер
ПАО НК «Роснефть» – МЗ «Нефтепродукт»

Л. С. Яновский – д.т.н., профессор, начальник отдела
«Специальные авиационные двигатели и «химмотология»
ФГУП «ЦИАМ им. П. И. Баранова»

**Дорогочинская В. А., Станьковский Л., Молоканов А. А.,
Тонконогов Б. П.**

Д69 **Технология переработки отработанных масел:** Учебное пособие / Под ред. В. А. Дорогочинской. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2019. – 157 с.

ISBN 978-5-91961-382-4

Рассмотрена классификация, состав и физико-химические свойства отработанных масел, их состояние и проблемы сбора. Описана их промышленная подготовка и переработка, методы контроля качества сырья и химмотологические свойства продуктов. Приведенный материал поможет будущим специалистам свободно пользоваться литературой в области химической технологии производства и химмотологии смазочных материалов.

Пособие предназначено для бакалавров, магистрантов, аспирантов нефтегазовых вузов, а также специалистов в области сбора, использования и переработки отработанных масел. Материалы учебного пособия рекомендованы для включения в курс лекций, читаемых по специальности 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология».

Учебное пособие подготовлено на кафедре химии и технологии смазочных материалов и химмотологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина.

ISBN 978-5-91961-382-4

© Дорогочинская В. А.,
Станьковский Л.,
Молоканов А. А.,
Тонконогов Б. П., 2019
© РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И. М. Губкина, 2019

Оглавление

АББРЕВИАТУРЫ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	7
Предисловие	9
Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ СВЕЖИХ И ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ.....	15
1.1. СВЕЖИЕ НЕФТЯНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАСЛА	15
1.2. Изменения состава масел при применении и состав отработанных масел.....	19
1.3. Примеси и загрязнения в отработанных маслах	22
1.4. Изменение состава разных групп масел	29
Глава 2. СБОР ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ.....	31
2.1. Классификация отработанных масел	31
2.2. Современное состояние сбора и переработки ОМ в Российской Федерации.....	34
2.3. Характеристика реальных образцов отработанных масел	41
Глава 3. ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ.....	47
3.1. Использование отработанных масел в промышленно развитых странах и в Российской Федерации.....	47
3.2. Основные стадии переработки отработанных масел	51
3.2.1. Стадия предварительной очистки	53
3.2.2. Стадия перегонки предварительно очищенных ОМ.....	60
3.2.3. Стадия доочистки	61
3.3. Технологические схемы заводов по переработке ОМ	65
Глава 4. КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ ОТ ПРИМЕСЕЙ	75
4.1. Общее описание процесса.....	75
4.2. Коагулянты	80
4.2.1. Коагулянты (электролиты) кислой реакции	80
4.2.2. Коагулянты (электролиты) щелочной реакции.....	82
4.2.3. Проектирование композиции коагулянта щелочной реакции	86
4.2.4. Действие ПАВ совместно со щелочными коагулянтами..	93
4.2.5. Оценка эффективности действия алканоламинов	106
4.3. Сравнение эффективности действия различных коагулянтов и их композиций	108

Глава 5. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ	115
5.1. Отбор проб отработанных масел.....	115
5.2. Стандартные методы контроля	123
5.3. Специальные методы исследования отработанных масел.....	127
5.4. Комплексы методов испытаний в заводской практике.....	141
Литература	143

АББРЕВИАТУРЫ И СОКРАЩЕНИЯ

ААС	– атомно-абсорбционная спектроскопия
АВТ	– атмосферно-вакуумная трубчатка
АЭС	– атомно-эмиссионная спектроскопия
АЭС	– атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
ИСП	– базовые масла
БМ	– базовые масла
ВСГ	– водородсодержащий газ
ГЛБ	– гидрофильно-липофильный баланс
ГОС	– гетероорганические соединения
ГОСТ	– межгосударственный стандарт
ГОСТ Р	– государственный стандарт Российской Федерации
ГСМ	– горюче-смазочные материалы
ДЭГ	– диэтиленгликоль
ЕС	– Европейский союз, Евросоюз (The European Union)
ИВ	– индекс вязкости
КМЦ	– карбоксиметилцеллюлоза
КЧ	– кислотное число
КЩК	– композиция щелочного коагулянта
МИО	– масла промышленные отработанные
ММ	– моторные масла
ММГЧ	– молекулярная масса гидрофильной части
ММО	– масла моторные отработанные
ММОВ	– молекулярная масса оксигенированного вещества
ММЭЧ	– молекулярная масса этоксилированной части
МЭА	– моноэтаноламин
МЭГ	– моноэтиленгликоль
МЭК	– метилэтилкетон
ОМ	– отработанные масла
ПАВ	– поверхностно активные вещества
ПАГ	– полиалкиленгликолевые масла
ПАО	– полиальфаолефиновые масла

ПАУ	– полициклические ароматические углеводороды
ПДК	– предельно допустимая концентрация
ПХБ	– полихлорированные бифенилы, полихлорбифенилы
РПИ	– роторно-плёночный испаритель
РФА	– рентгенофлуоресцентный анализ
РЗ-СМ	– Рязанский завод смазочных материалов, ООО
САВ	– смолисто-асфальтеновые вещества
СМ	– смазочные масла
СНО	– смесь нефтепродуктов отработанных
СОЖ	– смазочно-охлаждающие жидкости
СОЗ	– стойкие органические загрязнители
СОТС	– смазочно-охлаждающие технологические средства
СТП	– стандарт предприятия
$T_{\text{всп.}}$	– температура вспышки в открытом тигле
T_3	– температура застывания;
ТИФ	– температура инверсии фаз
ТОС	– термоокислительная стабильность
ТР ТС	– Технический регламент Таможенного союза
ТУ	– технические условия
ЧО	– число омыления
ЩЧ	– щелочное число
ECD	– электронозахватный детектор
ASTM	– Американское общество по тестированию и материалам (American Society for Testing and Materials)
GC	– газовая хроматография
GEIR	– Европейская ассоциация переработки отработанных масел
PCB	– полихлорированные бифенилы (ПХБ)
PCBT	– полихлорированные бензилтолуолы
PCT	– полихлорированные терфенилы
н.д.	– нет данных

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Отработанное масло:

1) в соответствии с ГОСТ 26098-84 означает *техническое масло*, проработавшее срок или утратившее в процессе эксплуатации качество, установленное в нормативно-технической документации, и слитое из рабочей системы;

2) бывшее в употреблении минеральное или синтетическое масло, или их смесь, у которых вследствие старения настолько изменились физико-химические свойства, что они не могут применяться по основному назначению и подлежат замене после установленного срока;

3) масла, потерявшие требуемое качество вследствие длительного хранения.

Техническое масло – жидкий нефтепродукт или синтетический продукт, смазывающий трущиеся поверхности; применяется при консервации изделий, в качестве электроизоляционного материала и для технологических нужд.

Отработанные нефтепродукты (Used petroleum products) – масла, промывочные нефтяные жидкости, смеси нефти и нефтепродуктов, образующиеся при зачистке средств хранения, транспортирования, извлекаемые из нефтесодержащих вод.

Регенерированное масло (Recovered oil) – техническое масло, получаемое очисткой отработанного масла физическими, химическими и физико-химическими методами, с эксплуатационными свойствами, восстановленными до требований нормативно-технической документации.

Восстановление качества масла различается по месту установки, сложности оборудования и производственного процесса.

1. Качество масла в циркуляционных системах (поддерживают с помощью фильтров, центрифуг, отстойников, долива свежего масла), на определённом уровне, что продлевает срок его службы без прекращения работы смазываемого оборудования. В отдельных случаях качество масла сохраняется с помощью довольно сложных систем очистки, например, для смазки турбин.

2. Очистка масла с полным восстановлением его качества (регенерация) происходит в передвижной или стационарной установке после его слива из смазываемого оборудования или прекращения работы. Очистка может включать фильтрацию, адсорбцию, выпаривание или центрифугирование воды и механических примесей, добавление присадок. Это могут быть достаточно сложные комплексы, например, для очистки трансформаторных масел, дающие возможность повторного применения этого же масла в трансформаторе. Регенерация масла обеспечивает высокий выход очищенного продукта (до 95%), который может быть использован аналогично свежему идентичной марки.

3. Очистка масла с получением базовых компонентов для производства масел (повторная переработка). В этом случае сырьё может быть смесью масел различного качества и степени загрязнённости, из разного оборудования, со всякого рода посторонними загрязнениями. Перерабатывают обычно такую смесь на отдельном заводе, а выход масел, как правило, составляет 50–70 %. Это самый экономически обоснованный и массовый случай из перечисленных.

4. Утилизация отработанного масла (ОМ) путем вовлечения в состав топлива или сырья для него (например, в процессе крекинга или добавления к сырой нефти), а также путем производства других продуктов на его основе, например, смазок.

Предисловие

Отработанные масла (ОМ) – источник экологической опасности, которая усугубляется примесями, возникающими при эксплуатации и содержащимися в некоторых видах смазочных материалов (табл. 1). Особую экологическую угрозу ОМ представляют, когда попадают в почву и водоёмы.

Таблица 1

Источники вредных примесей в ОМ

Вредная примесь	Источник
Полихлорбифенилы (ПХБ)	Синтетические трансформаторные масла, применяли с 1937 по 1993 гг.)
Сложные эфиры фосфорной кислоты	Негорючие гидравлические жидкости
Тяжёлые металлы	Продукты износа
Поверхностно активные вещества (ПАВ)	Эмульсолы
Канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	Продукты старения смазочных масел (СМ)

В то же время ОМ следует рассматривать как ресурс ценного сырья. Потенциал смазочных масел в отработанных моторных маслах, в среднем, примерно 80 % масс.

Законодатели считают, что экологическую безопасность отходов необходимо обеспечить, в первую очередь, их рациональным использованием. Такой же подход превалирует в большинстве стран мира и стимулируется законодательной базой.

В соответствии с законом, ОМ внесены в Федеральный классификационный каталог отходов как группа 540000 и подлежат паспортизации. На практике их относят к отходам 3-й группы опасности.

Одним из основных поставщиков ОМ является автотранспорт.

Автопарк России большой – на 01.01.2018 он насчитывал 50,6 млн. единиц, из них легковых – 42,4 млн. (табл. 2). За последние 15 лет количество автомобилей в России выросло приблизительно в два раза и продолжает расти примерно на 1,5–2 млн. единиц в год. Значительная часть легковых автомобилей (до 95 %) оснащена бензиновыми двигателями, и только чуть больше 5 % – дизельными. Среди легковых автомобилей более 20 % – это внедорожники или кроссоверы.

Таблица 2

Российский автотранспортный парк на 01.01.2018

Группа автомобилей	Парк автомобилей		Средний возраст, годы	Доля автомобилей, %, старше	
				10 лет	15 лет
	млн. шт	доля, %			
Легковые	42,4	84	12,5	54	>32
Легкие коммерческие автомобили	>4,1	8	н.д.	н.д.	н.д.
Грузовые	>3,7	7	20	н.д.	>65
Автобусы	>0,4	1	15,5	н.д.	>46
Мотоциклы	2,375	–	>26	н.д.	>90

На долю дизельных автобусов приходится почти половина от их общего числа, а на долю дизельных грузовиков – две трети. Средний возраст автомобилей высокий из-за большой доли старых автомобилей: по данным Автостата, машин старше 10 лет более 54 % от общего парка, это более 27 млн. единиц. Новых машин (до 3 лет) менее 9 %, т.е. 3,75 млн. единиц. Современным экологическим стандартам Евро-4 и Евро-5 соответствует лишь каждая третья и восемнадцатая легковая машина или восьмая и двадцать восьмая грузовая (табл. 3).

Таблица 3

**Структура российского автопарка по нормам токсичности
на 01.01.2018**

Норма токсичности		Группа автомобилей		
		Легковые	Легкие коммерческие автомобили	Грузовые
<Евро-2	тыс. единиц	13 288,9	1 826,6	2 427,1
	доля, %	31,4	45,1	65,0
Евро-2	тыс. единиц	5 157,8	654,9	319,2
	доля, %	12,2	16,1	8,5
Евро-3	тыс. единиц	6 220,7	626,1	408,4
	доля, %	14,6	15,4	10,9
Евро-4	тыс. единиц	12 178,9	849,6	449,7
	доля, %	28,7	21,0	12,1
Евро-5	тыс. единиц	5 541,3	96,0	129,0
	доля, %	13,1	2,4	3,5

Источником самых больших объемов отработанных масел (ОМ) являются моторные. Объем и качество ОМ напрямую зависит от возраста автомобиля, в частности, масло загрязняется не полностью сгоревшими углеводородами и сажой, продуктами износа, а также быстрее и сильнее окисляется.

В то же время собирать именно использованные масла из автомобилей – задача не из легких, так как нет законодательной, экономической и материальной базы. Основная доля автотранспортных средств принадлежит физическим лицам, а потому трудно контролировать утилизацию большей части ОМ законными экологически безопасными методами. Эффективным сбор ОМ как от физических, так и от юридических лиц, может быть только в соответствии с законодательной базой в этой области.

Много масел для двухтактных двигателей теряется безвоз-

вратно и может быть переработано в крайне ограниченном количестве – для мотоциклов, моторных лодок и катеров, мелких и крупных судов и всевозможной мелкой техники.

В последние годы потребление смазочных масел в России составляло 1,4–1,6 млн. т в год.

Часть потребляемых масел теряется в процессе эксплуатации, причем в первую очередь используемые в проточных системах смазки (к примеру, осевые или консервационные). Считается, что из ~50 % потребляемого масла образуются отходы. А отдельные виды свежих масел можно собрать и переработать – от 8 до 80 % (табл. 4).

В отдельных государствах собирают ОМ в объеме 45 % от свежих. В первую очередь, это относится к Германии, Швеции, Норвегии и Финляндии, меньше сбор ОМ в Бельгии, Голландии и Франции.

В России сбор и переработка ОМ лицензируется.

Сбор ОМ интересен, прежде всего, тем, что снижает экологическую угрозу. Из-за отсутствия квалифицированной системы сбора ОМ большая часть их попадает в окружающую среду и оказывает на нее губительное воздействие.

ОМ крайне медленно разлагаются, их экологическая опасность заключается в следующем:

- канцерогенных ПАУ в них значительно больше, чем в свежих;
- в отработанных промышленных маслах могут быть канцерогенные нитрозоамины;
- в следовых количествах можно найти такие опасные элементы, как свинец, барий, хром, кадмий;
- возможны галогенсодержащие соединения, образующиеся при разрушении присадок, особенно при неконтролируемом использовании импортных масел и пакетов присадок;

- могут содержать нехарактерные для них другие опасные или токсичные вещества, которые попадают в них при смешении с другими отработанными продуктами.

Кроме экологии, следует отметить и экономическую целесообразность сбора ОМ, обеспечивающего заводы по их переработке (табл. 4).

Таблица 4

Объемы возможного сбора различных отработанных масел

Группа масел	Объемы возможного сбора, % расхода свежих масел	
	минимальные	максимальные
Авиационные	10	25
Моторные для бензиновых двигателей	30	45
Моторные для дизельных двигателей	30	40
Дизельные тепловозные	25	35
Дизельные судовые	8	12
Трансмиссионные	22	56
Индустриальные	35	50
Турбинные	35	55
Гидравлические	60	80
Компрессорные	35	80
Обкаточные	70	80
Осевые	20	60
Нефтяные промывочные жидкости	50	—

В 2017 году в России переработка ОМ в базовые масла составляла примерно 40 тыс. т. Следует ожидать, что в будущем объёмы сбора и переработки будут возрастать.

Спрос на переработку ОМ должен учитывать специфические условия российского рынка, качество доступной сырьевой базы и степень легирования современных смазочных масел. Последнее делает технологии переработки неэффективными.

Необходимо также помнить, что Россия – страна больших расстояний, а значит, повышенных транспортных затрат и несопоставимой с другими странами стоимостью сбора ОМ. Поэтому

может оказаться целесообразным строительство небольших заводов по переработке ОМ вблизи источников сырья. Таким заводам нужны относительно простые технологии и недорогое аппаратное оформление.

Использование ОМ в России нашло отражение в двух стандартах:

ГОСТ Р 55832-2013. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Экологически безопасная ликвидация отработанных масел;

ГОСТ Р 56828.30-2017. Наилучшие доступные технологии. Ресурсосбережение. Методология обработки отходов в целях получения вторичных топливно-энергетических ресурсов.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ СВЕЖИХ И ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

Отработанные масла (ОМ) представляют собой сложные смеси моторных, промышленных, гидравлических и других видов масел, собранных в автосервисах, локомотивных и автобусных депо, на электростанциях и других объектах. Важной проблемой переработки таких смесей считается непостоянство сырья и различные синтетические масла в нем, так как на стадии сбора практически невозможно сортировать основную часть ОМ.

Чтобы понять, что представляют собой отработанные масла, необходимо рассмотреть состав свежих масел и процессы, с ними происходящие при эксплуатации всевозможных машин и механизмов.

1.1. Свежие нефтяные и синтетические масла

По происхождению масла делятся на нефтяные, синтетические, частично синтетические и растительные.

Нефтяные (минеральные) масла. В России около 90 % потребляемых масел являются нативными нефтяными.

Нефтяные базовые масла, полученные по традиционным схемам производства и очистки, представляют собой сложные смеси углеводородов (его атомов в молекуле от 20 до 60), выкипающие при температуре от 300 °С. В сырьевых масляных фракциях и остатке содержатся углеводороды и различные гетероорганические соединения (ГОС) следующих типов:

- парафины нормального и изостроения с молекулярной массой от 250 до 600,
- нафтены би-, три- и полициклические,

– полициклические ароматические (ПАУ) и нафтено-ароматические углеводороды с тремя и более циклами и с короткими боковыми цепями,

Большую часть составляют гибридные углеводороды:

– парафино-нафтеновые с 1–4 одинаковыми или разными циклами сочлененного или конденсированного типа строения и радикалами разной длины и степени разветвленности,

– парафино-ароматические: моно-, би-, полициклические с радикалами разной длины и степени разветвленности,

– парафино-нафтено-ароматические различной степени цикличности (би- и полициклические) и соотношения бензольных и насыщенных колец, с длинными алкильными цепями нормального и изостроения,

– смолистые и смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) и гетероорганические соединения (ГОС), содержащие кислород, серу, азот и в малых количествах – некоторые металлы – ванадий, никель, железо, молибден, медь и другие.

Среди этих соединений есть желательные для масел компоненты, отвечающие требованиям к базовым маслам (БМ), и нежелательные, ухудшающие свойства товарных масел (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Желательные и нежелательные компоненты базовых масел

Компоненты нефтяных базовых масел	
Желательные	Нежелательные
Изопарафиновые углеводороды	Твердые парафиновые и изопарафиновые углеводороды
Нафтеновые и парафино-нафтеновые углеводороды	Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и нафтено-ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями
Моно- и бициклические ароматические и нафтено-ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями	Смолистые и смолисто-асфальтеновые соединения
	Гетероорганические соединения

Нежелательные компоненты заметно снижают как физико-химические свойства – вязкость, коксуемость, плотность, цвет, так и эксплуатационные – вязкостно-температурные, низкотемпературные, стабильность к окислению (табл. 1.2, рис. 1.1).

Нефтяные масла получают последовательным удалением нежелательных компонентов из масляных дистиллятов и остатка, поэтому их свойства зависят от свойств исходной нефти и глубины очистки. Эти масла имеют индекс вязкости примерно 85–100 единиц.

Таблица 1.2

Влияние углеводородного состава на характеристики масел

Углеводороды	Достоинства	Недостатки
Парафиновые	Наилучшая вязкостно-температурная зависимость	Плохие низкотемпературные свойства. Легкая окисляемость
Изопарафиновые и алкилнафтеновые	Наиболее желательные компоненты	Малое содержание в сырье
Ароматические	Антиокислительные свойства. Высокий пьезодинамический коэффициент: с повышением давления в узле трения сильно растет вязкость и несущая способность	У ПАУ с короткими боковыми цепями: – слишком высокая вязкость, – низкий ИВ
Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ)	Улучшают адгезию и смазывающие свойства масел	Снижают ТОС масел, способствуют образованию нагара и лаков. Уменьшают эффективность и увеличивают расход реагентов в процессе очистки. Ухудшают приемистость масел к присадкам

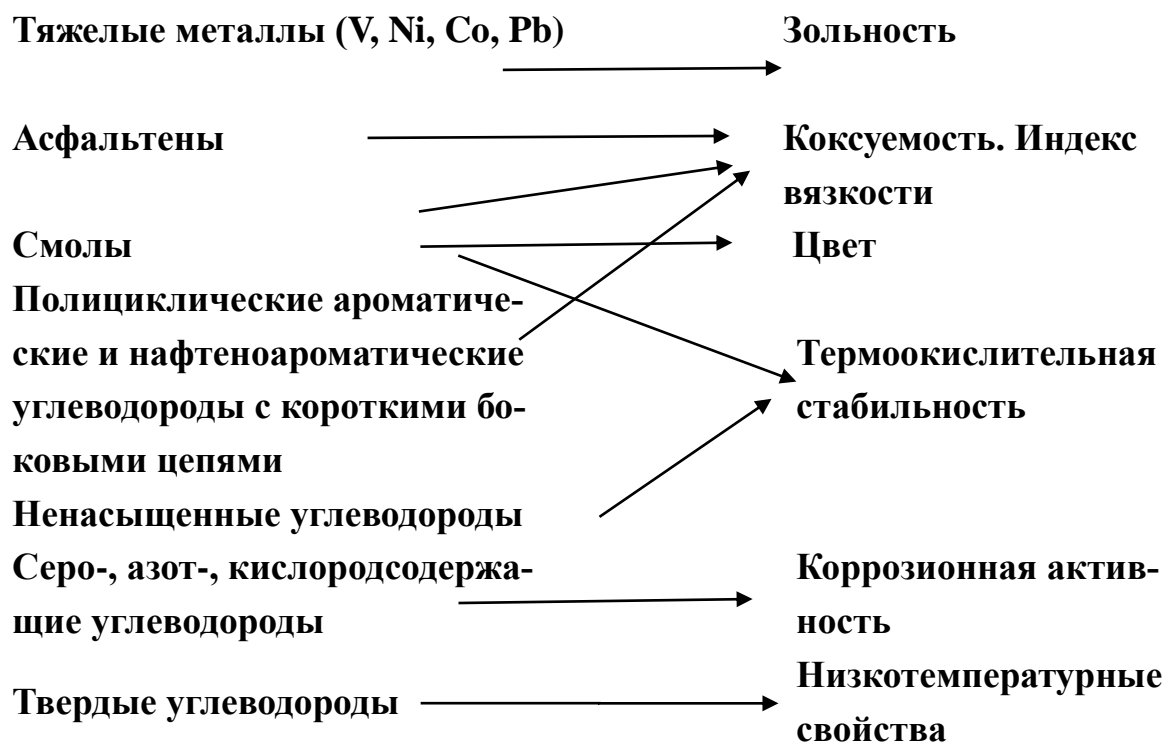


Рис. 1.1. Влияние нежелательных компонентов на эксплуатационные свойства масел

Синтетические масла. Синтетические базовые масла (БМ) получают синтезом органических и элементоорганических соединений. Они представляют собой смесь химических соединений одинаковой или различной структуры. Наибольшее применение получили синтетические углеводороды (поли- α -олефины, алкилированные ароматические соединения), полиэфиры, сложные эфиры органических и неорганических кислот, сложные эфиры многоатомных спиртов, силоксаны и др. Ранее широко применяли полигалогенпроизводные углеводороды, однако в последние годы их использование ограничено в связи с их экологической опасностью.

Разработка синтетических масел началась еще в конце XIX века, а в начале 20-х годов XX в. их уже выпускали в промышленных масштабах. К этому же времени относятся и первые попытки их использования. Тем не менее, широко применяться они

стали в последние три-четыре десятилетия. Синтетические базовые масла обладают высоким индексом вязкости (ИВ) и превосходят нефтяные по низкотемпературным характеристикам, термической стабильности и стойкости к окислению, но уступают им по стоимости.

Частично синтетические (полусинтетические, смешанные) масла получают, как правило, смешением синтетических (до 30 % по массе) и нефтяных компонентов. В результате получают продукты с эксплуатационными качествами, превосходящими нефтяные, и умеренной стоимостью.

В последние десятилетия производятся масла из возобновляемых ресурсов сырья, т.е. **растительные**. Например, в Бразилии и некоторых странах Европы для дизельных автомобилей используют рапсовое масло. Основной недостаток растительных масел – большое содержание жирных кислот (очень низкая окислительная стабильность, плохие низкотемпературные свойства и низкая липкость). Их включают в группу частично синтетических масел, но все же это – дело будущего.

Предполагается, что благодаря растительным компонентам проблема утилизации отработанных масел будет менее актуальной. В то же время, сложноэфирные компоненты, особенно растительные масла серьезно затрудняют переработку ОМ по любой из известных технологий.

1.2. Изменения состава масел при эксплуатации и состав отработанных масел

В настоящее время прослеживается устойчивая тенденция дальнейшего совершенствования двигателей внутреннего сгорания, повышения мощности и снижения металлоемкости промышленных агрегатов. Это приводит к ужесточению режимов работы масла, интенсификации окисления и, как следствие, старению

смазочного материала, сокращению сроков его использования. При этом, в маслах происходят процессы, ухудшающие их свойства и, в конечном счете, требующие их замены. Характер и глубина этих изменений зависят от свойств исходного масла и условий его работы. Вот некоторые из подобных процессов:

- старение масел в результате изменения коллоидной структуры масла, испарения (угара) легких фракций, химических реакций низко- и высокотемпературного окисления, термолиза тяжелых ароматических углеводородов, полимеризации и конденсации углеводородов;
- взаимодействие с продуктами сгорания топлива, содержащими большое количество оксидов серы и азота, не полностью сгоревшие углеводороды и сажу;
- срабатывание функциональных присадок при их взаимодействии с продуктами старения масла и сгорания топлива, каталитическом действии некоторых металлов, температуры, кислорода и влаги, низкой стабильности самих присадок, а также адсорбции и хемосорбции некоторых из них поверхностного действия;
- накопление в масле продуктов срабатывания зольных присадок, органических и гетероорганических примесей – продуктов механической, термической и термоокислительной деструкции полимерных присадок (загущающих и депрессорных), смол;
- образование олефинов с последующим их осмолением;
- обводнение.

В результате этих процессов в состав отработанных масел, как правило, входят:

- ✓ смесь нефтяных и синтетических масел – отработанных моторных, промышленных и гидравлических (из автосервисов, локомотивных и автобусных депо, с электростанций и других промышленных объектов),
- ✓ смесь продуктов окисления, термического разложения и

осмоления нефтяных и синтетических масел (карбоновые, асфальтеновые и оксикислоты, спирты, альдегиды, фенолы, кетоны, лактоны, лактиды, эстолиды, кокс, асфальтены, смолы, карбены, карбоиды),

✓остатки присадок.

При сборе состав отработанных масел усредняется. Сборщики сырья, зная состав масел и требования переработки, могут сортировать его для облегчения последующей переработки и повышения её экономических результатов. В усреднённом образце доля нефтяных масел – около 70 %, а синтетических – не больше 10 % (рис. 1.2). Ведущее место по объему потребления среди смазочных материалов занимают нефтяные масла.

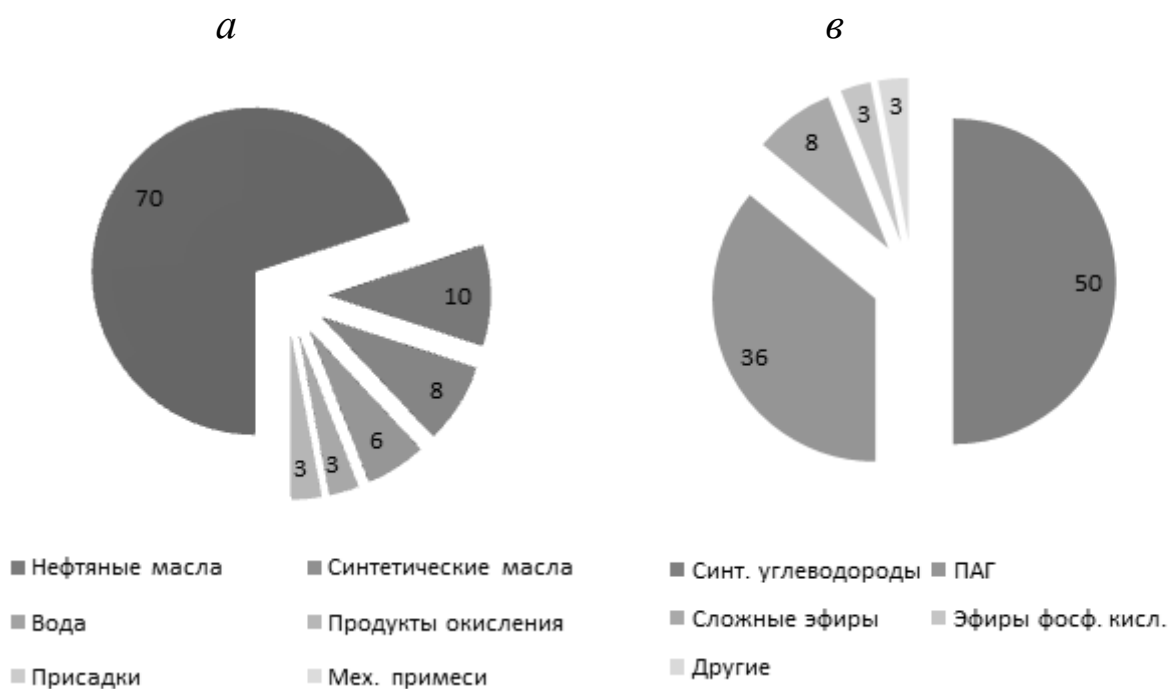


Рис. 1.2. Состав смесей отработанных масел:
а – состав ОМ; *б* – состав синтетической части

Наибольшую долю среди синтетических масел занимают синтетические углеводороды – полиальфаолефины (ПАО и алкилароматика). Эти масла обладают высокими эксплуатационными свойствами – хорошо совместимы с нефтяными, способствуют

повышению качества продуктов переработки отработанных масел.

Полиалкиленгликолевые масла (ПАГ), используемые как теплоносители или применяемые в червячных редукторах и винтовых компрессорах, плохо совместимы с минеральными и синтетическими углеводородными маслами и хорошо растворяются в воде. Эти масла могут удаляться на стадии подготовки ОМ к переработке.

Силиконовые и полиэфирные масла также плохо совместимы с углеводородными маслами, и их содержание в смесях ОМ, предназначенных для переработки, нежелательно. Кроме того, силиконовые масла обладают высокой плотностью (0,95–1,05 г/см³) и поэтому при коагуляционной очистке переходят в водошламовый слой.

1.3. Примеси и загрязнения в отработанных маслах

Практика сбора ОМ показывает, что в них много примесей, большую часть которых, при умелом сборе, можно предотвратить. Следует особо отметить, что вместе с промышленными маслами в отработанные масла попадает значительное количество смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ).

Основные примеси

- **Вода.** В небольших количествах она способна растворяться в масле, причем в более окисленном её растворимость выше. Кроме того, при перекачке насосом или перемешивании зубьями передач и телами качения подшипников вода разбивается на мелкие частицы, которые остаются в масле и образуют стабильные эмульсии, в том числе, благодаря присадкам, полярным продуктам окисления и загрязнителям. Наконец, часть воды, не растворившаяся в масле и отделившаяся от него из-за разницы в их

плотности, находится в свободном состоянии, образуя водный слой. Она может попадать в оборудование из окружающей или рабочей среды вследствие конденсации атмосферной влаги и утечек из охлаждающих линий (иногда вместе с антифризом). Наблюдения последних лет показали, что содержание воды в ОМ возрастает – от нескольких процентов до более 30 % масс. Это явление весьма неблагоприятно, так как требует дополнительных энергетических затрат на удаление воды.

- **Неорганические механические примеси (грязь – пыль, песок, продукты износа – частицы металлов и окислов металлов, стружка, иламы, лаки, нагары)**, которые накапливаются в ОМ в процессе эксплуатации. Загрязнители могут попасть в масло из окружающей среды из-за негерметичности оборудования либо образоваться внутри двигателей, машин и механизмов.

- **Сажа** – накапливается при несвоевременной замене масла или неполного сгорания топлива.

- **Топливо**, попадающее в картер вместе с продуктами сгорания при их прорыве (через зазоры поршневых колец) и в результате утечек. Обычно это происходит при длительной работе двигателя на холостом ходу, перегрузках двигателя, нарушении инжекции топлива, неправильном соотношении воздуха и топлива. Попадая в моторные масла, топливо разжижает их, понижая вязкость, температуру вспышки и плотность, разбавляет присадки и ускоряет окисление масла.

- **Эмульсолы и смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), применяемые при металлообработке**. Несмотря на очевидный прогресс технологии металлообработки, часто СОЖ попадают в промышленные масла на металлообрабатывающих предприятиях, и при поставках промышленных масел, слитых из металлообрабатывающих станков. В отдельных партиях ОМ содержание

СОЖ достигает 50 %. Попадание СОЖ является главной причиной воды в ОМ на заводах машиностроительной отрасли.

Перечисленных выше примесей избежать практически невозможно. Однако кроме них встречаются посторонние примеси, вводимые в ОМ вполне осознанно по целому ряду причин.

- **Растворители** для чистки машин и оборудования. Теоретически они должны сливаться отдельно, как группа «СНО» отработанных нефтепродуктов, однако, у мелких поставщиков часто нет реальных условий для того, чтобы хранить и сдавать их отдельно.

- **Антифризы, промывочные и тормозные жидкости** – попадают в картер из системы охлаждения через дефекты уплотнений при повреждении радиаторов, кавитации или коррозии, разрушающих гильзы цилиндра. К сожалению, слив антифризов и тормозных жидкостей совместно с моторными маслами в автосервисах практикуется повсеместно. Они не являются нефтепродуктами и затрудняют переработку ОМ. Гипотетически из отработанного антифриза можно получать МЭГ, пригодный для производства антифризов. Однако в большинстве стран мира сегодня нет отдельного коммерческого сбора антифризов, и лишь в некоторых странах природоохранные службы следят за утилизацией (инсинерацией) антифризов.

- **Посторонние примеси**, попадающие в ОМ из-за низкой культуры сбора – это **минеральные соли, кислоты, шламы, ПАВ, частицы металлов и окислов и др.**

- **Синтетические масла.** ПАО и другие синтетические углеводороды обычно проблемы не составляют, напротив, повышают их ценность как ОМ. Другие синтетические масла (сложные эфиры карбоксиловых кислот или фосфорной кислоты, силиконовые масла, галогенсодержащие продукты, полигликоли, полифенилы) затрудняют переработку ОМ даже при небольшой их concentra-

ции. Тем не менее, имеются случаи ошибочного или преднамеренного слива синтетических масел в ОМ.

- ***Растительные масла***, в первую очередь, в СОЖ для металлообработки, а также после приготовления пищи до сих пор не имеют налаженной системы сбора во многих странах.

- Отходы, внешне похожие на масла, но ими не являющиеся, обычно классифицируемые как более опасные, чем ОМ. К ним ***относятся отходы лакокрасочной промышленности, продукты переработки угольной смолы, а также остатки зачистки резервуаров с нефтепродуктами*** – в первую очередь, с мазутом. Последние относятся к группе СНО. Примесь мазута в ОМ приводит к ухудшению их низкотемпературных свойств и загрязнению нежелательными компонентами.

- ***Синтетические электроизоляционные жидкости*** – полифтор- и полихлорированные бифенилы (ПХБ) и схожая продукция (в литературе также можно встретить название «полихлорированные дифенилы»).

Вследствие высокой токсичности отработанные масла, содержащие ПХБ, являются наиболее проблемным сырьем. Значимость этой проблемы требует более подробного разъяснения.

ПХБ впервые были синтезированы в 1929 году. Они обладают рядом уникальных физических и химических свойств: исключительными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, термостойкостью, инертностью к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, отличной адгезионной способностью. Это обусловило их широкое применение в качестве диэлектриков (в трансформаторах и конденсаторах), гидравлических жидкостей, теплоносителей и хладагентов, смазочных масел и пластичных смазок, ком-

понентов красок, мастик, лаков и клеев, пластификаторов и наполнителей в пластмассах и эластомерах, антипиренов и растворителей, в беззольной бумаге.

ПХБ относятся к так называемым стойким органическим загрязнителям (СОЗ) и представляют собой органические вещества, которые:

- 1) обладают токсичными свойствами;
- 2) являются стойкими;
- 3) вызывают серьезные негативные последствия для здоровья человека и животных, окружающей среды как вблизи, так и вдали от их источников;
- 4) биологически аккумулируются;
- 5) предрасположены к трансграничному атмосферному переносу на большие расстояния и осаждению.

Наиболее широко ПХБ ранее применяли в качестве негорючих низкотемпературных трансформаторных и конденсаторных масел, а также в качестве добавки для улучшения свойств красок. Начиная с 1929 года и до прекращения их промышленного выпуска в 1986 году в мире было произведено около 2 млн. т ПХБ, из них примерно 35 % попало в окружающую среду и лишь 4 % подверглось разложению.

ПХБ в нашей стране производили с 1939 до конца 1995 года общим объемом более 180 тыс. т, из них более 40 % пришлось на трансформаторные масла и другие смазочные материалы. Оценки экспертов о количестве масла и трансформаторов, содержащих ПХБ, расходятся, но в любом случае, это не менее 7 500 трансформаторов, 340 000 конденсаторов и порядка 28–30 тыс. т накопленных трансформаторных масел. Трансформаторы и конденсаторы есть в более чем 600 крупных предприятий, а мелкие предприятия и бытовые конденсаторы практически не поддаются учету.

В связи с этим ПХБ являются весьма проблемными маслами из-за необходимости не только их инвентаризации, утилизации и уничтожения, но и вывода из эксплуатации содержащего их оборудования. Согласно Стокгольмской конвенции, замена ПХБ на безопасные жидкости, уничтожение ПХБ и растворителя, используемого для промывки агрегатов от ПХБ, намечены до 2025 года, а полная ликвидация ПХБ потребует еще три года, то есть до 2028.

Синтезированный продукт представляет собой смесь множества индивидуальных ПХБ (от 30 до 100), содержащих от 3 до 8 атомов хлора. В СССР и России эти смеси известны под названиями «Совол», «Гексол» и «Совтол».

Поскольку ПХБ относятся к группе СОЗ, мониторинг их в воздухе, воде и почве является обязательным в развитых промышленных странах из-за их высокой опасности для окружающей среды и здоровья населения. Высокая токсичность ПХБ усугубляется их биокумулятивной способностью, причем в организме людей накапливаются наиболее опасные высокомолекулярные ПХБ, которые подавляют иммунитет и приводят к мутациям.

В России предельно допустимая концентрация (ПДК) ПХБ имеют следующие значения:

- атмосферный воздух – 1 мкг/м^3 ;
- воздух рабочей зоны – $1,0 \text{ мг/м}^3$;
- вода (водные объекты хозяйственного и культурно-бытового водопользования) – 1 мкг/л ;
- почва – $0,1 \text{ мг/кг}$.

В 2001 году большинством стран, входящих в ООН, была подписана Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, участники которой приняли обязательства полностью обезвредить имеющиеся в своих странах ПХБ до 2028 года.

По состоянию на 2011 год к ней присоединились уже 180 государств, в том числе Украина, Россия, Белоруссия и Казахстан.

Россия подписала Стокгольмскую конвенцию (статья 11, по которой Россия имеет конвенциональные обязательства) 22 мая 2002 года, но ратифицировала намного позднее, с принятием Федерального закона от 27 июня 2011 года № 164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях». Ратификация означает, что Россия приняла обязательства по ликвидации веществ, оборот которых регулируется Конвенцией, а также по мониторингу ПХБ.

Однако в настоящее время в РФ нормативное правовое обеспечение деятельности по обращению с ПХБ-содержащим оборудованием, увы, слабое. Подавляющее большинство законодательных актов относится к 1990-м годам, основные нормативно-технические документы приняты в 1970–1980-е годы, а нормативные правовые документы – в 1980–1990-е годы. Разновременность документов показывает, что налицо отставание в освоении современного научно-технического опыта обращения с ПХБ-содержащими материалами и отходами, а обновление законодательной базы и организационной структуры государственного управления не сопровождается соответствующим пересмотром подзаконных актов.

Слабо развита аналитическая база для выявления ПХБ в окружающей среде. Полная инвентаризация оборудования, заполненного ПХБ, еще не завершена, хотя имеются серьезные достижения в этой области, например, в ООО «Российские железные дороги».

Наибольшую опасность представляют неконтролируемые сбросы ПХБ, в том числе попадание их в ОМ, так как в присутствии влаги при высокой температуре в условиях АВТ происходит разложение ПХБ с выделением высокотоксичных хлорсодержащих соединений.

В случае обнаружения в сырье этих высокотоксичных соединений, сырье нельзя допускать к переработке и подвергать утилизации. ГОСТ Р 55829-2013 «Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Ликвидация отходов, содержащих стойкие органические загрязнители» предусматривает четкий алгоритм сбора, транспорта, хранения и переработки ПХБ.

Проблемными являются также негорючие турбинные и гидравлические масла (сложные эфиры фосфорной кислоты) атомных станций, которые не должны перерабатываться совместно с обычными ОМ.

Другие примеси и загрязнения. Диспергирующие присадки в маслах удерживают продукты окисления и загрязняющие вещества, попадающие или образующиеся в них в процессе эксплуатации, в частности, при разложении присадок. В результате меняется цвет масла, постепенно становясь все более темным, вплоть до черного. Изменяются и другие физико-химические показатели: возрастают коксуемость, зольность, кислотность, содержание механических примесей. Одновременно понижается температура вспышки за счет попавшего в масло горючего.

1.4. Изменение состава разных групп масел

Старение всех нефтяных масел тесно связано с накоплением в них различных загрязнений и примесей, которые отрицательно влияют на работу двигателей, машин и механизмов. Имеются общие закономерности изменения физико-химических свойств различных масел в процессе эксплуатации.

Так, при работе моторных, гидравлических, трансмиссионных масел в двигателях, в первую очередь, возрастает кислотное число, коксуемость, содержание механических примесей при одновременном снижении щелочного числа. В то же время кинемати-

ческая вязкость моторных масел возрастает, а гидравлических и трансмиссионных масел – в большинстве случаев снижается. Вязкость турбинных масел, по сравнению с автомобильными, изменяется незначительно.

Возрастание количества микроэлементов в масле может служить индикатором износа для любого транспортного средства – как наземного, так и воздушного или водного. Более подробно этот вопрос рассмотрен в главе 2.

При эксплуатации трансформаторных масел могут резко ухудшиться их электроизоляционные свойства вследствие попадания в них воды. Это может произойти либо при разгерметизации трансформатора, либо при заливе масла.

Кроме того, следует иметь в виду, что электропроводность трансформаторных масел возрастает при их окислении и повышении содержания нафтеновых и других кислот и их солей. Температура масла в трансформаторе бывает весьма значительной – иногда до 90 °С, причем сопровождается быстрым окислением углеводородов, образованием осадка и низкомолекулярных водорастворимых кислот. Соответственно резко повышается кислотное число, число омыления, вязкость, зольность, содержание механических примесей и количество взвешенных в масле частиц мелкодисперсных мыл и других примесей. Все это заметно снижает электроизоляционные свойства масел.

Глава 2

СБОР ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

2.1. Классификация отработанных масел

Классификация отработанных масел приведена в двух нормативных документах – в межгосударственном стандарте ГОСТ 21046–2015 Нефтепродукты отработанные и в Техническом регламенте Таможенного Союза ТР ТС 030/2012.

В соответствии с этими документами при сборе отработанные масла разделяют на три группы (табл. 2.1).

1. Группа ММО – масла моторные отработанные, включает, в основном, легированные масла:

- универсальные;
- карбюраторные;
- дизельные;
- для авиационных поршневых двигателей.

Масла этой группы используют для регенерации и получения других нефтепродуктов.

В 80-х годах XX века масла этой группы после отгонки топлива и воды и контактной очистки могли войти в состав второсортных моторных масел. Однако в настоящее время, когда срок службы моторных масел заметно увеличился, отработанные масла этой группы, как правило, являются глубоко окисленными, и по устаревшим технологиям использовать их весьма затруднительно.

2. Группа МИО – масла промышленные отработанные, в основном, нелегированные масла с невысокой степенью окисленности (по сравнению с ММО):

- трансмиссионные;
- промышленные;

- газотурбинные и турбинные;
- трансформаторные;
- компрессорные;
- гидравлические;
- антикоррозионные;
- электроизоляционные.

В 80-х гг. масла этой группы после контактной очистки и отгонки горючего и воды предполагалось использовать для получения основ индустриальных масел. *Масла этой группы рекомендуются в качестве сырья для регенерации, очистки и получения других нефтепродуктов.*

3. **Группа СНО** – это смесь отработанных нефтепродуктов, содержит промывочные жидкости, смеси нефти и нефтепродуктов, собранных при зачистке оборудования и извлекаемых очистных сооружений. Эта смесь непригодна для получения базовых масел, а в основном, *используется как компонент котельного топлива.*

В эту группу вошли:

- нефтяные промывочные жидкости;
- масла, применявшиеся при термической обработке металлов;
- цилиндровые, осевые масла;
- масла для прокатных станов;
- масла, извлекаемые из отработанных нефтяных эмульсий;
- смеси нефти и нефтепродуктов, собранные при зачистке средств хранения, транспортирования и извлекаемые из очистных сооружений и нефтесодержащих вод;
- специальные жидкости охлаждающие (ОЖ),
- смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ);
- тормозные жидкости.

Весьма важно, чтобы при сборе отработанных нефтепродук-

тов всех групп было абсолютно исключено попадание в них веществ, которые по различным причинам не могут быть переработаны вместе с ОМ:

- пластичных смазок,
- органических растворителей,
- жиров,
- лаков,
- красок,
- эмульсий,
- химических веществ и загрязнений.

При сборе отработанных масел групп ММО и МИО необходимо на 100% предотвратить смешивание их с нефтью, бензином, керосином, дизельным топливом, мазутом.

Следует отметить, что стандарт не распространяется на отработанные синтетические масла, отработанные синтетические гидравлические жидкости, отработанные нефтепродукты, содержащие синтетические, коррозионно-агрессивные, токсичные вещества и продукты нефтяного происхождения, кроме присадок.

Таблица 2.1

Технические требования к ОМ по группам

Наименование показателя	Норма для группы		
	ММО	МИО	СНО
Условная вязкость при 20°C, с или	Св. 40	От 13 до 40 включ.	–
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с (сСт)	Св. 35	От 5 до 35	
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °C, не ниже	100	120	–
Массовая доля механических примесей, %, не более	1	1	1
Массовая доля воды, %, не более	2	2	2

Эти продукты подлежат отдельному сбору и дальнейшему рациональному использованию или уничтожению предприятиями-потребителями в установленном порядке. По токсичности отработанные нефтепродукты относятся к 4 классу опасности – ГОСТ 12.1.007. Поэтому категорически не допускается слив отработанных нефтепродуктов на землю, в водоемы и канализационные системы.

Следует особо отметить, что в настоящее время в России отсутствует практика сортировки ОМ на стадии сбора, поэтому требовать поставки сырья, соответствующего ГОСТ 21046–2015, затруднительно. Из-за низкой культуры сбора в сливные емкости могут попадать кислоты, гидравлические жидкости, стеклоочистительные жидкости, растворители, топлива, лакокрасочные изделия и др.

2.2. Современное состояние сбора и переработки отработанных масел в Российской Федерации

Сбор ОМ осложнен множеством факторов. Большинство потребителей масел образует небольшие количества ОМ, что создает проблемы с логистикой. Крупные заводы, потребляющие большие объёмы масла – редкость. В настоящее время на стадии сбора невозможна сортировка основной части ОМ. На пути к переработке ОМ многократно смешивают с другими партиями продукта, что повышает затраты на сбор и осложняет обеспечение необходимого для переработки качества. Поэтому важной проблемой переработки смесей ОМ на крупнотоннажных предприятиях считается непостоянство сырья и различные синтетические масла в них. Также иногда подмешиваются в них другие вещества (тосол, вода, растворители, хлорсодержащие жидкости, гликоли, сложные эфиры фосфорной кислоты, минеральных солей,

кислот, отходы гальванотехники, продукты переработки угольной смолы, пиролиза и прочие) – по незнанию или преднамеренно. Содержат отходы и механические примеси – песок, металлические частицы. При этом анализ качества на каждой стадии достаточно проблематичен.

Таким образом, сбор ОМ на коммерческой основе, без государственного регулирования, достаточно сложен, и это под силу лишь отдельным поставщикам, в первую очередь, большим предприятиям и автосервисам. Таким способом возможно собрать лишь небольшую долю ОМ. Однако даже на коммерческой основе очень трудно защитить окружающую среду от попадания ОМ.

Для стимулирования сбора ОМ (как и другого вторичного сырья) применяется ряд мер, в первую очередь, запретительных. В большинстве развитых стран оборот отходов контролируется государством и предусмотрены санкции при нарушении закона об отходах. Отработанные масла (ОМ) обычно запрещается применять в качестве смазочных материалов или компонентов топлива. В частности, в странах ЕС разрешается использовать ОМ только переработкой в базовые и сжиганием в печах с инсинерацией.

В соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 030/2012 «О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям» и решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.07.2012 запрещается:

- сброс (слив) отработанной продукции в водоемы, почву и канализационные сети общего пользования;
- вывоз на полигоны для бытовых и промышленных отходов с последующим захоронением;
- смешение с нефтью (газовым конденсатом), бензином, керосином, топливом (дизельным, судовым, котельно-печным, мазу-

том), чтобы получить топливо для энергетических установок, за исключением случаев, разрешенных Таможенным союзом в области природопользования и охраны окружающей среды.

В ряде стран предусмотрены следующие меры предосторожности при обороте отходов:

- лицензирование деятельности по сбору, транспортировке и переработке / утилизации отходов;
- контроль за образованием отходов у производителя отходов (указать количество употребляемого свежего продукта, образованного отхода и предъявить справку о сдаче отхода организации, имеющей лицензию на сбор или переработку);
- административное и уголовное преследование незаконного оборота отходами.

Аналогичные меры есть и в российском законодательстве. Однако российский закон и практика его применения на сегодня далеки от совершенства. В частности, в 2017 году переработка ОМ лицензированными организациями в России составила не более 40 тыс. т, что немного ниже потенциала.

Наряду с запретительными мерами, предпринимаются и иные, активизирующие сбор и переработку ОМ. К ним относятся:

- продуктовый сбор;
- различные налоговые льготы;
- льготные инвестиционные кредиты;
- дотации.

Продуктовый сбор уплачивается производителем товарной продукции и является доходом государства. Производитель может отказаться от продуктового сбора, если обеспечит его (своими усилиями или через лицензированную организацию) и переработку/ утилизацию определённой квоты отработанной продукции.

Налоговые льготы обычно включаются в акцизный налог при

продаже продукции, полученной из ОМ (так как он уже уплачен при реализации свежих масел), или освобождают её от продуктового сбора. Льготные инвестиционные кредиты обычно расширяют мощности по переработке отходов или приспособливают их к новым требованиям (так как сами заводы по переработке отходов могут нести определённую угрозу окружающей среде).

Дотации применяют к сбору и транспортировке отходов, так как сама по себе переработка ОМ экономически выгодна, а затраты на сбор и транспортировку отходов могут сделать её нерентабельной. При этом поощрительные меры скорее всего нужны в начальной стадии формирования рынка сбора и переработки ОМ, когда не хватает мощностей по сбору, промежуточному хранению и переработке ОМ, или же когда созданные мощности требуют усовершенствования (чтобы, ограничить их вред для окружающей среды). Например, в Германии дотировался сбор ОМ в 80-х и 90-х годах прошлого века, что сделало немецкие предприятия лидерами по переработке ОМ в Европе.

Надо также понимать, что поощрительные меры могут вызывать разного рода злоупотребления, связанные, например, с содержанием воды в ОМ. Переработчик может получить выгоду, завышая в отчётности количество ОМ, принятого на переработку и занижая реальный выход готовой продукции, полученной из ОМ. Во избежание подобных злоупотреблений нужны меры по стандартизации качества сырья и контроль за реальным выходом готовой продукции.

В частности, ГОСТ 21046-2015 требует, чтобы содержание воды в ОМ было не более 2%. Сведений о нормативах выхода товарной продукции из ОМ в мировой практике нет. Также нет сведений о специфике отбора образцов ОМ для лабораторных анализов – эти вопросы решаются на договорной основе между поставщиками и переработчиками ОМ.

Контролировать оборот ОМ сложно еще и потому, что отходы образуются не только у покупателя свежей продукции. К примеру, владелец автомобиля приобретает масло в одной точке, а затем, после отработки, сливает приобретенное ранее масло в другой точке.

Владелец отхода тоже автомобилист, который приобрёл моторное масло, а его автомобиль является местом образования ОМ. Однако отход образуется на станции по обслуживанию автомобиля, где произошла его замена. При этом, работа с техникой во внешних сервисных станциях является распространённой практикой и усложняет контроль за оборотом ОМ, в частности, какую долю от свежего масла производитель отхода сдал в виде ОМ.

Также надо учесть, что похожее оборудование разных производителей может заметно различаться по потреблению масла. Так, большим расходом масла на угар отличаются двигатели автомобилей фирм БМВ и Порше.

Из-за этих двух обстоятельств контроль потребителей по принципу «закупил столько-то свежего масла, отдай столько-то ОМ» наладить крайне трудно.

С оборотом ОМ связан также риск попадания в ОМ отходов другого класса, в частности, хлорсодержащих электроизоляционных масел, сложных эфиров фосфорной кислоты (применяются в качестве негорючих гидравлических жидкостей), гликолей, поли-гликолей, отходов гальванических цехов. Обычно сборщики отбирают арбитражную пробу из каждой поставки. Однако цепочка поставок длинна и анализировать все отобранные образцы ОМ почти невозможно. При обнаружении незаконной продукции в поставке ОМ арбитражные пробы позволяют найти её источник.

Указанные проблемы заставляют отдельные государства (в

том числе, Китай) устанавливать государственную монополию на сбор многих видов отходов, в том числе и ОМ.

В российских условиях сбор и переработка ОМ регулируются ТР ТС 03/2012 на основе ГОСТ 21046-2015.

Необходима сортировка сырья на ММО, МИО и СНО. Теоретически производитель ОМ должен у себя сортировать продукцию и каждый из сортов хранить отдельно. К сожалению, на сегодняшний день выполнение этого требования у большинства поставщиков ОМ крайне затруднено.

Также надо учитывать, что такая схема не всегда подходит переработчику, обладающему конкретной технологией и специфическими требованиями.

Однако принципиально схема сортировки, предусмотренная ГОСТ 21046-2015, неплохая и может быть приспособлена к конкретной схеме переработки ОМ путём уточнения или ужесточения отдельных требований. При этом, у мелких поставщиков требовать жёсткой сортировки по ГОСТ 21046-2015 неразумно, так как осложняется логистика поставок. С другой стороны, плата за правильно отсортированные ОМ является хорошим стимулом для повышения культуры сбора – в первую очередь, у крупных поставщиков.

Технически система сбора достаточно проста даже для небольших предприятий (в рамках большой сети по сбору отходов), владеющих парком резервуаров для промежуточного хранения сырья, возможностью его сортировки и отгрузки в автомобильные или железнодорожные цистерны. Приобретая партии ОМ, обязательно отбирают арбитражные пробы. Качество ОМ оценивают визуально на основе знаний об источнике, а при больших поставках – лабораторным анализом.

В пункте сбора сырья необходимо сортировать и каждый сорт хранить отдельно. После накопления сырья в ёмкости обычно

анализируют его качество и отправляют на переработку. Для сбора ОМ у мелких поставщиков используют вакуумные автоцистерны (несколько видоизменённые ассенизационные машины), слив из бочек или другой мелкой тары в заглубленные ёмкости.

В развитых странах можно слить бесплатно ОМ от мелких потребителей в установленные для этого контейнеры. Впрочем, такая возможность в своё время имелаась в большинстве социалистических стран, где для сбора ОМ ставили бочки на бензоколонках. В отдельных странах (к примеру, в Финляндии) этот народный сбор даёт вполне конкретное количество ОМ для переработки.

В современных условиях для народного сбора требуется грамотная разъяснительная кампания и упомянутые контейнеры. Также нужна правильная маркировка на упаковках смазочных материалов, чтобы исключить попадание посторонних отходов в ОМ.

Переработка и утилизация отходов в целом и отработанных масел, в частности, настолько важны, что по этому поводу в последнее время на самом высоком уровне был принят ряд межгосударственных и российских документов. В частности, Распоряжением Правительства РФ от 25.01.2018 № 84-р была утверждена «Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года», в которой основным путем использования отработанных масел названы регенерация и восстановление их первоначальных свойств или использование в качестве масел пониженной категории, гидроизолирующих и пропиточных изделий, а также в качестве компонента котельно-печного топлива.

2.3. Характеристика реальных образцов отработанных масел

За последние десятилетия существенно изменились присадки и их содержание в маслах. В первую очередь, возросла доля легированных масел и общее содержание присадок в них (за последние 20 лет в 4–5 раз), разработаны новые эффективные присадки, увеличилось содержание Р-, S-, О- и некоторых металлосодержащих соединений, а значит, и качество ОМ, доступных для сбора.

Кроме того, значительно изменилось содержание элементов в ОМ. Так, содержание свинца в отработанных моторных и трансмиссионных маслах существенно снизилось – с 300 до менее 15 мг/кг (табл. 2.2). Это связано с отказом от применения баббита в подшипниках, исключением нафтената свинца из трансмиссионных масел и тетраэтилсвинца из бензинов.

Таблица 2.2

Содержание металлов в ОМ по годам, мг/кг

Страна, год	Р	Zn	Ca	Fe	Cu	Pb	Cl	Ba
СССР, 1970	н.д.				900			
СССР, 1976	н.д.	600	200	110	20	300	н.д.	2000
США, 1973	н.д.	460	1700	360	0	11100	н.д.	568
РФ, 2010	400–600	600	1100–1700	180	25–50	< 15	0,28	< 10

Содержание бария снизилось (с 2000 до 10 мг/кг) до допустимого для сбора ОМ из-за отказа от применения барийсодержащих присадок в составе масел, наносящих вред окружающей среде.

Важной проблемой промышленной переработки ОМ считается непостоянство сырья. Свойства типовых смесей ОМ, собранных для переработки, приведены в табл. 2.3.

Описание образцов:

- 1 – смесь моторных ОМ из автосервисов, где обеспечена высокая культура сбора и однородность;

- 2 – смесь моторных и трансмиссионных ОМ из автосервисов;
- 3 – смесь тепловозных ОМ из локомотивных депо, где обеспечена высокая культура сбора;
- 4 – смесь промышленных ОМ, главным образом турбинных и компрессорных, где обеспечена высокая культура сбора;
- 5 – смазочный материал, выделенный из очистных сооружений металлургического завода. Эта масляная фаза отработанного эмульсола, содержащая примеси смазочных масел и пластичных смазок из прокатных станов, а также различные ПАВ, вводимые для интенсификации флотации;
- 6 – смесь моторных и промышленных ОМ, полученная от лицензированных сборщиков.

Таблица 2.3

Физико-химические свойства типовых образцов ОМ

Номер образца	Происхождение смеси ОМ	ν_{100} , мм ² /с	Содержание воды, % масс.	$T_{\text{всп.}}$, °С	КЧ, мг/г	ЩЧ, мг/г	ЧО, мг/г	Содержание мех. примесей, % масс.
1	Моторные	11,78	0,3	187	2,08	3,83	6,56	0,28
2	Транспортные	10,32	7,7	146	4,28	1,96	7,94	0,26
3	Тепловозные	12,73	3,4	178	1,18	2,47	3,49	0,33
4	Промышленные	7,11	0,2	204	0,73	0,08	2,33	0,17
5	Технологические жидкости	16,92*	36,8	64	1,07	2,86	13,48	2,70
6	Моторные и промышленные	9,63	9,6	154	1,98	1,67	6,84	0,31
Усредненные данные по 70 образцам	Минимум	5,7	0,2	64	0,7	0,1	1,2	0,01
	Среднее	9,9	8,8	162	2,6	2,2	6,4	0,42
	Максимум	14,0	36,8	228	10,2	3,9	13,5	1,41

Примечание: * ν_{40} , мм²/с.

Образцы ОМ заметно различаются по содержанию воды и механических примесей, легких моторных топлив, на что указывает низкая температура их вспышки, степень окисленности (КЧ) и присадки (ЩЧ).

На некоторых заводах ОМ, поступающие на переработку и содержащие значительное количество топливных фракций, после входного контроля подвергаются стабилизации (смешению в емкостях объемом 500–5000 т). Это делает режим работы технологического оборудования постоянным, как и качество продуктов (табл. 2.4 и 2.5).

Таблица 2.4

Физико-химические свойства стабилизированных ОМ

Показатель	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	8,5	10,2	8,98
Плотность при 20 °С	889	895	883
Содержание воды, % масс.	8,3	10,3	10
Содержание фракций, выкипающих до 340°С, % масс.	1	9	0,5
Температура вспышки, °С	180	146	165
Температура застывания, °С	Ниже-15	Ниже-15	Ниже-15
Кислотное число, мг/г	2,24	3,09	2,52
Щелочное число, мг/г	2,22	1,93	1,94
Число омыления, мг/г	7,77	7,75	8,31
Механические примеси, % масс.	0,28	0,28	0,52
Зольность сульфатная	0,812	0,949	0,898

Сырье 1 – смесь ОМ с температурой вспышки не ниже 100 °С и ν_{40} не менее 6 мм²/с (из Центрального и Северо-Западного федеральных округов), стабилизированная в емкости объемом 1000 т.

Сырье 2 – смесь ОМ с температурой вспышки не ниже 100 °С и ν_{40} не менее 6 мм²/с (из Приволжского и Южного федеральных

округов), стабилизированная в емкости объемом 1000 т, содержащая 9 % масс. фракций, выкипающих до 340 °С.

Сырье 3 – смесь индустриальных ОМ с v_{100} 8–11 мм²/с и температурой вспышки не ниже 120 °С (из Центрального федерального округа) стабилизированная в емкости объемом 500 т.

Таблица 2.5

Содержание элементов в стабилизированных маслах, мг/кг

Элементы	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
<i>Попавшие в ОМ в результате износа двигателя</i>			
Алюминий (Al)	20	32	40
Железо (Fe)	190	146	170
Марганец (Mn)	2,3	12	Не обнаружен
Медь (Cu)	50	20	25
Олово (Sn)	3	2	1,8
Свинец (Pb)	14	4	7,6
Хром (Cr)	3,2	11	Не обнаружен
<i>Попавшие в ОМ с присадками и продуктами их разложения</i>			
Барий (Ba)	2,2	8	7
Кальций (Ca)	1100	1787	1700
Магний (Mg)	19	78	80
Молибден (Mo)	1	19	17
Фосфор (P)	460	622	570
Цинк (Zn)	520	690	570
Хлор (Cl)	11	17	23
Сера (S)	1695	1896	1538
<i>Попавшие в ОМ с механическими примесями: пылью, песком и другими загрязнениями</i>			
Калий (K),	≤0,9	16	37
Кремний (Si),	5,1	47	Не обнаружен
Натрий (Na),	19	166	120

Смеси отработанных масел содержат ПАВ, которые надёжно удерживают механические примеси и воду в объеме масла. ПАВ в отработанных маслах представляют собой остатки моющих (детергентных) и диспергирующих присадок, а также продукты окисления, образовавшиеся при работе агрегатов.

Стабилизированные ОМ являются устойчивыми обратными эмульсиями, поэтому их продолжительное отстаивание неэффективно и не вызывает значительного отделения воды или механических примесей.

Установлено, что в процессе отстаивания продукты износа удаляются легче, чем органометаллические соединения.

Кроме этого, в реальных поставках ОМ содержатся посторонние примеси (ПАГ, растворители), большая часть которых обладает поверхностно-активным действием по отношению к смеси нефтепродуктов и воды. Эти примеси также осложняют переработку ОМ.

Группы ПАВ в реальных ОМ

Анионные – продукты окисления углеводородов (карбоновые кислоты, сложные эфиры, производные фенолов), остатки присадок (сульфонаты, феноляты, производные алкилнтарной кислоты, карбоновые кислоты, соли сульфокислот, карбоновых кислот, сукцинимиды, салицилаты). Общее содержание этих ПАВ 5 % масс. На их присутствие указывает ЧО сырья. Например, при ЧО ~ 6 мг КОН/г содержание анионных ПАВ составляет ~ 1,5 % масс.

Неионогенные – в основном, посторонние продукты, вносимые с охлаждающими жидкостями – тосолами (МЭГ, ДЭГ), растворителями (ацетон и др.), лакокрасочными отходами (олифа) или эмульсолами. Их в сырье быть не должно, однако в некоторых его образцах они содержатся, причем до 5 % масс.

ОМ представляют собой эмульсионно-суспензионный коллоидный раствор, где дисперсионной средой является смесь углеводородов и гетероорганических соединений, в основном кислородсодержащих, а дисперсной фазой – вода, продукты окисления и механические примеси. Стабильность этой системы обеспечивается, в первую очередь, смесью анионных ПАВ – производных фенола, алкилсульфоновых, нафтяных кислот и их солей.

Удалить часть нежелательных компонентов из этой смеси (продуктов окисления, механических примесей) в упрощенном виде можно дезактивацией ПАВ, которые её стабилизируют. Стабилизированные ОМ являются устойчивыми обратными эмульсиями, в большинстве случаев даже продолжительное отстаивание неэффективно и не вызывает значительного отделения воды или механических примесей.

При этом полиалкиленгликолевые масла (ПАГ) могут растворяться в воде. Силиконовые масла, полиэфирные масла и эфиры фосфорных кислот, обладающие высокой плотностью, будут удаляться в водошламовый слой в процессе коагуляционной очистки.

Глава 3

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

3.1. Использование отработанных масел в промышленно развитых странах и в Российской Федерации

По данным 2015 года, в странах Евросоюза ежегодно потребляется более 4,5 млн. т масел, в США ~ 3,2 млн. т. В среднем в мире используется ~ 65 % автомобильных и ~ 35 % промышленных и других масел.

Рациональному использованию ОМ уделяется большое внимание практически во всех промышленно развитых странах, что связано с их высокой экологической опасностью. Во Франции, Германии, Италии и ряде других стран созданы правительственные программы, стимулирующие сбор и переработку ОМ. По данным Европейской ассоциации переработки отработанных масел (GEIR), объем собранных ОМ, их переработки и повторного использования в Евросоюзе в целом и, в отдельности, во Франции, Германии, Италии, Польше, Испании составляет, в среднем, от 22 до 45 % от объема потребляемых масел. Оставшаяся часть теряется во время работы агрегатов при угаре, испарении и утечках (табл. 3.1).

Существует два главных направления утилизации ОМ (рис. 3.1):

- 1) переработка ОМ по топливному варианту,
- 2) регенерация и переработка ОМ по масляному варианту.

По топливному варианту можно получить компоненты котельных топлив и топливных фракций в процессе термического крекинга, прямого сжигания.

Для утилизации особо опасных для окружающей среды ОМ

применяют **инсинерацию**: сжигание при высоких температурах, от 800 ° до 1300 °С. С экономической точки зрения это весьма привлекательно, однако некоторые публикации и научные работы говорят о вреде, наносимом при сжигании ОМ окружающей среде и здоровью людей.

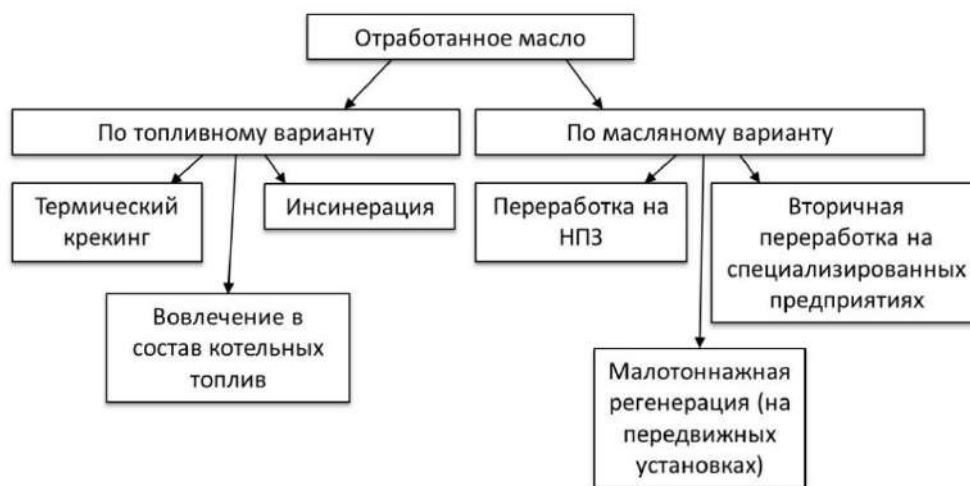


Рис. 3.1. Пути утилизации отработанных масел

При переработке *по масляному варианту* целью является восстановление свойств исходного продукта или производство на его основе нового смазочного материала. Ранее практиковалось добавление отработанных масел к товарной нефти, однако в настоящее время это практически не используется.

В настоящее время в Германии – стране-лидере по переработке отработанных масел в Евросоюзе, достигшей наибольшего успеха в этой области, имеется 11 установок общей мощностью 798 тыс. т/год, из них по масляному варианту – 353 тыс. т/год. Большое количество ОМ собирают и перерабатывают в странах, где ведущей статьей экономики является туризм, и поэтому экологии уделяется много внимания. Вот данные по ОМ: в Италии – 303 тыс. т/год, в Испании – 255 тыс. т/год, во Франции – 125 тыс. т/год, в том числе по масляному варианту – 258, 184 и 125 тыс. т в год.

Таблица 3.1

Мощности по переработке ОМ в Евросоюзе

Страна	Количество установок	Мощность переработки ОМ, тыс.т	
		общая	в базовое масло
Бельгия	1	40	0
Дания	1	40	40
Финляндия	1	60	42
Франция	1	125	125
Германия	11	798	353
Греция	7	51,4	51,4
Италия	6	303	258
Нидерланды	1	170	80
Польша	2	88	39,7
Испания	5	255	184
Великобритания	1	350	50
Всего	37	2280,4	1223,1

Следует отметить, что нет единого подхода к использованию ОМ, однако для большинства стран приоритетным направлением является их промышленная переработка на заводах мощностью 15–100 тыс. т/год с получением базовых масел и продуктов.

Так, в Германии предприятия по переработке отработанных масел рентабельны и сами оплачивают сбор сырья, однако, следует отметить, что система сбора ОМ создавалась десятилетиями при активной поддержке государства. В Италии вследствие государственной политики ~ 90 % собираемых ОМ перерабатывают по масляному варианту. Великобритания и Бельгия являются исключениями. ОМ в этих странах в основном используют в качестве топлива или его компонентов. Примечательно, что Великобритания закупает ОМ в других странах, а Италия, напротив, продает часть низкосортных ОМ (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Основные направления использования ОМ в странах Европы

Страна	Направление использования ОМ
Франция	Сжигание в цементных печах
	Сжигание на известковых заводах
	Переработка в топлива
	Переработка в базовые масла
	Экспорт из страны
	Другое
Германия	Сжигание в цементных печах
	Сжигание на известковых и сталелитейных заводах
	Переработка в топлива
	Переработка в базовые масла
Италия	Сжигание в цементных печах
	Сжигание на пороховых заводах
	Переработка в топлива
	Переработка в базовые масла
	Другое
Испания	Сжигание
	Переработка в базовые масла
Великобритания	Сжигание в цементных печах
	Сжигание на сталелитейных заводах
	Переработка в топлива
	Другое
	Сжигание в малоразмерных котлах

США расходуют до 25 % всего мирового потребления смазочных материалов, однако инструментов общегосударственного регулирования рынка ОМ здесь нет, и каждый штат обращается с

ОМ по-своему. В результате в США по масляному варианту перерабатывают лишь небольшую часть ОМ.

В России приоритетным является масляный вариант (<12%), однако значительное количество отработанных масел до сих пор используют в качестве топлива.

3.2. Основные стадии переработки отработанных масел

В ряде случаев масло из ОМ превосходит нефтяное по некоторым показателям, например, по ТОС и ИВ. Из-за множества и разнообразия загрязнений смеси отработанных масел, собираемых централизованно, как правило, перерабатывают в несколько стадий.

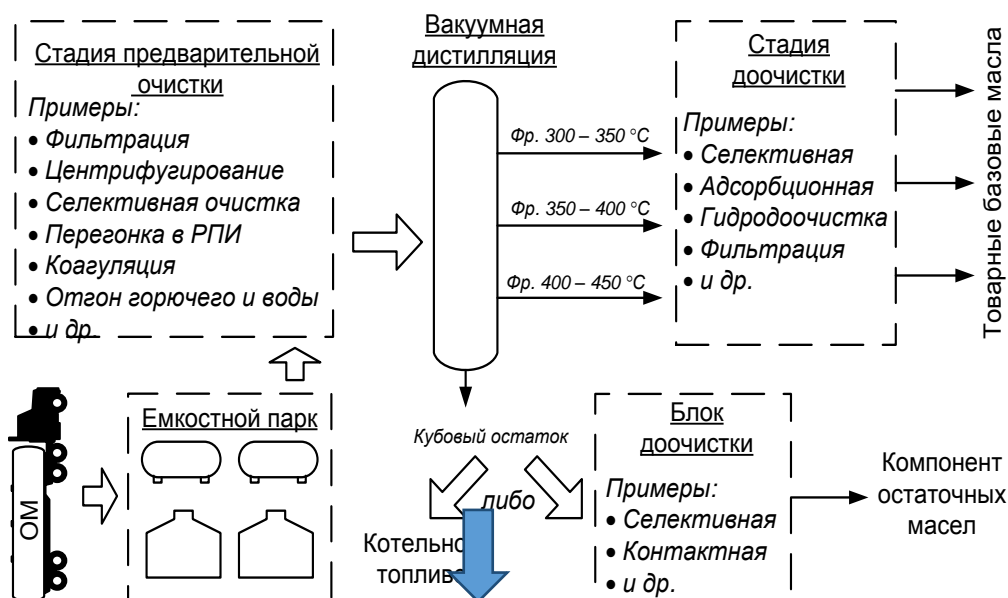
Регенерация ОМ на малогабаритных установках чаще всего основана на контактной, селективной очистке или иных физических, химических, физико-химических методах.

Современные технологии вторичной переработки ОМ на крупнотоннажных заводах мощностью 30–100 тыс. т позволяют перерабатывать доступные для сбора смеси ОМ. Такие заводы есть и в развитых странах и имеют следующие основные блоки (рис. 3.2):

- предварительной очистки сырья,
- вакуумной дистилляции,
- доочистки дистиллятных масляных фракций.

Необходимо отметить, что селективная очистка возможна лишь для отсортированных промышленных масел общего назначения без присадок. Наиболее распространено включение кубового остатка в битумы.

На предприятиях используют различные технологии на основе физических, физико-химических и химических процессов, позволяющие получать из сырья до 65–70 % очищенного масла.



Вовлечение в битумы

Рис. 3.2. Блок-схема завода промышленной переработки ОМ

Технологические схемы могут включать предварительную очистку сырья и доочистку дистиллятных масляных фракций. Вот некоторые из этих процессов:

- отстаивание,
- фильтрация,
- центрифугирование,
- перегонка в роторно-плёночном испарителе (РПИ),
- отгон горючего топлива и воды,
- коагуляционная очистка,
- экстракционная (селективная) очистка,
- сернокислотная очистка,
- адсорбционная очистка,
- гидродоочистка,
- ультрафильтрация.

Основная задача предварительной очистки – продление межремонтного пробега установок, снижение коксообразования в

змеевиках печи и, по возможности, повышение качества товарных продуктов.

Стадия доочистки дистиллятных масляных фракций необходима для удаления остатков в производимой продукции нежелательных компонентов.

3.2.1. Стадия предварительной очистки

На стадии предварительной очистки из отработанных масел удаляют механические примеси (пыль, песок, частицы металла, коксообразные вещества), воду, САВ, тяжелые продукты окисления, соли органических кислот и прочие, которые затрудняют дальнейшую переработку и грозят преждевременным выходом установок из строя, сокращая тем самым межремонтный период.

В настоящее время предварительная очистка сырья предполагает методы:

- физические (отстаивание, центрифугирование, фильтрация);
- экстракционные (селективная очистка, промывка);
- ректификационные (перегонка в РПИ, вакуумная дистилляция);
- физико-химические (коагуляционная очистка).

Отстаивание – осаждение частиц под действием силы тяжести. Отстаивание ранее применяли для удаления грубых механических примесей, отделения шлама и воды на первой стадии предварительной очистки. Оптимальной температурой процесса считают 80–90 °С. Сегодня отстаивание, наряду с центрифугированием и фильтрацией, по-прежнему применяют для очистки масел, в которых нет детергентных и диспергирующих присадок (трансформаторное, турбинное).

Однако метод отстаивания малоэффективен для предвари-

тельной подготовки сырья, доступного для сбора, особенно содержащего диспергирующие присадки.

Центрифугирование – разделение частиц дисперсных систем с разной удельной массой под влиянием центробежных сил. При этом наиболее тяжелые загрязняющие примеси оттесняются к стенкам сосуда, затем следует водный слой, а у оси вращения скапливается очищенное масло. Центрифугирование эффективнее отстаивания, однако требует больших капитальных вложений и эксплуатационных расходов, а из-за большого содержания диспергирующих присадок неэффективно. Кроме того, при центрифугировании есть проблема «третьей фазы», то есть кроме фаз «масла» и «воды», образуется промежуточная фаза густого шлама, который засоряет центрифугу и заставляет часто останавливать её для чистки.

Фильтрация – разделение неоднородных систем при помощи пористых перегородок, задерживающих одни фазы и пропускающих другие. На стадии предварительной очистки используют грубую фильтрацию, а для доочистки дистиллятных масляных фракций – тонкую.

Селективная (экстракционная) очистка. Эффективным способом удаления канцерогенных соединений из отработанных масел, помимо гидроочистки жесткого режима, считают глубокую селективную (экстракционную) очистку. Её можно использовать как на стадии предварительной очистки ОМ после удаления механических примесей и воды, так и на стадии доочистки.

Селективная очистка ОМ основана на избирательном растворении полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, ухудшающих вязкостно-температурные свойства масел, а также частично отдельных загрязняющих примесей: кислород-, серу- и азотсодержащих соединений. Термин «селективная очистка» многозначен – это экстракционная

очистка в присутствии полярных или неполярных растворителей: фенола, ацетона, бутанола, метанола, фурфурола, пропана, пентана, гексана, различных спиртов, кетонов и др.

Растворитель подбирают так, чтобы при определенной температуре и количественном соотношении с очищаемым маслом он селективно растворял все вредные примеси и плохо или совсем не растворял – масло.

Так, предложен метод очистки ОМ – в полярном растворителе – смеси бутанола-1 и метанола (75–95): (15–5) % – промывкой водой с образованием двухфазной системы и отгонкой полярного растворителя. Отношение растворителя к сырью может варьироваться от 1:1 до 10:1.

Известен метод очистки ОМ экстракционным разделением масла и нерастворимых загрязнений смесью неполярного и полярного растворителей. В качестве неполярного предлагают гексан или бензин, в качестве экстрагента – этанол, ацетон, фурфурол, ДЭГ, хлорфенол, муравьиную кислоту, бензонитрил и др.

Описана технология переработки ОМ перегонкой и селективной очисткой с тетрагидрофурфуроловым спиртом. Первая стадия включает вакуумную дистилляцию ОМ на две фракции, вторая – смешение этих фракций с тетрагидрофурфуроловым спиртом, и последняя – выделение растворителя из экстракта.

Схема селективной очистки N-метилпирролидоном экономически нецелесообразна ввиду его высокого расхода и большего объема окисленных компонентов в современном сырье. Высокое коксообразование требует периодических остановок для чистки экстракционных аппаратов, колонн и других блоков регенерации N-метилпирролидона из рафината и особенно из экстракта.

Деасфальтизация в среде жидкого пропана является разновидностью селективной очистки, при которой углеводороды мас-

ла растворяются в пропане, а САВ, находящиеся в масле в коллоидном состоянии, выпадают в осадок. Чтобы поддержать пропан в жидком состоянии, очистку проводят под давлением до 3–4 МПа.

Пропан обладает высокой селективностью к углеводородам, отделяя металлы, смолы, асфальтены и другие нежелательные примеси, которые остаются в осадке. После экстракции пропан отгоняют от масла для повторного использования, а масло подвергают вакуумной дистилляции и дальнейшей переработке. Недостатки процесса – высокое давление, металлоемкость установки, энергетические затраты, пожароопасность.

Переработка ОМ по технологии *Французского Института нефти (IFP)* включает предварительную очистку (обычно грубую фильтрацию или центрифугирование), отгон воды и лёгких фракций, очистку селективным растворителем (деасфальтизацию пропаном), вакуумную дистилляцию и доочистку дистиллятных фракций методами кислотной, контактной или гидроочистки. При этом с помощью пропана удаляют нерастворимые загрязнители, продукты срабатывания присадок и основную часть продуктов окисления. Вакуумная дистилляция разделяет ОМ на несколько фракций. Дистиллятные фракции после доочистки могут иметь качество, сопоставимое со свежим маслом, а непригодный для доочистки кубовый остаток вакуумной колонны применяют в качестве компонента третьесортных вязких масел, например, для открытых трансмиссий или сжигания в инсинераторе.

В процессе *IFP* в 1980-е гг. был достигнут 70 %-ный выход компонентов товарных масел. Однако в то время предполагалось, что выход асфальта после деасфальтизации должен быть примерно 4 % масс. В настоящее время потенциальное содержание масел в ОМ – 80 %, а сумма нерастворимых загрязнений,

продуктов окисления и срабатывания присадок – 20 % масс., поэтому получить столь низкий выход битума деасфальтизации вряд ли возможно. Вследствие высокого содержания ПАВ в современных ОМ стадия деасфальтизации ненадёжна, а разделение фаз – медленное. Кислородсодержащие соединения и перекиси в ОМ существенно повышают расход пропана. Кроме того, коксообразование в блоке регенерации пропана из экстракта очень высоко, что приводит к частым остановкам и очистке блока деасфальтизации.

По технологии *IFP* предполагалось, что асфальт деасфальтизации после смешения с топливной фракцией, полученной на стадии стабилизации сырья, сможет найти применение как котельное топливо. Однако накопление остатков присадок именно в этой фракции не всегда приемлемо.

Замена пропана на лёгкий углеводородный растворитель, например, петролейный эфир (по аналогии с известным процессом *Doben*), не получила промышленного применения.

Очистка ОМ натрием и его соединениями. Для очистки ОМ от полициклических и высокотоксичных хлорных соединений, продуктов окисления и сработанных присадок применяют металлический натрий. При этом образуются соли натрия с высокой температурой кипения, которые при последующей вакуумной дистилляции переходят в кубовый остаток. Выход очищенного масла превышает 80 %, процесс не требует высокого давления, катализаторов и проходит без выделения хлора и сероводорода.

Очистка ОМ металлическим натрием эффективнее, чем раствором щёлочи, и наряду с продуктами окисления и срабатывания присадок, позволяет исключить такие нежелательные компоненты, как галогенсодержащие соединения. Технология фирмы *Recyclon* (Франция) основана на использовании суспензии металлического натрия, однако в этой технологии существует ряд

проблем, связанных с высокой химической активностью и корродирующим действием металлического натрия и необходимостью глубокой очистки ОМ от воды.

Коагуляционная очистка. Поскольку ОМ – эмульсионно-суспензионный коллоидный раствор, его предварительную очистку можно свести к разрушению данной коллоидной системы. Среди возможных способов разрушения коллоидных систем (повышение температуры, действие электрического тока, центрифугирование, фильтрация) наибольший интерес представляет коагуляционная очистка, способная в одну стадию разрушить коллоидную систему, нейтрализовать сырье и удалить компоненты, которые сложно удалить другим методами. Щелочная коагуляционная очистка является альтернативой селективной и перегонке в РПИ.

Известен крупнотоннажный процесс *PROP* (Phillips Petroleum, США) с использованием коагуляционной очистки ОМ водным раствором гидрофосфата аммония. После фильтрации масло подвергают перколяции, гидроочистке и фракционированию.

В США был разработан метод, включающий: обезвоживание масла, коагуляционную очистку раствором NaOH или другого щелочного коагулянта при температуре 138 °С, селективную очистку легкой нефтью, перегонку в РПИ, отгон топливных фракций и легкой нефти, вакуумную дистилляцию, контактную очистку глиной при температуре 338 °С (в течение 1 ч в атмосфере азота) и тонкую фильтрацию.

На ООО «РЗ-СМ» применяют технологию, включающую коагуляционную, контактную или кислотно-контактную очистку, вакуумную дистилляцию.

В таблице 3.3 приведено сопоставление ключевых методов предварительной очистки ОМ – пропановой деасфальтизации, перегонки в РПИ и щелочной коагуляционной очистки при пе-

переработке на крупных предприятиях по схеме, включающей вакуумную дистилляцию.

Таблица 3.3

Сравнение различных методов предварительной очистки ОМ

Критерии оценки	Пропановая деасфальтизация	Перегонка в РПИ	Щелочная коагуляционная очистка
Выход продуктов, % масс:			
асфальт деасфальтизации	25	—	—
керосино-дизельная фракция	4,5	5	5
масляные погоны	55,5	74	64
кубовый остаток	13	20	25
потери	2	1	6
Качество асфальта деасфальтизации	Только для инсинерации	—	—
Качество керосино-дизельной фракции	Компонент котельного топлива	Только для инсинерации	Компонент котельного топлива
Качество масляных погонов	Требуют доочистки		
Качество кубового остатка вакуумной дистилляции	Пригоден для низкосортных смазочных материалов	Только для инсинерации	Компонент битума
Капитальные затраты	Высокие	Умеренные	Низкие
Энергетические затраты	Высокие	Высокие	Умеренные

Таким образом, на стадии предварительной подготовки наиболее эффективными считаются коагуляционная и селективная очистка, перегонка в РПИ, термическая обработка. Отстаивание, фильтрация, центрифугирование не позволяют качественно подготовить к переработке современные ОМ и их смеси, доступные для сбора.

К достоинствам схемы с применением щелочной коагуляционной очистки и последующей вакуумной дистилляции относят-

ся высокий выход целевого продукта, превышающий 65 % масс., низкий выход побочных продуктов (компонентов котельного топлива) – примерно 25 % масс. при низких капитальных и умеренных эксплуатационных затратах. Такой результат другими методами переработки получить затруднительно.

3.2.2. Стадия перегонки предварительно очищенных отработанных масел

Вакуумная перегонка необходима для контроля пределов кипения и вязкости масляных фракций, получаемых из смесей отработанных масел. В этом процессе получают дистиллятные масляные фракции и кубовый остаток, который содержит, помимо смол, продуктов окисления и нежелательных соединений, ценное сырье – высоковязкий остаточный масляный компонент. Для его выделения заводы по переработке ОМ могут включать доочистку кубового остатка, например, деасфальтизацию пропаном. По упрощенной технологической схеме кубовый остаток вакуумной дистилляции можно использовать в качестве компонента котельного топлива или асфальта. При этом его применение в качестве топлива затруднено вследствие высокой зольности и наличия органических соединений фосфора. Коагуляционная очистка щелочью с последующим нагревом в печи вакуумной колонны до 360 °С позволяет либо удалить, либо нейтрализовать, либо превратить органические соединения фосфора в неорганические.

Перегонка в роторно-пленочном испарителе (РПИ) известна во множестве вариантов. В этом процессе масло после удаления воды и легких фракций перегоняют в РПИ при глубоком вакууме и относительно невысокой температуре. Неиспарившаяся часть, состоящую из механических примесей, САВ и других нежелательных компонентов, удаляют снизу испарителя и используют обычно в производстве асфальта.

Перегонка осуществляется при остаточном давлении 1–2 мм рт. ст., температуре 300–350 °С и непродолжительном контакте горячего сырья с металлическими поверхностями. В этих условиях крекинг сырья исключён, сработанные присадки концентрируются в кубовом остатке испарителя, а целевой продукт, включая остаточные масла, после доочистки пригоден для применения в качестве компонентов смазочных масел.

Широко известен *MOR*, где используют глубокую вакуумную перегонку (остаточное давление не более 20 мм рт. ст.) при относительно низкой температуре – не выше 300 °С. В данном случае кубовый остаток вакуумной перегонки в РПИ является проблемным продуктом и пригоден лишь для инсинерации.

В процессе *SEC-FEED* применяют вакуумную перегонку в РПИ, что позволяет извлекать масляные фракции. Способ многостадийный, состоит из предварительной очистки ОМ, обезвоживания, удаления механических примесей и перегонки в РПИ. При этом выход масла не превышает 75 % масс.

3.2.3. Стадия доочистки

На стадии доочистки из сырья удаляют остатки продуктов старения и загрязнений и придают ему товарный вид. Здесь наиболее эффективны контактная и кислотно-контактная очистка, гидрогенизация.

Сернокислотная очистка. Серная кислота разрушает смолисто-асфальтовые и ненасыщенные соединения, которые вместе с непрореагировавшей кислотой выпадают в осадок, образуя кислый гудрон. Наиболее ценные для масел циклопарафины серной кислотой не затрагиваются. После отделения кислого гудрона сырье промывают водным раствором щелочи, которая нейтрализует остатки серной кислоты и кислого гудрона. Очистку закан-

чивают промывкой масла водой и последующим его обезвоживанием.

Обработка щелочью после серной кислоты может привести к образованию стойких водомасляных эмульсий. Для предотвращения этого обработку щелочью заменяют контактной очисткой отбеливающими глинами. Последние обладают большой адсорбционной способностью поглощать полярно-активные вещества – продукты взаимодействия с серной кислотой. Кислотную очистку, совмещенную с контактной отбеливающими глинами, называют кислотно-контактной очисткой.

Образующийся в процессе сернокислотной очистки кислый гудрон, а при кислотно-контактной очистке еще и отработанный сорбент являются весьма токсичными побочными продуктами. Кроме серной кислоты, в них содержатся смолистые вещества и продукты полимеризации. Эти отходы экологически весьма опасны.

Переработка ОМ с применением деасфальтизации, вакуумной перегонки или других процессов практически полностью вытеснила сернокислотную очистку.

Недостатком сернокислотной очистки является не только образование кислого гудрона, но и невысокий выход очищенного масла. Она не удаляет из ОМ полициклических ароматических углеводородов и высокотоксичных соединений хлора, а также не позволяет перерабатывать масла на основе сложных эфиров, разлагая их и увеличивая количество кислого гудрона. Процессы с применением серной кислоты по своим экологическим характеристикам уступают другим процессам переработки ОМ.

Адсорбционная очистка. Применяется для доочистки дистиллятных масляных фракций и основана на способности адсорбентов удерживать загрязнения на поверхности и в гранулах капилляров. Адсорбционная очистка широко используется при пе-

переработке отработанных масел, позволяя получать высококачественные базовые масла.

В качестве адсорбентов применяют отбеливающие глины, бокситы, природные и синтетические цеолиты, силикагель, окись алюминия, алюмосиликаты.

Адсорбционная очистка может осуществляться **контактным методом**, когда масло перемешивают с измельченным адсорбентом, **перколяционным**, когда очищаемое масло пропускают через слой адсорбента. При перколяционной очистке в качестве адсорбента чаще применяется силикагель, а потому этот метод весьма дорог.

Перед контактной очисткой из отработанных масел необходимо удалить воду и топливные фракции.

Суть контактной очистки в следующем: при температуре 70–75 °С ОМ смешивают с порошкообразным адсорбентом, выдерживают при той же температуре, а затем фильтруют. Расход адсорбента при такой схеме может составлять 120–160 кг/м³ сырья.

Наиболее перспективной считается адсорбционная очистка в движущемся слое адсорбента, протекающая непрерывно, однако требующая довольно сложного оборудования, что сдерживает её широкое распространение.

Известна технология фирмы *Rotovac* (Финляндия), включающая отстаивание от воды и шлама, фильтрацию, атмосферную и вакуумную дистилляцию и последующую контактную очистку кислотно-активированным диатомитом.

К основным недостаткам адсорбционной очистки относят:

- долговременность,
- необходимость утилизации использованного токсичного адсорбента,
- значительные потери масла с сорбентом.

Ионнообменная очистка. Является разновидностью адсорбционной и основана на способности ионитов (ионнообменных смол) удерживать загрязнения, диссоциирующие в растворенном состоянии на ионы. Иониты представляют собой твердые гигроскопические гели, получаемые полимеризацией и поликонденсацией органических веществ и не растворяющиеся в воде и углеводородах.

Очищать ОМ можно контактным методом при перемешивании с зернами ионита размером 0,3–2,0 мм или перколяционным методом, пропуская масло через колонну, заполненную ионитом. В результате ионообмена подвижные ионы в пространственной решетке ионита заменяются ионами загрязнений. Свойства ионитов восстанавливают промывкой растворителем, сушкой и активацией 5 %-ным раствором едкого натра. Ионно-обменная очистка удаляет из масла кислые соединения, при этом смолистые вещества остаются.

Гидроочистка. Гидрогенизационные процессы все шире применяют при переработке ОМ, так как они позволяют получать качественные базовые масла с высоким выходом и являются экологически более чистыми, чем сернокислотная и адсорбционная очистки.

Гидроочистка с применением эффективных современных катализаторов обеспечивает лучшее качество масла по показателям стабильности и цвета, и поэтому её в основном применяют при доочистке дистиллятных масляных фракций под давлением до 2 МПа в присутствии различных катализаторов, водорода и температуре 380–400 °С.

Недостатками гидроочистки являются использование водорода и серьезные эксплуатационные затраты, а также высокие требования к качеству сырья, так как многие вещества (в первую очередь органические соединения фосфора, кремния и хлора)

отравляют катализатор. Гидроочистка экономически целесообразна при производительности завода не менее 30–50 тыс. т/год. На установках гидроочистки масел, как правило, используют водородсодержащий газ (ВСГ) каталитического риформинга, поэтому такая установка должна либо входить в состав нефтеперерабатывающего завода, либо находиться в непосредственной близости от него.

Не исключено, что гидроочистка в будущем приобретет практическое значение при подготовке сырья вторичной переработки ОМ. Имеются отдельные сведения о работе в этом направлении. В частности, есть положительные результаты применения в гидроочистке отработанного катализатора гидрокрекинга, что коренным образом может изменить экономику процесса.

Ультрафильтрация. В последнее время появляются методы фильтрации масел на молекулярном уровне, когда фильтр или мембрана пропускают молекулы углеводородов и задерживают молекулы продуктов окислительной полимеризации и другие нежелательные примеси. Этот метод позволяет глубоко очистить ОМ от загрязняющих примесей, но из-за больших временных затрат он не получил широкого применения.

3.3. Технологические схемы заводов по переработке ОМ

Предприятия, специализирующиеся на промышленной переработке отработанных масел, имеют различные технологические схемы и процессы. Не существует единой оптимальной технологии, которую можно было бы использовать во всем мире. На выбор технологической схемы большое влияние оказывают экономические факторы, а также стабильность и качество отработанных масел. Определяющее влияние оказывает наличие и природа примесей и загрязнений (табл. 3.4). Заводы по переработке ОМ

имеют различный выход и качество товарных продуктов, уровень образования отходов и эксплуатационных расходов.

На выбор технологической схемы завода по переработке ОМ определяющее влияние оказывают те или иные примеси (табл. 3.4).

Гидрогенизация обеспечивает экологическую чистоту производства, в сравнении с кислотной контактной очисткой. Однако из-за высокой чувствительности катализаторы гидрогенизации требуют предварительной очистки сырья.

Так, технологическая схема *Mohawk* заводов по переработке ОМ, предложенная компанией *Chemical Engineering Partners* (США), предусматривает предварительную химическую обработку для снижения коррозии и шлакования арматуры, отгон легких фракций и воды, перегонку под глубоким вакуумом, гидроочистку и фракционирование (рис. 3.3).

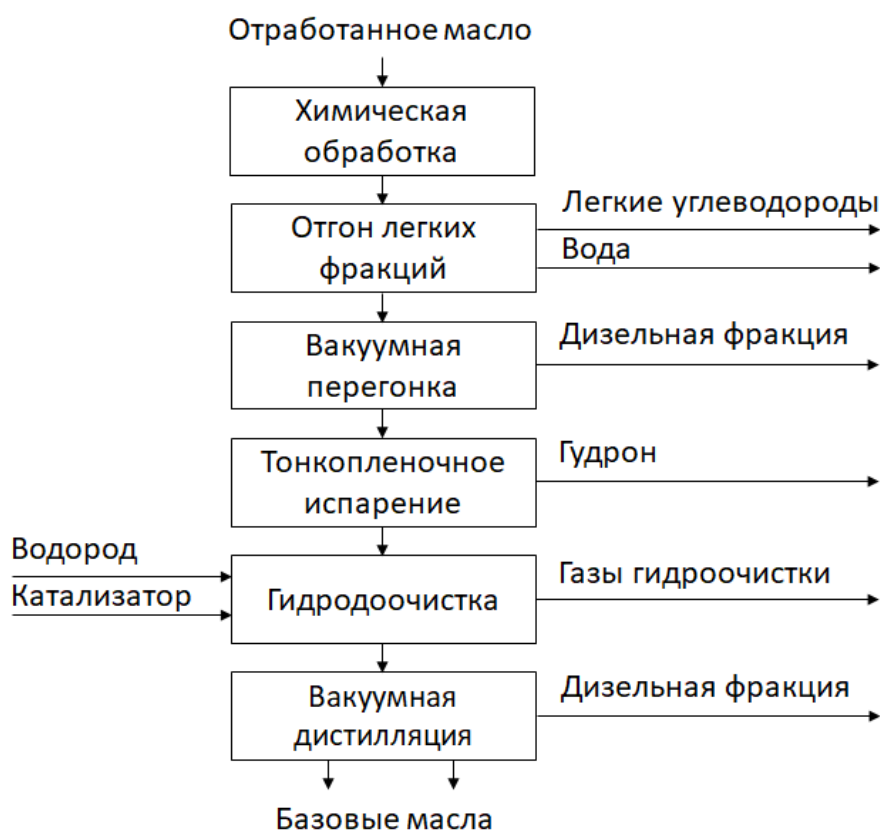


Рис. 3.3. Схема *Mohawk* заводов компании *Chemical Engineering Partners*

Таблица 3.4

Влияние природы примесей на выбор технологии очистки ОМ

Примеси	Способ удаления примесей	Процесс, на который данные примеси влияют отрицательно	Эффективная технология	Примечания
Эмульсолы и СОЖ; сложные эфиры карбоксильных кислот, полигликоли, растительные масла	Коагуляционная, селективная очистка	Гидроочистка	Любая схема, включающая стадию коагуляционной или селективной очистки	Косвенный признак жи-ров – число омыления (ЧО); сырьё с высоким ЧО непригодно для переработки
Топливо	Перегонка	–	Любая схема, включающая перегонку	Признак топлива – низкая $T_{всп}$
Грязь	Фильтрация через сетку, продолжительный отстой, центрифугирование, применение сепараторов	–	На эффективность процессов не влияет	Центрифугирование обычно неэффективно из-за частой забивки центрифуг
Растворители	Перегонка	–	Любая схема, включающая перегонку	Повышаются требования к пожарной безопасности, ухудшается качество топливной фракции

Продолжение табл. 3.4

Примеси	Способ удаления примесей	Процесс, на который данные примеси влияют отрицательно	Эффективная технология	Примечания
Антифризы и тормозные жидкости	Коагуляционная очистка, перегонка	–	Любая схема, включающая перегонку; коагуляционная очистка желательна	Присутствие гликоля в топливной фракции снижает её ценность
Сложные эфиры фосфорной кислоты	Жесткий режим обработки гидроксидом натрия, металлическим натрием, селективная очистка	Гидроочистка, контактная очистка	Любая схема, включающая обработку гидроксидом натрия в жестких условиях или селективную очистку	Экстракт селективной очистки, содержащий сложные эфиры фосфорной кислоты, пригоден лишь для инсинерации
Силиконовые масла	Селективная очистка	Гидроочистка	Любая схема, включающая селективную очистку	Следы силиконовых масел в восстановленных маслах проблемы обычно не представляют
Галогенсодержащие вещества	Обработка гидроксидом натрия (в жестких условиях) металлическим натрием, селективная очистка	Гидроочистка	Любая схема, включающая обработку гидроксидом натрия в жестких условиях или селективную очистку	Удаление ПХБ и аналогичных продуктов до уровня, требуемого законодательством (5 ppm), возможно лишь с применением металлического натрия; выгоднее инсинерация

Полифенилы	Обработка гидроксидом натрия в жёстких условиях, обработка металлическим натрием, селективная очистка, гидроочистка	Контактная очистка	Любая схема, включающая обработку гидроксидом натрия в жёстких условиях, селективную очистку или гидроочистку	–
Отходы лакокрасочной промышленности	Фильтрация через сетку, перегонка, обработка гидроксидом натрия в жёстких условиях, коагуляционная очистка	Гидроочистка	–	–
Отходы переработки угольной смолы	Селективная очистка, гидроочистка	Контактная очистка	–	Обычно накапливаются в кубе вакуумной перегонки
Мазут	–	–	–	Мазут не удаляется, даже 5% примеси мазута отрицательно ухудшает низкотемпературные свойства восстановленных масел.

Остатки вакуумной перегонки используют в производстве дорожного и кровельного битумов. Достоинство процесса – высокое качество получаемых продуктов, используемых в качестве компонентов моторных, промышленных и гидравлических масел.

Перспективной является схема *Revivoil* заводов итальянской компании *Viscolube* (рис. 3.4). Масло из сырьевой емкости фильтруют и подают на предварительную химическую обработку для снижения коррозии и шлакования арматуры (на схеме не показана). Затем от него отгоняют воду и легкие углеводороды при температуре 140 °С.



Рис. 3.4. Схема *Revivoil* заводов компании *Viscolube* (Италия)

Осушенное масло подвергают вакуумной перегонке при температуре 350 °С и остаточном давлении 15 мм. рт. ст., отделяют дизельную фракцию сверху колонны, три вакуумных погона различной вязкости и остаточный компонент с низа колонны. Остаточный компонент очищают пропановой деасфальтизацией. Для повышения качества полученные фракции масел и остаточный компонент направляют на гидродоочистку. Деасфальтизация пропаном увеличивает выход масла с 72 % до 79 %.

Фирма *ENTRA* (Германия) предлагает метод, в котором вакуумная перегонка в РПИ совмещена с обработкой натрием. На стадии предварительной очистки ОМ применяют термическую обработку в трубчатом реакторе, основанную на различии энергии связи в молекулах углеводородов и гетероатомных соединений (рис. 3.5).



Рис. 3.5. Схема технологии *ENTRA* компании *ENTRA*

Дисперсию натрия в нефтяном масле смешивают с обезвоженным ОМ и подают в трубчатый реактор при температуре 300 °С и остаточном давлении до 8 мм рт. ст. В этих условиях натрий взаимодействует с ОМ в газообразном состоянии, причем, по мнению разработчиков, натрий переходит в состояние холодной плазмы, за счёт чего его химическая активность возрастает.

Если ОМ находится в зоне реакции в течение нескольких миллисекунд, то углеводородные молекулы остаются без измене-

ний, одновременно разлагается лишь часть гетероатомных и галогенсодержащих органических соединений, которые далее удаляют из масла. Органические канцерогенные соединения, в том числе основная часть гомологов бенз- α -пирена, также разрушаются и превращаются в менее токсичные ароматические углеводороды.

Полученное масло подвергают кислотно-контактной очистке при расходе серной кислоты 1 % масс. и адсорбента 1 % масс.

Процесс экономически выгоден при переработке ОМ не менее 100 тыс. т в год.

ООО «Рязанский завод смазочных материалов» (ООО «РЗ-СМ»)

В России на ООО «РЗ-СМ» (компания ООО «РОСА-1») перерабатывают отработанные моторные, промышленные, турбинные, трансформаторные масла, а также смеси ОМ, собираемые централизованно.

Завод основан в 2004 году, имеет номинальную производительность по сырью 36 тыс. т в год и на сегодняшний день является единственным в России крупным заводом по переработке ОМ в базовые масла.

На заводе применяют коагуляционную и адсорбционную очистку, вакуумную перегонку, кислотно-контактную очистку дистиллятных масляных фракций и высоковязкого компонента. Остаток вакуумной перегонки используют в качестве компонента котельного топлива. Коагулянтами часто служат водный раствор метасиликата натрия, смесь сульфата, карбоната и гидроксида натрия.

Начиная с 2015 года, завод перерабатывает ОМ в объёме 90–100 % от номинальной мощности. Площадь завода – 2 га, есть возможность поставки сырья и продуктов переработки ОМ авто-

мобильным транспортом и по железной дороге. Завод располагает возможностью слива с трех точек: автомобильные цистерны, железнодорожные эстакады (слив–налив в две железнодорожные цистерны одновременно), а также площадка для временного хранения и слива сырья в бочках. Резервуарный парк вмещает до 3500 т сырья и до 2500 т готовой продукции. Большинство сырьевых ёмкостей от 50 до 100 м³, что позволяет сортировать сырьё в зависимости от его качества.

Сырьё на заводе анализируют, после чего сливают в ёмкость в соответствии с выбранной схемой сортировки. Практикуется смешение сырья из разных поставок с целью получения смеси оптимального состава для переработки. Обычно сырьё до переработки хранят две недели в ёмкостях, которые перед откачкой зачищают от подтоварной воды.

Схема переработки сырья состоит из трёх блоков: (рис. 3.6):

- ✓ подготовка,
- ✓ вакуумная перегонка,
- ✓ контактная доочистка.

Сырьё подготавливают методом коагуляционной очистки. Затем его фракционируют в вакуумной колонне и выделяют топливную фракцию (смесь углеводородов, гликоля и воды), три масляные и кубовый остаток. Далее проводят контактную доочистку: масляные фракции смешивают с тонкомолотым бентонитом и фильтруют через пресс-фильтры.

Такая технология обеспечивает высокий выход целевой продукции (табл. 3.5) и позволяет производить конкурентоспособные базовые масла, превосходящие обычные нефтяные селективной очистки по уровню вязкостно-температурных и низкотемпературных свойств.



Рис. 3.6. Блок-схема ООО «РЗ-СМ»

Таблица 3.5

**Материальный баланс установки переработки ОМ на ООО «РЗ-СМ»
(для типового сырья группы ММО)**

Сырье и продукты	Количество, %
Взято: Сырьё типа ММО (безводное)	100
Получено:	
Топливная фракция	5
Базовые масла	64
Кубовый остаток	25
Потери	6
Итого	100

Глава 4

КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ ОТ ПРИМЕСЕЙ

4.1. Общее описание процесса

Коагуляционная очистка (от латинского *coagulatio* – свертывание, сгущение) – это обработка ОМ реагентом – коагулянтом, в результате чего нежелательные компоненты масла осаждаются. Поскольку, с точки зрения коллоидной химии, ОМ представляют собой дисперсную систему, с помощью коагуляционной очистки из дисперсной фазы удаляют:

- продукты окисления,
- смолисто-асфальтеновые вещества,
- ультрадисперсные механические примеси, стабилизированные поверхностно-активными веществами (физическими методами сделать это трудно).

Продуктами коагуляционной очистки являются:

- 1) коагулят – целевой продукт,
- 2) шламовый или водошламовый осадок – побочный продукт.

Сущность метода в том, что в подогретое масло при перемешивании вводят реагенты (коагулянты), разрушающие дисперсную систему, и под действием молекулярных сил происходит слияние частиц загрязнений. Спустя некоторое время можно удалять шлам и очищать масло от загрязнений отстаиванием, центрифугированием, фильтрацией и другими физическими методами. В результате коагуляционной очистки улучшается фильтруемость масел, снижается содержание нежелательных примесей.

Исторически коагуляционную очистку использовали как основной метод улучшения фильтруемости «нефильтрующихся» масел, удаления из них продуктов окисления и тех САВ, которые, наряду с механическими примесями и сработавшими присадка-

ми, находятся в масле во взвешенном, близком к коллоидному, состоянии и не могут быть удалены физическими методами. Коагуляционная очистка широко применялась в 70–80-х гг. для регенерации ОМ. Тогда ввели в эксплуатацию несколько полупромышленных установок производительностью до 5 тыс. т в год, включающих, как правило, продолжительное отстаивание в сырьевых резервуарах, обработку раствором метасиликата натрия, отгон лёгких фракций и остатка воды в отпарной колонне и контактную очистку. Полученные масла приравнивали к основам моторных масел и после введения присадок продавали их как низкосортные моторные. Одна из таких установок в г. Сергиев-Посад работает до сих пор.

Эффективность коагуляционной очистки зависит от количества вводимого коагулянта, продолжительности его контакта с маслом, температуры, интенсивности перемешивания и времени отстаивания. Коагуляционная очистка от нежелательных соединений, как правило, продолжается 20–30 мин, после чего можно очищать масло от укрупнившихся загрязнений отстаиванием, центробежной очисткой или фильтрованием.

В 80-х гг. прошлого века коагуляционная очистка ОМ проходила следующим образом. Масло нагревали при перемешивании до 75–90 °С, обрабатывали 10%-ным водным раствором коагулянта, перемешивали 20–30 минут, отстаивали в течение 24 ч.

Разновидности коагуляционной очистки хорошо известны – это сернокислотная и щелочная с применением щелочей, карбоната или фосфата натрия, других солей, вызывающих в водных растворах щелочную реакцию. Коагуляционную очистку ОМ применяют и в технологических схемах при промышленной переработке, и на мобильных установках.

Мобильная установка «УРДМ-КА» (рис. 4.1), разработанная Петербургским государственным университетом путей сообще-

ния, способна восстанавливать до 300 т отработанных масел в год, в том числе гидравлических, турбинных, промышленных, компрессорных и трансформаторных.

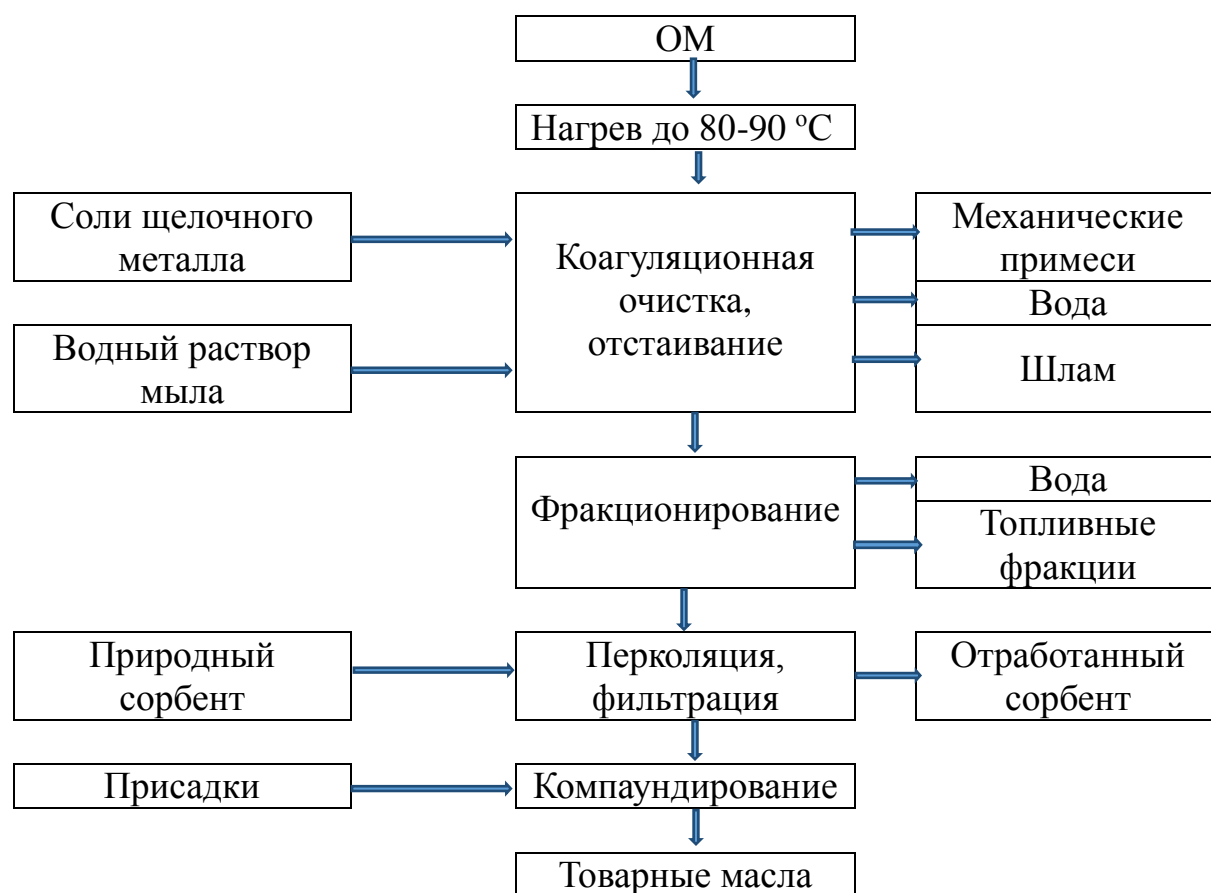


Рис. 4.1. Блок-схема очистки ОМ на установке «УРДМ-КА»

Технологическая схема установки состоит из стадий нагревания, коагуляционной очистки, отстаивания, отгонки топливных фракций, фильтрации и компаундирования полученных базовых масел с присадками. В качестве коагулянтов применяют соли щелочных металлов и поверхностно-активные вещества. При промышленной переработке отработанных масел коагуляционная очистка может применяться для подготовки сырья к дальнейшей переработке и нейтрализации кислых соединений после серной кислоты.

Рациональную промышленную технологию переработки сырья можно выбрать по результатам входного контроля качества

ОМ. Так, на ООО «РЗ-СМ», в зависимости от свойств сырья, предусмотрены различные стадии переработки ОМ (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Варианты переработки ОМ для различного сырья

Технологические стадии процесса переработки ОМ	Коагулянт	Сырье для переработки	
		с вакуумной дистиляцией	без вакуумной дистиляции
Коагуляционная очистка	на основе Na_2CO_3	+	
Коагуляционная очистка	на основе Na_2SiO_3		+
Отгон воды и топливных фракций на АТ		+	+
Вакуумная дистиляция (ВД)		+	
Коагуляционная очистка	0,5 % раствор H_2SO_4	+	+
Коагуляционная очистка	на основе NaOH	+	+
Контактная или кислотно-контактная очистка		+	+
Удаление металлсодержащих примесей		+	+

При поступлении на завод сырья распределяют по **сортам**:

- 1** – который можно переработать только контактной очисткой;
- 2** – его можно переработать и коагуляционной и контактной очисткой,
- 3** – для основного трёхстадийного процесса;
- 4** – для основного трёхстадийного процесса при условии предварительного смешения с более качественным сырьём.

ОМ. не содержащие топливных фракций, обрабатывают метасиликатом натрия, воздействуют коагулянтами на основе серной кислоты и гидроксида натрия, проводят контактную доочистку Зикеевской землей.

При переработке ОМ-сырья 3 сорта по схеме с вакуумной дистилляцией масло обрабатывают композицией щелочных коагулянтов на основе карбоната натрия.

Коагуляционная очистка ОМ, как предварительная, при промышленной переработке увеличивает межремонтный пробег технологического оборудования, облегчает доочистку дистиллятных масляных фракций и повышает качество целевой продукции (рис. 4.2). Благодаря удалению смол, асфальтенов, продуктов окисления, зрлых компонентов и нейтрализации сырья, коррозия и коксование арматуры снижаются и срок непрерывной работы установки продлевается.

Поступающее на предприятие сырье (ОМ) сперва подвергают коагуляционной очистке, затем периодическому отстаиванию в отстойниках, после чего направляют на дальнейшую переработку.

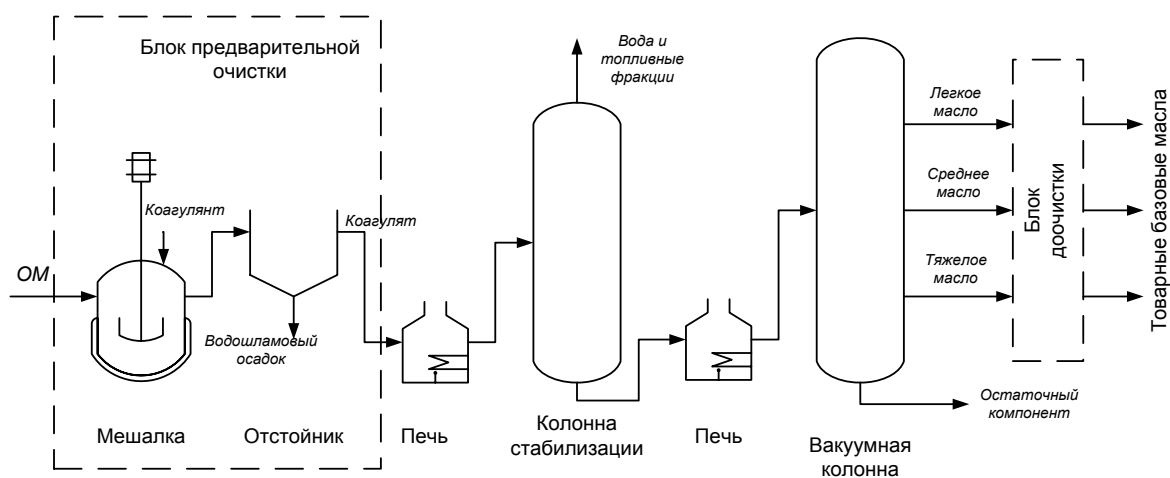


Рис. 4.2 Принципиальная схема завода по переработке ОМ с применением предварительной коагуляционной очистки

Коагуляционная очистка в качестве предварительной на заводах по переработке ОМ отличается простотой аппаратного оформления, высоким выходом очищенного масла, эффективностью для сырья различного состава и качества.

Следует отметить, что при правильной сортировке сырья и

низком содержании топливных фракций колонну стабилизации можно из схемы исключить. В частности, на ООО «РЗ-СМ» эта колонна отсутствует.

4.2. Коагулянты

Коагуляционная очистка может быть в водной и безводной среде. Коагулянтами являются неорганические и органические электролиты (кислоты, соли, основания), поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения. Наиболее популярные из них – гидроксид натрия, тринатрийфосфат, кальцинированная сода, КМЦ, метасиликат натрия, серная кислота.

В основном коагулянты – это электролиты, вещества, которые в водной среде диссоциируют на ионы. В масляных дисперсных системах они изменяют полярность сольватных оболочек диспергированных нежелательных соединений. Выделяют коагулянты-электролиты кислотные (кислоты, соли сильных кислот и слабых оснований) и щелочные (основания, соли сильных оснований и слабых кислот).

4.2.1. Коагулянты (электролиты) кислой реакции

Коагулянты, имеющие при диссоциации в водном растворе кислую среду, достаточно эффективны, в частности, при переработке отработанных масел. Кислотная коагуляционная очистка – это процесс сложный, включающий как химические реакции с компонентами масла (органометаллическими, гетероорганическими соединениями, САВ, ПАУ), так и коллоидно-химические формирования и осаждение смеси нерастворимых в основном объёме компонентов. Образующиеся соли неорганических кислот в значительной степени агрегируются и переходят в шламовый слой. После кислотной коагуляционной очистки остатки кислот остаются в масле, поэтому вслед за коагулянтами кислой реакции

необходима их нейтрализация щелочным коагулянтом или контактной очисткой глиной.

В качестве кислых коагулянтов чаще всего применяются: неорганическая серная, соляная, фосфорная кислота, тринатрийфосфат, а также $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , P_2O_5 , P_2S_5 , SO_3 , H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MgSO_4 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 , PSBr_3 , H_3PO_2 , H_3PO_3 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, фосфориламид $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, этилендиаминтетрауксусная кислота, алкилбензосульфокислоты, гликолевая, глюконовая кислота, альфагидроксикислоты $\text{C}_2\text{--C}_4$, полигидроксикислоты, тиогликолевые и хлоруксусные кислоты, другие электролиты кислой реакции.

Расход кислого коагулянта и его концентрация могут быть различными. Например, расход серной кислоты может быть 10–15 % на сырье при обработке 5%-ным водным раствором. Применение концентрированной серной кислоты в безводной среде включает химические реакции с отдельными компонентами масла (органометаллическими, гетероорганическими соединениями, САВ, ПАУ), сложные коллоидно-химические процессы образования и осаждения смеси нерастворимых в основном объеме компонентов.

При кислотной коагуляции происходит расслоение на коагулят и шламовый осадок.

Коагулят – это кислое масло, состоящее из углеводов, свободной серной кислоты и сульфосоединений.

Шламовый осадок – это кислый гудрон, в его составе свободная серная кислота, сульфосоединения и САВ. Серная кислота удаляет из ОМ непредельные углеводороды, САВ и некоторые другие продукты старения, основная же часть углеводов масла остается без изменения. Концентрированные кислоты (серная и фосфорная) способны повысить шламообразование, особенно

при очистке легированных масел. Так, при обработке серной кислотой легированных масел выход шлама доходит до 50 % масс. Серную кислоту можно использовать после удаления легирующих присадок, в частности, для доочистки дистилятных масляных фракций.

Остатки присадок могут влиять на сернокислотную очистку: их поведение при смешении с серной кислотой непредсказуемо и нет гарантий, что они перейдут в кислый гудрон. Сернокислотная очистка не способна удалить из отработанных масел полициклические арены и высокотоксичные соединения хлора.

Кислые коагулянты (серной, соляной, фосфорной кислот) повышают гидрофобность анионных ПАВ, что способствует стабилизации обратных эмульсий. При этом органические кислоты остаются в коагуляте, а соли неорганических кислот в основном переходят в водошламовый слой, при этом зональность коагулянта снижается. Оставшиеся в коагуляте кислоты хорошо растворяются в углеводородах и являются эффективными маслорастворимыми эмульгаторами.

Эффективность кислых коагулянтов на стадии подготовки сырья ниже, чем щелочных коагулянтов, так как нежелательные в готовой продукции кислые соединения остаются в коагуляте и на стадии вакуумной дистиляции переходят в легкие масляные фракции. Кислотная коагуляция эффективна для масел с предварительно удаленными присадками и сложными эфирами. Для неочищенных отработанных масел больше подходит коагуляция щелочными коагулянтами, поскольку в этом случае больше выход очищенного масла.

4.2.2. Коагулянты (электролиты) щелочной реакции

Щелочные коагулянты могут применяться в начале переработки ОМ с целью их предварительной очистки, а также для уда-

ления и нейтрализации кислых соединений после обработки серной кислотой.

Щелочными коагулянтами могут быть основания, соли сильных оснований и слабых кислот – гидроксид натрия, карбонат натрия, фосфат натрия, метасиликат натрия и др.

После обработки щелочным коагулянтом нейтрализуются кислые и омыляются омыляемые поверхностно-активные соединения, удерживающие воду и механические примеси в объеме масла. В результате часть гидрофобных ПАВ переходит в гидрофильные, а стабилизируемые ими вещества подвергаются укрупнению и удалению в водошламовый слой. Исходная эмульсия теряет ПАВ и разрушается. Термодинамическое равновесие смещается и образуется водный слой. Кроме того, происходит гидролиз дитиофосфатных присадок и они переходят в водошламовый слой. Так, например, натриевые соли органических кислот (результат взаимодействия с катионом натрия) хорошо растворимы в воде, особенно горячей. Эти гидрофильные ПАВ являются стабилизаторами прямых эмульсий и способствуют агрегации смол, асфальтенов, механических примесей и коалесценции воды.

Наиболее эффективным щелочным коагулянтом является метасиликат натрия. Применяют его 20–50%-ный водный раствор при расходе натрия 5–20 % масс. на сырье. Такой раствор имеет щелочную реакцию и способен нейтрализовать органические кислоты. В результате нейтрализации образуются натриевые мыла органических кислот и кремниевая кислота, которая образует мелкодисперсный адсорбент, похожий на силикагель, адсорбирующий из ОМ ряд полярных соединений и вместе с водой переходящий в водошламовый слой. Следует отметить, что коагулянты на основе метасиликата натрия эффективны при очистке отработанных масел, однако требуют последующей контактной

очистки. А если её нет, то высокотемпературная переработка приведёт к стеклообразованию в змеевиках печи и на тарелках/насадках вакуумной колонны.

Следующим по значимости щелочным коагулянтom является гидроксид натрия. Коагулянт на его основе рекомендуется с концентрацией более 2 % масс. в водном растворе и расходе на сырьё 10–12 % масс. при повышенной температуре. Обработку масел коагулянтom с повышенной концентрацией щелочи сопровождает гидролиз сложных эфиров, продукты которого оказывают стабилизирующее действие на дисперсную систему. При концентрации гидроксида натрия более 5 % масс. эффективность коагуляционной очистки снижается – растёт содержание воды и металлсодержащих соединений в коагуляте. Кроме того, дитиофосфатные присадки гидролизуются и переходят в водошламовый слой.

Количество щелочи V (в кг), необходимое для коагуляционной очистки, можно рассчитывать по формуле:

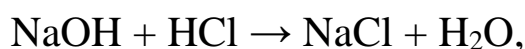
$$V = 0,072 * q * N / s, \quad (4.1)$$

где q – количество отработанного масла, кг; N – кислотное число масла, мг КОН/г; s – концентрация гидроксида натрия в водном растворе, % масс.

Щелочи взаимодействуют с кислородсодержащими соединениями (нафтеновыми кислотами, фенолами, дикарбоновыми и оксикарбоновыми кислотами и др.) в ОМ. Гидроксид натрия в качестве коагулянта можно вызвать следующие химические реакции:

1. Нейтрализации

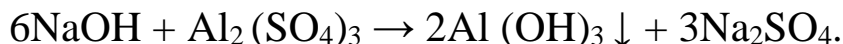
– с кислотами:



– с амфотерными оксидами:

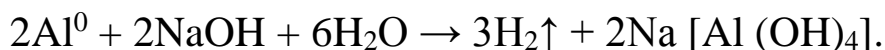


2. Обмена с солями в растворе:

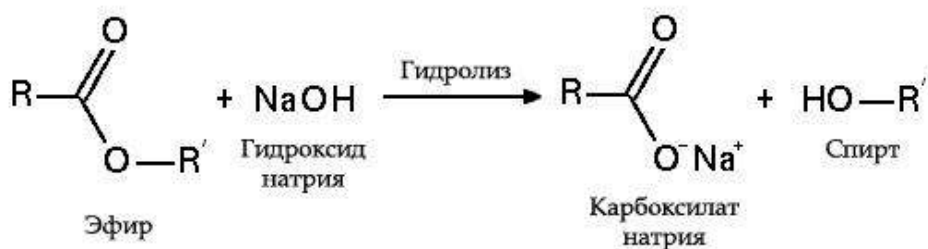


3. Взаимодействие с металлами

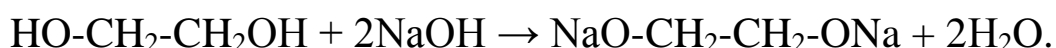
Гидроксид натрия вступает в реакцию с алюминием, цинком, титаном, но не реагирует с железом и медью (с металлами, которые имеют низкий электрохимический потенциал). Алюминий легко растворяется в едкой щёлочи с образованием хорошо растворимого комплекса – тетрагидроксикальмината натрия и водорода:



4. Омыление – гидролиз эфиров, амидов и алкилгалогенидов:



5. С многоатомными спиртами с образованием алколюатов:



Продукты нейтрализации и омыления – в основном нелетучие соединения. Даже если эти соединения не переходят в водоплавающий слой при коагуляционной очистке, на стадии вакуумной дистилляции они накапливаются в кубовом остатке. Таким образом, при щелочной коагуляционной очистке дистиллятные масляные фракции обедняются органическими кислотами и омыляемыми веществами.

Сульфат натрия в составе щелочных коагулянтов может способствовать коагуляционной очистке отработанных масел. Это видно по результатам экспериментов (табл. 4.2), когда сульфат

натрия вводили в водные растворы метасиликата и карбоната натрия. Сульфат натрия в композиции коагулята повышает эффективность очистки. А его присутствие в композициях с метасиликатом натрия для смесей ОМ увеличивает выход коагулята и снижает содержание воды в нем. Последнее говорит о глубокой дестабилизации дисперсной системы.

Таблица 4.2

Эффективность щелочных коагулянтов
(в числителе –остаточное содержание воды, % масс,
в знаменателе –выход коагулята, % масс.)

Коагу- лянт	Расход, % масс. на сырье	Na ₂ SO ₃ , % масс.	Отработанные масла			
			Транс- портные	Тепло- возные	Мотор- ные	Индуст- риальные
Na ₂ SiO ₃	7	0	3,8/65	0,7/93	1,1/91	0,5/96
		5	3,2/72	0,6/95	0,9/93	0,4/96
		10	1,6/86	0,3/96	0,3/95	0,2/97
Na ₂ CO ₃	12,5	0	7,4/36	3,1/90	1,9/90	1,6/92
		5	6,4/41	2,8/92	1,8/90	1,2/94
		10	6,5/43	3,2/93	1,3/92	0,6/95

Если сульфат натрия добавить в отработанное масло, то образуются нерастворимые в воде сульфаты кальция, разрушаются сольватные оболочки части ПАВ и в результате механические примеси и вода попадают в водошламовый слой.

4.2.3. Проектирование композиции коагулянта щелочной реакции

При проектировании композиций коагулянта необходимо определить её состав, оптимальные концентрации компонентов и расход на сырье. Необходимо также учитывать эффективность каждого компонента в отдельности и всех вместе. Ниже приведен пример поиска наилучшей методики коагуляционной очистки.

Индивидуальные коагулянты на основе сульфата, гидроксида и карбоната натрия при увеличении концентрации в водном рас-

творе от 1 до 10 % масс. и расходе коагулянта 10 % масс. на сырье для смеси ОМ с содержанием 10 % воды оказывают разнонаправленное действие на эффективность процесса (рис. 4.3).

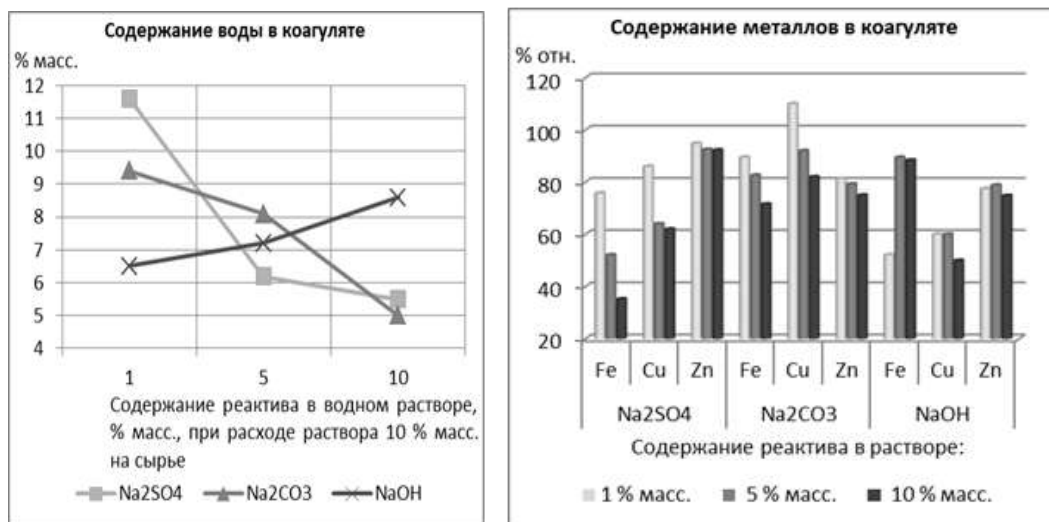


Рис. 4.3. Сравнение эффективности индивидуальных коагулянтов

При увеличении концентрации сульфата и карбоната натрия содержание воды и металлов в коагуляте снижается. Гидроксид натрия при малых концентрациях также позволяет получить хорошие результаты, однако при повышенной концентрации в коагуляте растет объем воды и металлосодержащих соединений. Это происходит потому, что помимо дезактивации стабилизирующих ПАВ, при повышении концентрации щелочи происходит гидролиз сложных эфиров, продукты которого оказывают стабилизирующее действие на дисперсную систему.

Возможные варианты совместного действия компонентов:

- аддитивное (электролиты действуют независимо);
- синергетическое (усиление коагулирующего действия);
- антагонистическое (ослабление коагулирующего действия).

Для выбора оптимального состава композиции коагулянта целесообразны компьютерные оптимизационные исследования. Такие подходы широко распространены во многих отраслях про-

мышленности при поиске оптимальных значений целевых функций.

Программа компьютерного моделирования композиции коагулянта и математический оптимизатор позволяют обосновано находить экстремум целевой функции при малом количестве экспериментов (рис. 4.4).

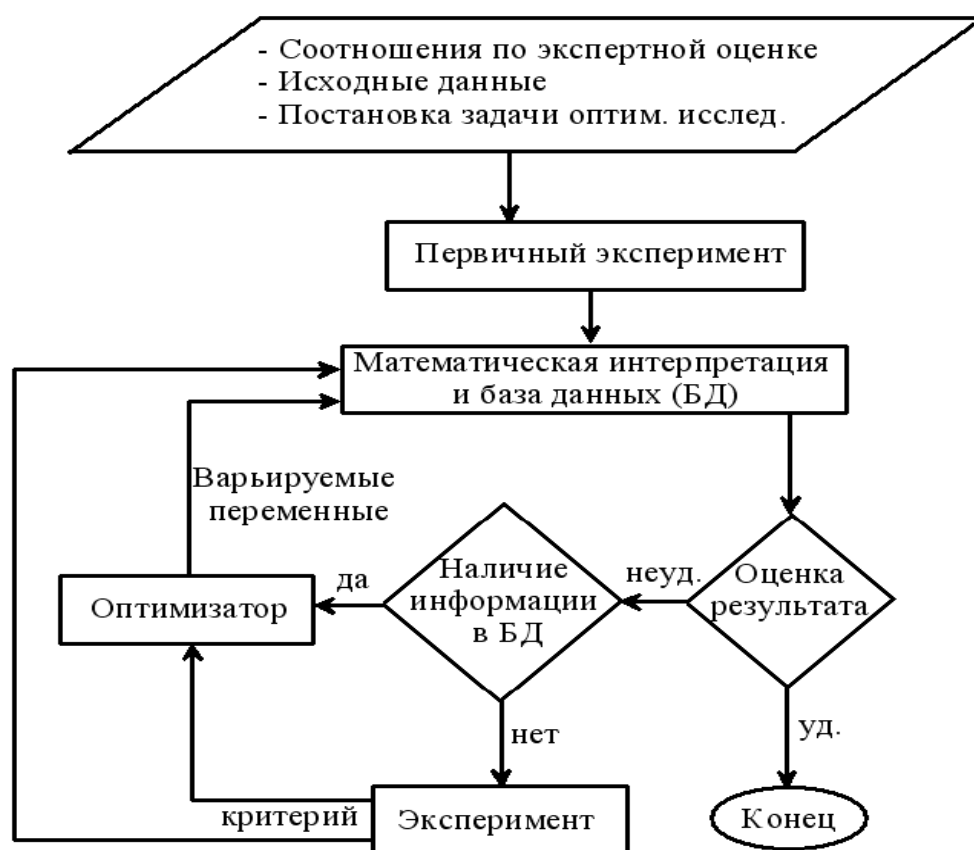


Рис. 4.4. Блок-схема оптимизации состава композиционного коагулянта

Рассмотрим оптимизацию состава композиции щелочного коагулянта, состоящего из сульфата, карбоната и гидроксида натрия. В качестве критерия примем содержание воды в коагуляте, характеризующее глубину дестабилизации водомасляной эмульсии вследствие дезактивации ряда ПАВ на поверхности мицелл. А варьируемыми переменными будем считать концентрацию сульфата и карбоната натрия. Расход гидроксида натрия по результатам линейного исследования 2 % масс. (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Зависимость содержания воды в коагуляте от концентрации коагулянта

Математическая оптимизация позволила для смесей ОМ определить примерный состав (область последних девяти точек) композиции щелочного коагулянта (КЩК) с наилучшим критерием оптимизации (рис. 4.6–4.8).



Рис. 4.6. Процесс оптимизации состава коагулянта для смеси ОМ из Центрального и Северо-Западного федеральных округов

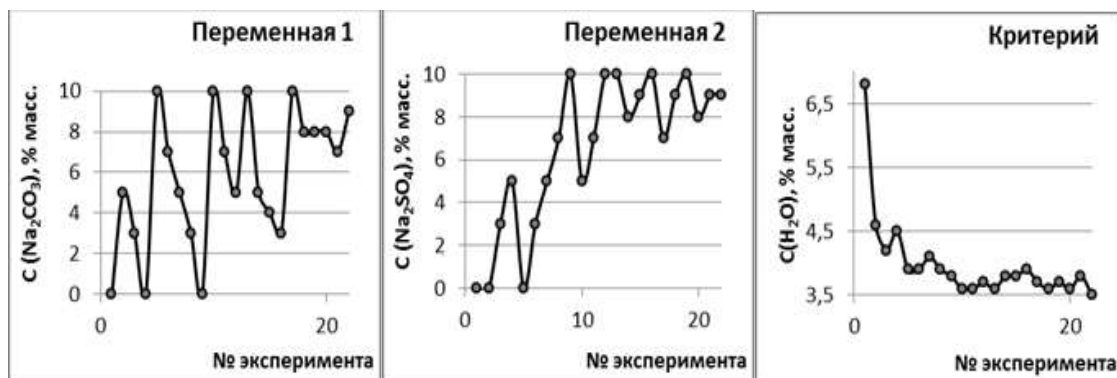


Рис. 4.7. Процесс оптимизации состава коагулянта для смеси ОМ из Приволжского и Южного федеральных округов

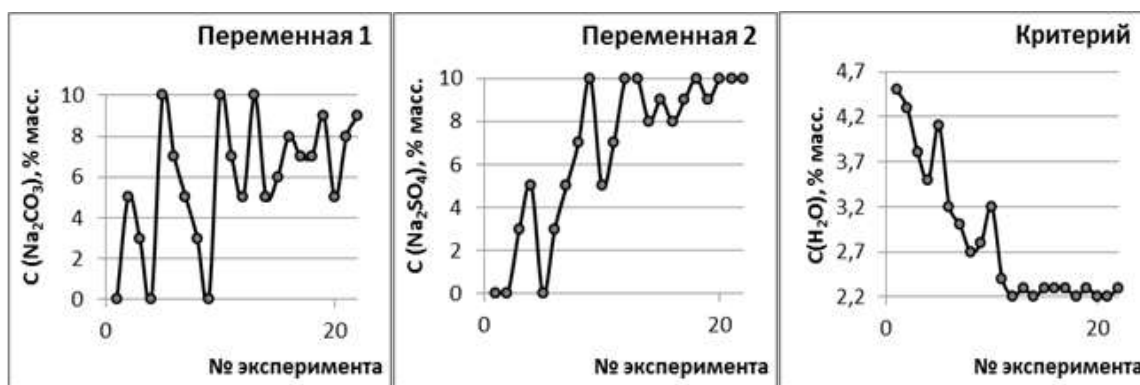


Рис. 4.8. Процесс оптимизации состава коагулянта для смеси промышленных ОМ из Центрального федерального округа

Согласно разработанной оптимизационной процедуре на скакирование поверхности отклика эксперимента уходит 13 итераций, после чего начинается программный поиск экстремума целевой функции. По результатам оптимизационных исследований на различном сырье с учетом стоимости компонентов и их взаимного влияния определили состав коагулянта (табл. 4.3). Применение КЩК для смеси ОМ из Центрального и Северо-Западного федеральных округов позволило достичь содержания воды в коагулянте 2,5 % масс.

Таблица 4.3

Поиск состава коагулянта

Компонент	Доля компонента, % масс.			Состав композиции щелочного коагулянта (КЩК)
	Смесь ОМ из Центрального и Северо-Западного федеральных округов	Смесь ОМ из Приволжского и Южного федеральных округов	Смесь промышленных ОМ из Центрального федерального округа	
Na ₂ SO ₄	6–10	7–10	8–10	10
Na ₂ CO ₃	4–10	3–10	5–9	6
NaOH	2	2	2	2
Вода	до 100	до 100	до 100	до 100

Наилучший результат по удалению воды дало синергетическое взаимодействие компонентов (рис. 4.9). Максимально это взаимодействие проявляется при соотношении карбоната и сульфата натрия 40:60.



Рис. 4.9. Синергетическое действие компонентов композиции

Оптимальное содержание воды в коагуляте достигнуто при расходе композиции 10–12 % масс. на сырье (табл. 4.4). При меньшем расходе содержание воды в коагуляте повышается. При увеличении расхода более 12 % масс. снижается выход масла. Это происходит потому, что при увеличении расхода воды большее количество масла переходит в водошламовый слой.

Таблица 4.4

Влияние расхода электролита на качество коагуляционной очистки

Показатель	Качество коагулята при расходе КЩК, % масс. на сырье									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Содержание воды, % масс.	6,2	6,4	3,8	3,5	2,6	2,6	2,8	2,5	2,0	2,1
Выход коагулята, % масс.	98,2	97,5	97,3	97,1	97,5	97,9	96,3	95,1	93,9	92

Содержание металлов в коагуляте после очистки, наряду с содержанием воды, является важнейшим показателем эффективности процесса (табл. 4.5).

Таблица 4.5

**Содержание металлов после коагуляционной очистки ОМ, % отн.
(от исходного содержания)**

Номер образца	Fe	Cu	Zn
1	14,0	35,5	63,3
2	16,8	28,9	80,8
3	0,0	0,0	50,0
4	44,5	71,4	92,7
5	33,3	35,0	44,0
6	32,7	5,9	63,6
7	109,3	104,8	92,4
8	91,5	119,2	96,2
9	96,6	106,7	94,1
10	37,4	50,0	70,1

Для ряда образцов ОМ применение щелочного коагулянта КЩК позволяет удалять железо-, медь- и цинксодержащие соединения. Однако в отдельных случаях (образцы 7, 8, 9) применения КЩК недостаточно эффективно.

При исследовании характера осаждения металлов в процессе коагуляционной очистки такого сырья установлено, что они не переходят в водошламовый слой, а накапливаются на границе раздела фаз (рис. 4.10). Так, в масляном слое 3, на границе раздела фаз масляной и водной эмульсий концентрируется железо и медь. Металлы и металлсодержащие соединения накапливаются на границе с водошламовым слоем и не переходят в него из-за их недостаточной гидрофилизации.

ПАВ способны смещать термодинамическое равновесие коллоидных систем, стабилизировать или дестабилизировать их. По-

этому далее рассмотрим влияние ПАВ на интенсификацию коагуляционной очистки щелочными коагулянтами.



Рис. 4.10. Результат обработки композицией КЩК смеси ОМ из Приволжского и Южного федеральных округов:

1 – водошламовый слой (содержание воды – 76 %), *2* – содержание воды 4,2 %, *3–10* – содержание воды меньше 2,8%

4.2.4. Действие ПАВ совместно со щелочными коагулянтами

ПАВ в качестве коагулянтов без вспомогательных реагентов малоэффективны из-за их низкой химической активности. Однако использование ПАВ для интенсификации коагуляционной очистки представляет интерес.

ПАВ являются наиболее распространенными стабилизаторами дисперсных систем. Их молекула состоит из двух частей – гидрофильной и гидрофобной. Благодаря такому строению ПАВ в дисперсной системе адсорбируются на границе раздела фаз, ориентируясь, по уравнению Ребиндера, полярной частью к полярной фазе, а неполярной – к неполярной. Адсорбируясь на поверхностях раздела фаз, ПАВ меняют поверхностную энергию и могут, тем самым, воздействовать на агрегацию нежелательных

компонентов и способствовать их выведению в волошламовый слой.

Большую роль играет химическое взаимодействие молекул граничащих фаз, по мере увеличения которого межфазное натяжение снижается, так как молекулы углеводов более прочно удерживаются в поверхностном слое на границе с водой. Например, на границе «парафиновые углеводороды – вода» межфазное натяжение около 50 мН/м, а «ароматический углеводород (бензол) – вода» – 35 мН/м, что объясняется большей энергией взаимодействия молекул бензола с водой и нейтрализацией части свободной энергии поверхностных молекул воды.

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз дисперсной системы понижается с увеличением концентрации ПАВ, вплоть до оптимальной, сопровождающейся минимальным поверхностным натяжением. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ уже не снижает поверхностного натяжения. Таким образом, минимальная концентрация ПАВ с минимальным значением поверхностным натяжением оптимальна для данной дисперсной системы.

Снижение межфазного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – жидкость» происходит при адсорбции ПАВ благодаря замене полярной поверхности менее полярными молекулами ПАВ с дифильной структурой. Кроме этого, различные ПАВ обладают широким спектром поверхностной активности благодаря своим различным по строению и числу функциональным группам и гидрофобным радикалам.

Адсорбция ПАВ из водных или углеводородных растворов на твердой поверхности определяется в основном силой притяжения их полярных групп, вызванной в некоторой степени, углеводородными радикалами. Следовательно, такие межфазные границы требуют анализа полярных групп ПАВ, их числа и химической структуры твердой поверхности.

Для прогнозирования межфазной активности водорастворимых ПАВ удобно правило Дюкло-Траубе: с увеличением числа углеродных атомов в гидрофобном радикале гомологических рядов таких ПАВ поверхностная активность возрастает в 3,2 раза на каждую $-\text{CH}_2-$ группу. Эта эмпирическая зависимость для каждой системы может изменяться адекватно приращению энергии вследствие перевода каждой метиленовой группы молекул ПАВ из объема на межфазную границу. Свойствами типичных ПАВ будут обладать лишь гомологи, начиная с определенной длины цепи в молекуле. Например, в гомологическом ряду щелочных солей алифатических карбоновых кислот типичными ПАВ будут гомологи с числом углеводородных атомов в молекуле 11 и более. По достижении определенной длины радикала ПАВ (в пределах C_{14} – C_{18}) их межфазная активность стабилизируется, а затем постепенно снижается.

При этом следует учитывать, что временный характер адсорбции ПАВ на межфазной поверхности снижает поверхностное натяжение в системе весьма динамично. По мере насыщения адсорбционного слоя молекулами ПАВ, их диффузии из раствора и ориентации на границе раздела фаз поверхностное натяжение перестает снижаться и достигает минимальных для данной системы значений.

Эмульгирующая способность ПАВ характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), который определяет их растворимость в маслах, адсорбцию, способность к мицеллообразованию, поведение на границе раздела фаз. Система ГЛБ имеет шкалу от 0 до 20. ПАВ с выраженными липофильными свойствами (растворимые в органических растворителях) имеют низкий ГЛБ, а гидрофильные вещества – высокий.

В зависимости от назначения ПАВ предложена следующая шкала ГЛБ:

- 3–6 – эмульгаторы обратных эмульсий (второго рода);
- 7–8 – смачиватели;
- 8–13 – эмульгаторы прямых эмульсий (первого рода);
- 13–15 – моющие детергенты;
- выше 15 – солюбилизаторы.

Для каждого ПАВ ГЛБ определяют экспериментальным путем. В настоящее время не существует теории, позволяющей определить ГЛБ, исходя из строения молекулы или из физико-химических свойств вещества. В связи с этим, пользуются предложенной Гриффином полуэмпирической системой, позволяющей количественно оценить и выразить в виде условных групповых чисел степень взаимодействия с водой отдельных групп, из которых состоит молекула ПАВ. Установлена ориентировочная количественная зависимость ГЛБ от состава и структуры ПАВ, где каждая структурная единица вносит свой вклад в ГЛБ: для гидрофильных групп $-\text{COONa}$ – 19,1; $-\text{COOK}$ – 21,1; $-\text{COOH}$ – 2,4; $-\text{OH}$ – 1,9; $-\text{O}$ – 1,3, а для гидрофобных групп $=\text{CH}-$; $-\text{CH}-$; $-\text{CH}=\text{C}=$ – 0,475.

Рассчитать ГЛБ индивидуального ПАВ можно по уравнению:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum (\text{ГЛБ})_{\text{г}} - \sum (\text{ГЛБ})_{\text{л}}, \quad (4.2)$$

где $\sum (\text{ГЛБ})_{\text{г}}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп (г); $\sum (\text{ГЛБ})_{\text{л}}$ – сумма чисел ГЛБ липофильных групп (л).

Для полиоксиэтильных ПАВ есть второй, упрощенный способ расчета ГЛБ эмульгатора:

$$\text{ГЛБ} = (\text{ММОВ} / \text{ММГЧ} + \text{ММЭЧ}) * 100 / 5, \quad (4.3)$$

здесь молекулярная масса: ММОВ – оксиэтилированного вещества, ММГЧ – гидрофильной части, ММЭЧ – этоксилированной части.

В пределах одного гомологического ряда изменение ГЛБ под-

чиняется следующим закономерностям: увеличивается при уменьшении числа атомов углерода в цепи, росте количества и объема гидрофильных групп и введении двойных связей. На ГЛБ сильно влияет и характер гидрофильных групп. При увеличении числа двойных связей в молекуле возрастает индекс полярности.

Молекулярная структура ПАВ весьма заметно воздействует на их активность на границе раздела фаз. Изменение длины, разветвленности или насыщенности гидрофобной группы и ее положение в молекуле отражается на эмульгирующих свойствах ПАВ.

При выборе ПАВ, помимо ГЛБ, можно использовать температуру инверсии фаз (ТИФ), при которой в данной системе прямая эмульсия переходит в обратную. ТИФ определяет, при какой именно температуре наступает равновесие между гидрофильной и гидрофобной частями эмульгатора. В водомасляных эмульсиях ТИФ дает больше сведений о закономерностях изучаемой системы, чем ГЛБ.

Поверхностная активность маслорастворимых ПАВ на границе с водной фазой определяется адсорбцией их полярных групп к воде (энергией гидратации этих групп). Увеличение длины радикала маслорастворимых ПАВ, в отличие от водорастворимых, немного снижает их поверхностную активность, так как с увеличением длины углеводородной цепи растет растворимость ПАВ в углеводородной среде.

Таким образом, межфазная активность ПАВ и степень снижения ими межфазного натяжения повышается пропорционально увеличению степеней свободы их молекул на границе раздела фаз.

Вместе с тем, межфазная активность маслорастворимых ПАВ и их свойства в составе обратных эмульсий перечисленными факторами полностью не определяются, и имеют более сложную

взаимозависимость. Существенное значение имеют структурно-механический и энтропийный факторы, особенно если используются полимерные ПАВ. Длинноцепочечные молекулы полимеров на поверхности капель эмульсии могут образовывать довольно вязкие пленки (структурно-механических фактор) и в то же время вызывать энтропийное отталкивание, благодаря участию радикалов в молекулярно-кинетическом движении.

Водорастворимые ПАВ способствуют образованию прямых эмульсий, а маслорастворимые – обратных. Следует отметить также, что ПАВ, способные растворяться в обеих фазах, снижают межфазное натяжение больше, чем растворяющиеся только в одной.

Кроме простых и полимерных ПАВ можно использовать порошки. Механизм действия у них такой же, как и у ПАВ. Порошки с гидрофильной поверхностью (глина и кремнезем) стабилизируют прямые эмульсии, а гидрофобные (сажа) – обратные.

Механизм образования эмульсий подчиняется правилу Банкрофта: если ПАВ лучше растворим в воде, чем в масле, то образуется прямая эмульсия типа «масло-вода», если же он лучше растворим в масле, то имеем обратную эмульсию типа «вода-масло».

В главе 2 были описаны ПАВ в ОМ, часть которых необходимо удалить как нежелательные компоненты масел. В то же время некоторые ПАВ, напротив, могут интенсифицировать коагуляционную очистку, однако с помощью других механизмов.

Так, **анионные ПАВ** при растворении в воде диссоциируют на отрицательно заряженный поверхностно-активный анион, положительно заряженный катион и могут стабилизировать как прямые, так и обратные эмульсии. Кроме того, они способствуют интенсификации коагуляционной очистки растворами электролитов.

Типичные представители таких ПАВ – водорастворимые мыла

жирных, парафиновых, нафтенowych или ароматических карбоновых кислот, соли алкилсульфонатов, алкиларилсульфонатов и алкилсульфатов (продукты сульфирования предельных алкилароматических углеводородов и первичных и вторичных высокомолекулярных спиртов соответственно) с молекулярной массой 200–300 г/моль.

Катионные ПАВ диссоциируют в водных растворах на поверхностно-активный катион и анион, представленный ионом галогена серной, фосфорной или другой кислоты. Такие ПАВ обладают высокой и необратимой адсорбционной способностью на минералах и кварцевом песке. Применение катионных ПАВ для интенсификации коагуляционной очистки ОМ не столь эффективно. Дело в том, что реальные ОМ в большой концентрации содержат анионные ПАВ, способствующие образованию малоактивных маслорастворимых соединений.

Электролиты снижают эффективность анионных и катионных ПАВ из-за ухудшения взаимной растворимости воды и нефтепродукта после добавления неорганических солей, миграции минеральных солей внутрь мицелл и нейтрализации двойного электрического слоя катионами/анионами солей. Эффективность неионогенных ПАВ снижается гораздо меньше, чем катионных и анионных, поэтому именно они чаще всего используются для интенсификации коагуляционной очистки.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в водных растворах на ионы. Типичные их представители – оксиэтилированные химические соединения с подвижным атомом водорода в молекуле: алкилфенолы, спирты, гликоли, жирные кислоты, амиды, амины, высокомолекулярные маслорастворимые имидазолины, оксазолины, карболовые кислоты и их сложные эфиры с одно- и многоатомными спиртами.

Число оксиэтилированных групп влияет на поверхностную

активность этих ПАВ и на их действие в составе эмульсий. Например, изононилфенол с присоединенными к нему четырьмя молекулами оксида этилена является маслорастворимым ПАВ и стабилизирует обратные эмульсии, а с десятью молекулами оксида этилена он водорастворим и стабилизирует прямые эмульсии.

К ПАВ, способным интенсифицировать коагуляционную очистку при введении в стабильную обратную эмульсию, относят алкилсульфонаты натрия и оксиэтилированные производные алкилфенола, например, диссолван – 4411, сульфонол, неонол 9/10.

Для интенсификации деметаллизации ОМ в процессе щелочной коагуляционной очистки были исследованы следующие виды ПАВ: анионные, катионные и полимерные, неионогенные, а также оксиэтилированные алкиламины, алкилфенолы, спирты, амиды. В качестве катионных ПАВ применяли хлорид алкилбензилдиметиламмония (алкил C12–C14); в качестве полимерных – Реапон 16Т, Реапон 1А И 10Т, Лапрамол 6504; среди неионогенных рассмотрели ПАВ компании РСС Rokita (табл. 4.6).

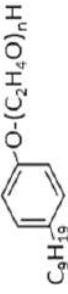
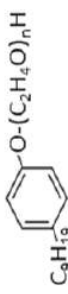
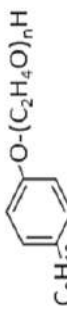
В таблице 4.7 приведены результаты интенсификации щелочной коагуляционной очистки добавлением ПАВ. В качестве коагулянтов использовали композиции на основе метасиликата и карбоната плюс 10 % масс. сульфата натрия. По экономическим соображениям расход ПАВ должен быть минимальным. ПАВ вводили за 10 минут до завершения коагуляционной очистки.

Неонол АФ 9/10 по своей структуре схож с ПАВ ОП-7 и ОП-10, которые широко применялись в прошлом.

Сульфонол совместно со щелочными коагулянтами уступает по эффективности неонолу и Rokamin K15. Невысокая эффективность анионных ПАВ в данном случае может быть вызвана двумя факторами.

Таблица 4.6

Характеристика неионогенных ПАВ

ПАВ	Химическая формула	Растворимость лифобной части		Раствори- мость лио- фильной части в воде	Опти- маль- ная ве- личина рН	ГЛБ
		в масле	В САВ			
1	2	3	4	5	6	7
Rokamin K 15 Оксиэтилирован- ный алкиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{N} \begin{array}{c} \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{H} \\ \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y \text{H} \end{array}$ $n=12-14$ $x+y=15$	Хорошая	Отличная	Отличная	8-12	15,5*
Rokamin SR-8 Оксиэтилирован- ный алкиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{N} \begin{array}{c} \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{H} \\ \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y \text{H} \end{array}$ $n = 13-21,$ $x+y = 8$	Умеренная	Отличная	Хорошая	8-12	12,4*
Rokamin SR-22 Оксиэтилирован- ный алкиламин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{N} \begin{array}{c} \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x \text{H} \\ \text{---} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y \text{H} \end{array}$ $n = 13-21,$ $x+y = 22$	Умеренная	Отличная	Отличная	8-12	16,1*
Rokafenol N-3 Ок- сиэтилированный нонилфенол	 $n = 3$	Отличная	Отличная	Умеренная	9-13	5,6**
Rokafenol N-8 Ок- сиэтилированный нонилфенол	 $n = 8$	Отличная	Отличная	Хорошая	9-13	12,1**
Rokafenol N-14 Оксиэтилирован- ный нонилфенол	 $n = 14$	Отличная	Отличная	Отличная	9-13	19,8**

Продолжение табл. 4.6

1	2	3	4	5	6
Rokanol K-3 Оксигиетилированный ненасыщенный жирный спирт	$\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $\text{R} = \text{C}_{16-22}, n = 3$	Хорошая	Умеренная	9–13	6,8*
Rokanol K-7 Оксигиетилированный ненасыщенный жирный спирт	$\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $\text{R} = \text{C}_{16-22}, n = 3$	Хорошая	Хорошая	9–13	10,8*
Rokanol RZ4P11 Оксигиетилированный насыщенный жирный спирт	$\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m\text{H}$ $\text{R} = \text{C}_{16-22}, n = 4, m = 11$	Хорошая	Хорошая	6–9	3,3*
Rokaset R-40 Оксигиетилированное касторовое масло	$\text{C}_3\text{H}_5 \begin{matrix} \text{COOC}_{17}\text{H}_{32} & \text{COOC}_{17}\text{H}_{32} & \text{COOC}_{17}\text{H}_{32} \\ \text{COOC}_{17}\text{H}_{32} & \text{COOC}_{17}\text{H}_{32} & \text{COOC}_{17}\text{H}_{32} \end{matrix} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $n + m + k = 40$	Умеренная	Отличная	8–12	15,7**
Rokamid MRZ17 Оксигиетилированный амид жирной кислоты	$\text{RCO-N} \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H} \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H} \end{matrix}$ $\text{R} = \text{C}_{16-22}, n + m = 17$	Умеренная	Отличная	7–11	7,6**

Примечания.

*Определено экспериментально. **Рассчитано по методике Гриффина.

Таблица 4.7

Влияние неионогенных ПАВ на эффективность щелочной коагуляционной очистки

Масла	Исходное содержание воды в ОМ, % масс.	I – содержание воды, % масс. II – выход, % масс.	Коагулянт						
			15 % масс. Na ₂ SiO ₃ + 10 % масс. Na ₂ SO ₄				15 % масс. Na ₂ CO ₃ + 10 % масс. Na ₂ SO ₄		
			–	Неонол 9/10	Rokamin K15	Сульфол	-	Неонол 9/10	Rokamin K15
Моторные	0,3	I	0,3	0,2	0,2	0,2	1,3	1,4	0,4
		II	95	96	95	95	92	95	96
Транспортные	7,7	I	1,6	0,5	0,2	2,1	6,5	1,3	1,1
		II	86	91	92	90	43	79	92
Тепловозные	3,4	I	0,3	0,1	0,1	0,3	3,2	0,9	0,3
		II	93	95	95	95	93	96	96
Индустриальные	0,2	I	0,2	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1
		II	96	97	97	96	95	97	97
Технологические жидкости	36,8	I	36,9	19,3	18,2	37,7	40,1	40,2	37,6
		II	50	18	21	–	50	–	–
Моторные и индустриальные	9,6	I	3,9	1,6	1,0	2,0	6,8	2,3	2,1
		II	56	87	86	32	70	83	88

Во-первых, анионные ПАВ образуются при взаимодействии органических кислот с раствором неорганических электролитов и потому имеют высокую концентрацию.

Во-вторых, эффективность анионных ПАВ совместно с неорганическими солями ниже, чем неионогенных. Сульфат натрия может уменьшить эффективность анионных ПАВ за счёт большого количества анионов или образовав нерастворимый в воде сульфат кальция, адсорбирующий часть ПАВ.

Если добавить неионогенные ПАВ к щелочному коагулянту, то это положительно влияет на коагуляционную очистку (табл. 4.8).

Таблица 4.8

**Коагуляционная очистка ОМ добавлением ПАВ
к щелочному коагулянту (концентрация 1 % масс.)**

Исследуемый состав	Содержание воды в коагуляте % масс.	Содержание металлов в коагуляте, % отн.		
		Fe	Cu	Zn
Исходное	10	100	100	100
КЩК	2,2	71	91	92
КЩК + Rokamin K 15	0,8	29	32	48
КЩК + Rokamin SR-8	1,2	29	41	42
КЩК + Rokamin SR-22	1	48	23	74
КЩК + Rokafenol N-3	1,2	65	86	78
КЩК + Rokafenol N-8	0,4	31	64	71
КЩК + Rokafenol N-14	0,3	33	73	36
КЩК + Rokafenol N8P7	1,2	33	68	64
КЩК + Rokanol K-3	1,4	23	46	52
КЩК + Rokanol K-7	1,8	30	68	70
КЩК + Rokanol RZ4P11	1,4	37	86	74
КЩК + Rokacet R-40	0,8	53	41	84
КЩК + Rokamid MRZ17	0,8	50	46	61
КЩК + КАТАПАВ	7	58	86	89
КЩК + Реапон-16Т	0,4	38	100	86
КЩК + Реапон-1А	0,8	28	32	71
КЩК + Реапон-10Т	0,8	40	82	78
КЩК + Лапромол	1,4	66	100	98

Правильно подобранные ПАВ с растворами электролитов – эффективный способ интенсификации коагуляционной очистки ОМ, позволяющий снижать содержание железа, меди, цинка и воды в коагуляте. Оксиалкилированные алкиламины и оксиэтилированные алкилфенолы показали наилучшие результаты. Неионогенные ПАВ (например, Rokaferol N-14) при расходе 0,1–1 % масс. на сырье совместно с КЩК способствуют интенсификации коагуляционной очистки. Среди полимерных ПАВ наиболее эффективным оказался Реапон-1А, а катионный ПАВ таковым, увы, не признан.

Прослеживается зависимость эффективности коагуляционной очистки от структуры введенных ПАВ. Так, при увеличении длины радикала с трех до восьми оксиэтилированных групп в молекуле алкилфенола удаляется в четыре раза больше воды и примерно на 30–50 % отн. больше металлсодержащих примесей. Согласно правилу Дюкло-Траубе, при увеличении длины радикала в молекуле ПАВ на одну CH_2 -группу его поверхностная активность увеличивается в 3,0–3,5 раза.

В данном эксперименте установлено, что увеличение радикала ПАВ на четыре оксиэтилированные группы способствует удалению воды и переводу металлов в водошламовый слой. При использовании Rokaferol N-3 содержание воды в коагуляте 1,2 % масс, а при Rokaferol N-14 – 0,3 % масс.

Это согласуется с правилом Банкрофта, по которому ПАВ, лучше растворимый в воде, чем в масле, способствует деэмульсации и образованию прямой эмульсии. Оксиэтилированный радикал обладает такими же свойствами, причем чем длиннее цепь полиалкиленоксида, тем лучше ПАВ растворяется в воде. На примере Rokaferol показано, что увеличение длины оксиэтилированного радикала помогает удалить нежелательные металлсодержащие примеси. В частности, концентрация цинка при ис-

пользовании нонилфенола, этоксилированного тремя молями оксида этилена, снизилась до 71,1 % отн., а этоксилированного четырнадцатью молями оксида этилена – до 36 % отн.

4.2.5. Оценка эффективности действия алканоламинов

Эффективность алканоламинов при коагуляционной очистке современных смесей ОМ – удаление металлосодержащих соединений – не вызывает сомнений.

Так, при использовании МЭА медь, цинк и железо удаляются соответственно на 99, 80 и 60 % отн. (табл. 4.9).

Коагуляционную очистку проводили для обезвоженного сырья при температуре 90°C, времени очистки – 30 мин, а отстаивания – 48 ч.

Параметрические исследования коагуляционной очистки моноэтаноламином смеси промышленных ОМ из Центрального федерального округа приведены на рис. 4.11, влияние содержания воды в сырье на зольность коагулята – на рис. 4.12.

Таблица 4.9

Результаты коагуляционной очистки алканолaminaми смеси промышленных ОМ

Коагулянт	Расход, %	Содержание металлов, % отн.		
		Fe	Cu	Zn
Моноэтаноламин	5	41	2	7
	1	37	5	16
Диэтаноламин	5	41	13	26
	1	42	27	51
Триэтаноламин	5	35	37	41
	1	37	42	58

Из полученных данных следует, что МЭА эффективен при расходе 1–2 % масс. на сырье. Максимальная глубина деметаллизации достигается после отстаивания в течение 48 ч. Температура

процесса коагуляционной очистки (60–120 °С) не влияет на глубину деметаллизации. Температура отстаивания, напротив, влияет: наилучший результат достигается при 90 °С.

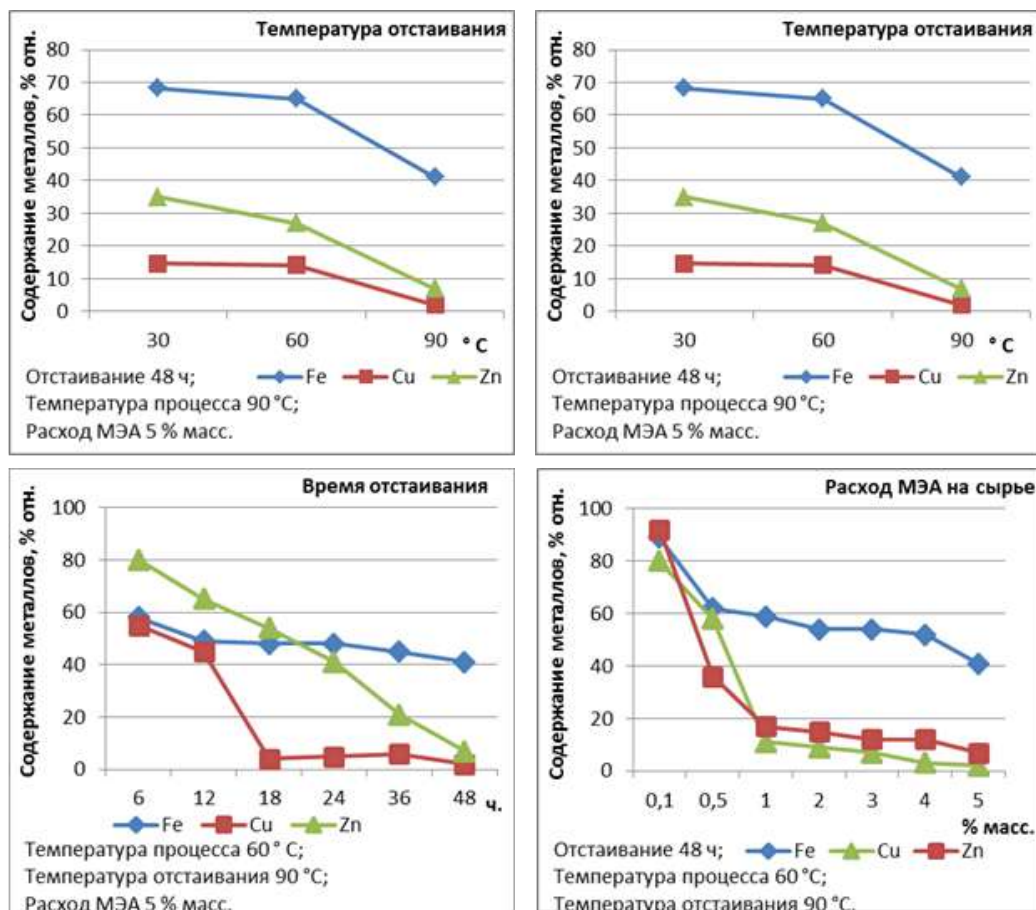


Рис. 4.11. Влияние параметров процесса очистки ОМ моноэтаноламином на глубину удаления металлов

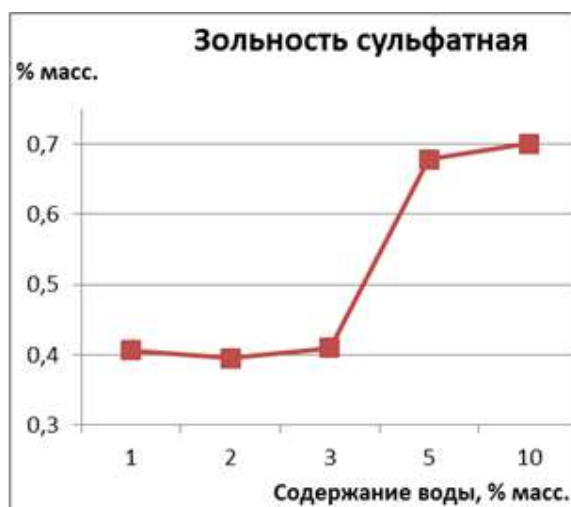


Рис. 4.12. Зависимость зольности от содержания воды в сырье

В научно-технической литературе механизм действия МЭА в качестве коагулянта практически не описан. Вот предположительные варианты этого механизма:

1) образование амидов в результате обезвоживания соли при повышенной температуре – 120 °С. Амиды могут действовать аналогично катионным ПАВ. Однако это не подтверждается экспериментами;

2) воздействие МЭА как представителя анионных ПАВ в присутствии воды. В этом случае деметаллизация должна улучшаться после дополнительного введения воды, однако видно, что это не влияет на интенсификацию коагуляционной очистки;

3) наиболее вероятно, что МЭА в присутствии солей органических кислот и карбоновых кислот образует комплексные органические соединения, в результате чего последние выпадают в осадок. Поэтому количество осадка значительно превышает количество введенного МЭА.

4.3. Сравнение эффективности действия различных коагулянтов и композиций коагулянтов на стадии подготовки сырья

Эффективность коагулянтов КЩК, КЩК + ПАВ и МЭА с традиционными $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ на стадии подготовки сырья сопоставлена в лабораторных условиях (табл. 4.10).

В качестве критериев оценки эффективности очистки ОМ моноэтаноламином было принято содержание в коагуляте воды и металлов (железа, меди и цинка). Очевидно, что КЩК в сочетании с неионногенным ПАВ (Rokamin K 15), как и МЭА, показывают весьма высокую эффективность, по сравнению с традиционными коагулянтами.

Таблица 4.10

Качество коагулята при очистке различными коагулянтами

Сырье - стабилизированные смеси ОМ	Коагулянт	Остаточное содержание			
		Вода, % масс.	Металлы, % отн.		
			Железо	Медь	Цинк
из Центрального и Северо-Западного федеральных округов	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4^*$	4,1	54	42	85
	КЩК	2,5	32	54	79
из Приволжского и Южного федеральных округов	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4^*$	3,5	85	93	98
	КЩК + Rokamin K 15	0,8	29	32	48
из Центрального федерального округа***	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4^{**}$	3,6	42	15	20
	МЭА	—	42	2	7

Примечания.

*Расход коагулянта 12,5 % масс. на сырье; **расход коагулянта 7 % масс. на сырье. ***смесь промышленных ОМ.

Также была проведена серия испытаний различных коагулянтов на стадии подготовки сырья в промышленных условиях. В качестве основного критерия надёжности подготовки сырья был принят объём отложений внутри вакуумной колонны, количество которых определяет перепад давления между зоной ввода сырья и верхом колонны и количество переработанного сырья (табл. 4.11).

Коагуляционная очистка ОМ при подготовке сырья позволяет повысить надёжность вакуумной дистилляции. Так, при использовании коагулянта на основе метасиликата натрия объём сырья, переработанного вакуумной колонной, был увеличен более чем в полтора раза – с 350 до 580 м³. Ещё лучший результат был достигнут с коагулянтом на основе карбоната натрия – до 2700 м³.

При щелочной коагуляционной очистке ОМ на стадии предварительной очистки сырья кислые соединения образуют нелетучие

Таблица 4.11

Влияние подготовки сырья на показатели работы вакуумной колонны

Показатели	Коагулянт на основе		
	Без коагулянта	15 % масс. Na_2SiO_3 + 10 % масс. Na_2SO_4	15 % масс. Na_2CO_3 + 10 % масс. Na_2SO_3
Среднее содержание воды в сырье, % масс.	2,9	1,1	1,6
Остаточное давление на верху колонны, мм рт. ст.	60	60	70
Объём переработки, м ³ , до момента достижения перепада давления 100 мм рт. ст.	350	580*	2700**

Примечания: *наличие твердого стекловидного осадка, **осадок рыхлый, удалялся значительно лучше, чем после применения метасиликата натрия.

соли, большая часть которых удаляется в водошламовый слой, а оставшиеся накапливаются в кубовом остатке при вакуумной дистилляции. Поэтому при коагуляционной очистке перед вакуумной перегонкой дистиллятные фракции легче подвергаются доочистке, а кубовый остаток можно использовать в качестве компонента битумных материалов.

Также целесообразно применять моноэтаноламин при коагуляционной очистке проблемного сырья групп ММО и СНО. Опытные исследования коагуляционной очистки такого сырья проходили в жестких условиях: расход МЭА – 2 % масс. на сырье, температура – 90 °С, время отстаивания – 6 ч (табл. 4.12). При этом улучшился целый ряд показателей: снижено кислотное число, число омыления и сульфатная зольность, возросло щелочное число, заметно снизилось содержание механических примесей – с 1,676 до 0,298 % масс.

Таблица 4.12

Физико-химические показатели усредненного сырья и коагулята

Наименование показателя	Представительная смесь ОМ	Коагулят
Содержание механических примесей, % масс.	1,676	0,298
Плотность при 20 °С, кг/м ³	889	884
Температура вспышки, °С	152	156
Кислотное число, мг КОН/г	2,72	2,68
Щелочное число, мг КОН/г	2,42	3,97
Число омыления, мг КОН/г	4,83	4,05
Зольность сульфатная, % масс.	0,986	0,821
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	11	10,4

Эти тенденции подтвердились и в промышленных испытаниях (табл. 4.13): предварительная коагуляционная очистка способствовала улучшению свойств дистилятных масляных фракций – продуктов вакуумной дистилляции. Так, во время предварительной коагуляционной очистки кислотное число фракции (300–350 °С) понизилось на 1,3 мг КОН/г, число омыления – на 1,35 мг КОН/г, а для более тяжелых фракций (400–450 °С и выше 450 °С) снизилась сульфатная зольность на 0,009 % масс. и 0,311 % масс. соответственно. Кроме того, повысилось щелочное число всех дистилятных масляных фракций. Остатки МЭА не могут служить этому причиной, поскольку они удаляются в отпарной колонне (температура кипения МЭА 170 °С). Повышение ЩЧ может быть вызвано попаданием продуктов взаимодействия ОМ с моноэтаноламином в масляные дистиляты.

МЭА весьма эффективен для усиления фильтруемости нефилтрующихся масел. Переработка этого сырья по схеме «отгон горючего и воды, коагуляционная очистка, контактная очистка» невозможна из-за нефилтруемости этих масел.

Таблица 4.13

Качество дистилятных масляных фракций, полученных с предварительной коагуляционной очисткой моноэтаноламином

Наименование показателя	Пределы выкипания дистилятных масляных фракций, °С							
	300–350		350–400		400–450		выше 450	
	–	МЭА	–	МЭА	–	МЭА	–	МЭА
КЧ, мг КОН/г	3,3	2	1,01	0,9	0,69	0,56	–	–
ЩЧ, мг КОН/г	–	–	–	–	0,051	0,19	1,9	2,43
ЧО, мг КОН/г	5,03	3,68	2,56	2,59	2,15	2,15	–	–
Зольность сульфатная, % масс.	–	–	–	–	0,045	0,034	2,305	1,994

Фильтруемость оценивали по методике, приведенной в главе 5. Так, для наиболее проблемного сырья – масел групп ММО или СНО после коагуляционной очистки раствором метасиликата натрия (в лабораторных условиях) время контактной очистки было чрезмерно велико, однако с помощью МЭА ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ с}$, расход МЭА – 2 % масс. на сырье) для этих образцов оно сократилось (табл. 4.14).

Таблица 4.14

Оценка возможности проведения контактной очистки

Номер образца	Время контактной очистки, мин,		
	без коагуляционной очистки	при коагуляционной очистке	
		метасиликатом натрия	моноэтаноламином
1	Более 20	Более 20	6
2	Более 20	Более 20	5

Образцы 1 и 2 перерабатывали по схеме «отгон легких фракций и воды – коагуляционная очистка моноэтаноламином – контактная очистка». Коагуляционную очистку проводили в ёмкости объёмом 12 м³ при температуре 90 °С в течение 30 минут при

расходе МЭА 2 % масс. на сырье, контактную – при температуре 120 °С с расходом тонко размолотого бентонита 5 % на сырье.

Характеристика полученных регенерированных масел приведена в табл. 4.15. Полученные масла значительно превосходят исходное сырье по своим физико-химическим свойствам.

Таблица 4.15

**Физико-химические показатели регенерированных масел
(Т = 120°С, расход бентонита – 5 % масс. на сырье)**

Показатели	Образец 1		Образец 2	
	Исходный	Регенерированный	Исходный	Регенерированный
Кислотное число, мг КОН/г	0,76	0,17	0,53	0,28
Щелочное число, мг КОН/г	1,31	0,34	2,54	0,57
Содержание механических примесей, % масс.	0,17	0,014	0,14	0,023

Кислотное число образцов 1 и 2 после контактной очистки снижается на 0,59 мг КОН/г и 0,25 мг КОН/г, содержание механических примесей – до уровня 0,014 % и 0,023 % масс. Следует отметить, что продукты взаимодействия ОМ с МЭА легко удаляются при контактной очистке, о чем говорит снижение щелочного числа образцов 1 и 2 на 0,97 и 1,97 мг КОН/г. Таким образом, предварительная коагуляционная очистка моноэтаноламином расширяет ресурс ОМ, пригодных для переработки. Если ОМ не содержит примесей топлива и растворителей, то есть возможность получить из него масло без вакуумной перегонки. Примером здесь может являться очистка промышленных масел контактной очисткой. В этом случае выход целевой товарной продукции (масла) может составлять более 95 % от массы ОМ.

Однако контактная очистка ОМ типа ММО и СНО обычно нецелесообразна, так как быстро забиваются фильтры, и кроме того,

сама фильтрация требует больших затрат при низкой производительности оборудования.

В то же время, после коагуляционной очистки с применением моноэтаноламина или диэтаноламина при расходе алканоламина порядка 2 % контактная очистка многих образцов сырья типа ММО и СНО становится целесообразной, а выход целевой продукции высоким – более 90 %.

Глава 5

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

Испытания свежих масел проводят в соответствии с требованиями и показателями качества и предполагают исследования широкого спектра химических, физико-химических и эксплуатационных свойств.

Испытания отработанных масел преследуют совсем другие цели, хотя проводятся, в большинстве случаев, похожими или аналогичными методами. Главное здесь – оценить степень отработки масла и содержание загрязнителей. План испытаний составляется с учетом типа масел (например, моторных, турбинных, трансформаторных) или их смеси.

Методы контроля качества ОМ и получаемых из них продуктов:

- 1) отбора проб,
- 2) стандартные,
- 3) специальные,
- 4) входного контроля.

5.1. Отбор проб отработанных масел

Важнейшую роль при определении показателей качества играет отбор проб ОМ. Ведь отработанные масла неоднородны по содержанию воды и механических примесей (см. гл. 2), и при несогласованном отборе образцов это может стать причиной разногласий между поставщиками и потребителями.

К сожалению, принцип отбора образцов продуктов, неоднородных по составу, не отражен в нормативных документах. Согласно ГОСТ 21046-2015 «Нефтепродукты отработанные» метод отбора образцов продукта при поставке такой же, как и обычных

нефтепродуктов, однородных по составу. При этом допускается применять нестандартные пробоотборники в соответствии с ГОСТ 26378.0-84.

В настоящее время отбор проб нефти и нефтепродуктов из резервуаров, подземных хранилищ, нефтеналивных судов, железнодорожных и автомобильных цистерн, трубопроводов, бочек, бидонов и других средств хранения и транспортирования регламентирован ГОСТ 2517-2012. Таким образом, схема отбора образца зависит от конструкции ёмкости. Из горизонтальных цилиндрических ёмкостей диаметром более 2500 мм, заполненных более чем на половину, объединённую пробу получают смешением точечных, отобранных на высоте 200 мм ниже поверхности, из середины столба жидкости и на 250 мм выше нижней внутренней образующей резервуара в пропорции 1:6:1.

Считается, что при таком отборе получают усреднённую пробу, которую подвергают лабораторным испытаниям и паспортизации ёмкости.

В соответствии с этим же ГОСТ при отгрузке пробы из цистерны (автоцистерны) отбирают с $1/3$ высоты налива для арбитражных проб. При этом паспорт выдается на основании анализа объединённой пробы.

Такая практика вполне приемлема для однородных по составу продуктов, однако если они неоднородны, то это может привести к недоразумениям между поставщиками и получателями.

Рассмотрим это на примере ОМ.

На практике в ёмкости поставщика накапливаются продукты из нескольких поставок, различные по составу и физическим свойствам, в том числе по плотности и содержанию воды. При закачке в ёмкость они образуют неоднородные слои, причем перемешивание продуктов в ёмкости происходит только при новых поставках сырья, а также за счёт конвекции. Следовательно, слои

в течение определенного периода времени остаются на одном и том же месте. Параллельно происходит медленный отстой части свободной воды и ее накопление внизу ёмкости. Таким образом, при схеме отбора продукта 1-6-1 из цилиндрической ёмкости диаметром более 2500 мм, заполненной более чем наполовину, как правило, в результате анализа и паспортизации получаем заниженное содержание воды в нефтепродукте.

Далее, если проведём несколько отгрузок из этой ёмкости и при каждой отберём арбитражную пробу с $1/3$ высоты налива, то получим несколько различных по составу проб, в первую очередь, по содержанию воды. На этом проблемы не заканчиваются, так как вполне возможно, что содержание воды в налитой цистерне (или автоцистерне) после прибытия к потребителю будет отличаться от арбитражной пробы.

По пути к месту потребления отработанный нефтепродукт перемешивается. Однако однородное состояние достигается далеко не всегда, так как интенсивность перемешивания в пути не всегда для этого достаточна.

После прибытия на место сырьё отстаивается и его состав во времени изменяется. Если брать пробы с $1/3$ высоты налива, в соответствии с ГОСТ 2517-2012, то очень важно, в какой момент этот произойдет, так как по времени вода накапливается внизу цистерны.

На практике согласование с поставщиками реального содержания воды в поставляемом сырье имеет большое значение как с коммерческой точки зрения, так и для правильного учёта и контроля внутри предприятия. К сожалению, к настоящему времени решена только вторая часть проблемы – внутренний учёт и контроль.

В советское время сырьё для повторной переработки собиралось по нормативу от продажи свежих смазочных материалов,

вследствие чего могло считаться «бесплатным». По имеющимся сведениям, массовой переработки ОМ в едином процессе перед распадом СССР уже не было.

Для оптимизации отбора ОМ был проанализирован их состав в 54 железнодорожных цистернах при поставках на ООО «РЗ-СМ». Алгоритм поиска оптимального отбора ОМ был такой. По прибытии железнодорожных цистерн на завод послойно отбирали точечные пробы с интервалом 25 см от верха к низу цистерны, начиная с уровня 25 см от днища, не дожидаясь отстоя воды. Время отбора не превышало 1 ч, а ГОСТ 2517-2012 требует отстоя воды в течение, как минимум, 2 часов.

В отобранных точечных пробах определяли содержание воды и рассчитывали среднеквадратичное отклонение для каждой схемы отбора, а также соотношение среднего и истинного содержания воды.

Задачу свели к поиску оптимальной схемы отбора:

x частей с уровня h_1 + y частей с уровня h_2 + z частей с уровня h_3

Имеется в виду такая схема, при которой переносным прободоборником отбирают точечные пробы с уровней h_1 , h_2 и h_3 , а затем смешивают их в пропорции $x : y : z$. При этом желательно, чтобы числа x , y , z были небольшими целыми числами (табл. 5.1 и 5.2).

Видно, что метод отбора проб из цистерн по ГОСТ 2517-2012 (схема 2) имеет самое высокое среднеквадратичное отклонение содержания воды – 63 % от истинной величины.

Несколько лучше обстоят дела по схеме 3 (1-6-1), предусмотренной для цилиндрических ёмкостей диаметром более 250 см, заполненных более чем наполовину: здесь содержание воды отличается от истинного только на 16 %. Однако среднее его значение – лишь 90 % от истинного.

Таблица 5.1

Схемы отбора образцов ОМ из железнодорожных цистерн

Номер схемы	Схемы расчётов содержания воды, % масс, при отборе из цистерн точечных проб		
1	Истинное содержание воды, рассчитанное на основе послойного отбора		
2*	1/3 высоты налива		
3**	1 часть: 20 см от зеркала	6 частей: из середины	1 часть: донная проба (25 см от днища)
4	1 часть: 20 см от зеркала	4 части: из середины	1 часть: донная проба
5	1 часть: 20 см от зеркала	5 частей: из середины	1 часть: донная проба
6	2 части: 20 см от зеркала	3 части: из середины	1 часть: донная проба
7	3 части: 20 см от зеркала	—	1 часть: донная проба
8	4 части: 20 см от зеркала	—	1 часть: донная проба
9	1 часть: 3/4 высоты налива	—	1 часть: 1/4 высоты налива
10	3 части: 3/4 высоты налива	—	2 части: 1/4 высоты налива
11	2 части: 3/4 высоты налива	—	1 часть: 1/4 высоты налива

Примечания: *по ГОСТ 2517 для железнодорожных цистерн и автоцистерн; **по ГОСТ 2517 для горизонтальных резервуаров диаметром более 250 см, заполненных не менее чем на 1/2 объема.

Две из предложенных схем отбора оказались более надёжными – со среднеквадратичным отклонением 16% для схемы 5(1-5-1) и 17 % для схемы 6 (1-3-2), при этом среднее содержание воды 100 % и 102 % от истинной величины. Этот результат далёк от идеального, но всё таки схемы 5 и 6 – лучшие из всех рассмотренных.

Желательно, чтобы схема отбора образцов обеспечивала

среднеквадратичное отклонение содержания воды не более 20 %, а среднее её содержание – в пределах 95–110 % от истинного.

Таблица 5.2

Содержание воды в образцах ОМ, отобранных по различным схемам (результаты замеров для 9 цистерн)

Номер схемы	Содержание воды, % масс, в цистернах №№									Среднеквадратичное отклонение, %	Среднее содержание воды, % отн.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	27,4	14,6	37,1	20,6	14,3	36,3	11,5	35,2	12,3	–	100
2	15,1	3,9	42,9	9,7	17,6	71,6	13,7	54,9	1,2	63	94
3	24,8	14,4	37,8	18,3	10,3	35,3	8,4	30,3	12,3	16	90
4	28,2	17,1	38	20,8	12,1	47	10,0	37,4	16,1	18	107
5	26,2	16,1	37,9	19,4	11,1	46,8	9,1	36,2	13,9	16	100
6	28,1	18,5	34,2	20,1	12	39,7	9,3	34	16,0	17	102
7	34,6	26,6	26,9	23,9	15,5	25,8	11,1	31,4	23,5	47	117
8	30,5	21,9	24,3	20,4	13,2	21,1	8,9	26,8	18,9	35	98
9	25,9	4,0	39,1	24,1	19,3	42,4	17,9	40,5	8,2	38	104
10	23,4	3,9	36,8	20,7	16,3	34,4	14,5	34,4	6,6	33	89
11	21,7	3,8	35,2	18,3	14,3	29,1	12,2	30,3	5,6	35	79

Для окончательного выбора приемлемой схемы отбора образцов ОМ проблема была разделена на две части. Если была донная проба с плотностью более 0,995 г/см³ или содержание воды более 30 % (для выбранной схемы отбора), то послойный отбор служил определению количества воды. Таким способом искали оптимальную схему отбора образцов исключительно для поставок, при которых не образовывался донный слой с высоким содержанием воды, а само её содержание было относительно невысоким (табл. 5.3).

После этих ограничений тенденции предыдущей серии расчё-

тов сохранились. Схема отбора 1-5-1 (№ 5) показала опять не-
большое превосходство, по сравнению со схемой 1-3-2 (№ 6) и
была окончательно внедрена в производственную практику.

Таблица 5.3

Поиск лучшей системы отбора образцов

Описание схемы расчётов	Номер цистерны									Среднеквадратичное отклонение данной схемы отбора от истинного значения, %	Среднее содержание воды, % отн.
	4	5	7	10	11	12	13	14	15		
1	20,6	14,3	11,5	11,5	27,8	25,2	10,4	11,2	14,5	–	100
2	9,7	17,6	13,7	19,7	25,2	18,2	3,9	7,6	8,1	45	87
3	18,3	10,3	8,4	8,6	28,7	27,9	9,9	12,4	17,3	19	94
5	19,4	11,1	9,1	9,1	29,1	28,9	10,8	13,9	18,7	20	101
6	20,1	12	9,3	9,4	28,8	29,5	11,8	15,7	20,5	24	107

В результате исследований разработана и используется на практике следующая система отбора проб для анализа при приёме ОМ в железнодорожных цистернах.

1) После поступления железнодорожной цистерны отбирается арбитражная проба по схеме 1-5-1 и отдельно донная. Основой анализа качества является проба, отобранная по схеме 1-5-1.

2) Если содержание воды или плотность донной пробы в арбитражном образце превышает 30 % и 0,995 г/см³ соответственно, то послойно отбирают точечные пробы с интервалом 25 см. Содержание воды определяют расчётным путём, а остальные показатели качества ОМ – анализом арбитражной пробы.

Эта практика закреплена в СТП.

На сегодняшний день этот способ не имеет альтернативы, т.к. метод отбора по ГОСТ 2517-2012 приводит к занижению среднего содержания воды в поставках сырья.

Теоретически можно принять схему, предполагающую откачку сырья в особую ёмкость или смеситель, с отбором ОМ из трубопровода во время перекачки или из смесителя в процессе перемешивания сырья, однако эта схема сложная, требует дополнительного сложного оборудования и, как следствие, дополнительных капиталовложений и больших материальных расходов. Кроме того, вряд ли возможен надёжный отбор образца ОМ из трубопровода во время перекачки любым пробоотборником, предусмотренным ГОСТ 2517-2012, так как в ОМ большая разница вязкости слоёв в объёме даже одной поставки, и есть риск забивки щелей пробоотборника во время перекачки.

Указанный метод не учитывает особенностей приёма ОМ в зимний период, когда часто выделяется вода в виде лепёшки льда внизу железнодорожной цистерны. При этом лепёшка укладывается вдоль стенки цистерны, и верх её образует неровную поверхность. Определить содержание воды в таких поставках сложно, поскольку получатель не заинтересован в полном разогреве цистерны до её слива. Обычно разогревают только сливной стакан, затем – слив продукта из железнодорожной цистерны, а остаток льда и нефтепродукта разогревают подачей острого пара в цистерну. При этом объём продукта определяют по наливу в ёмкость получателя, а содержание воды – по анализу пробы из железнодорожной цистерны до слива. А небольшая часть нефтепродукта, содержащаяся в лепёшке льда и затем уловленная на очистных сооружениях, не учитывается.

Поставка застывшего ОМ не столь сложна, так как продукт полностью разогревается до слива.

5.2. Стандартные методы контроля

Перечень основных стандартных методов, используемых для определения свойств ОМ, приведен в табл. 5.4.

Для контроля ОМ при сборе и промежуточном хранении в первую очередь применяют упрощённые методы анализа с помощью простых приборов. Такие методы были разработаны ООО «ВНИИ НП» в 80-е годы XX века и модернизированы в 2015 г.:

ГОСТ 26378.1-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды.

ГОСТ 26378.2-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения механических примесей и загрязнений.

ГОСТ 26378.3-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения условной вязкости.

ГОСТ 26378.4-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения температуры вспышки в открытом тигле.

В последние годы ООО «ВНИИ НП» были также разработаны государственные стандарты для испытания ОМ, утвержденные приказами Росстандарта:

ГОСТ 33159-2014. Масла смазочные отработанные. Определение содержания нерастворимых веществ.

Таблица 5.4

Стандартные методы анализа нефтепродуктов, применяемые для определения показателей качества ОМ

Метод	Название метода	Определяемые показатели качества	Связь с эксплуатационными показателями
ГОСТ 33 ¹ -2016	Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчёт динамической вязкости	Вязкость кинематическая и динамическая	Позволяет оценить вид сырья (исходный смазочный материал) и ценность полу-ченной из ОМ продукции
ГОСТ 3900 ² -85	Нефть и нефтепродукты. Определение плотности	Плотность	Помогает определить, является ли дан-ная продукция ОМ
ГОСТ 2477 ³ -2014	Нефть и нефтепродукты. Опре-деление содержания воды	Содержание воды	Позволяет оценить ОМ как сырье пере-работки
ГОСТ 4333 ¹ -2014	Нефтепродукты. Определение температур вспышки и воспла-менения в открытом тигле	Температура вспыш-ки и воспламенения в открытом тигле	Дает возможность оценить сырье, в част-ности, содержание растворителей в ОМ
ГОСТ 6370 ⁵ -83	Нефть, нефтепродукты и при-садки. Определение механиче-ских примесей	Содержание механи-ческих примесей	В зависимости от применяемого раство-рителя, можно судить о наличии вклю-чений (включения мешают проводить перекачку ОМ) или о степени старения ОМ

ГОСТ 11362 ⁴ -96	Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Потенциометрическое титрование	Кислотное и щелочное число, число омыления	Позволяет определить вид сырья (исходный смазочный материал) и ценность полученной из ОМ продукции. Сырьё с высоким числом омыления обычно непригодно для методов очистки, использующих щелочные растворы.
ГОСТ 12417-94	Нефтепродукты. Определение сульфатной золы	Сульфатная зольность, % масс.	Показатель «сульфатная зольность» используется для оценки присутствия металлосодержащих присадок
ГОСТ 13538-68	Присадки и масла с присадками. Определение содержания бария, кальция и цинка комплексометрическим титрованием	Содержание бария, кальция и цинка, мг/л	Применяется для анализа степени срабатывания присадок в процессе эксплуатации
ГОСТ 20284-74	Нефтепродукты. Определение цвета на колориметре ЦНТ	Цвет на колориметре ЦНТ	Характеризует глубину и качество очистки базовых масел. Применяется также в качестве товарного показателя при производстве и хранении масел.
ГОСТ 20287 ⁶ -91	Нефтепродукты. Определение температур текучести и застывания	Температура текучести и застывания	Высокая температура застывания является признаком примеси мазута или схожего продукта

Продолжение табл. 5.4

Метод	Название метода	Определяемые показатели качества	Связь с эксплуатационными показателями
ASTM D 3238	Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method	Структурно-групповой состав	Мониторинг структурно-группового состава полезен при приемке сырья на маслобендинговых предприятиях и при мониторинге качества товарных масел

¹Перед определением вязкости или температуры вспышки из образца следует удалить воду (обычно с этой целью образец ОМ при перемешивании подогревают до 120 °C).

²ОМ содержат воду, при этом часто при определении плотности происходит расслоение продукта. Плотность верхнего слоя меньше плотности нижнего, поэтому её значение часто недостаточно. Однако применение автоматических анализаторов плотности нежелательно, так как они засоряются.

³Определение воды ненадёжно из-за расслоения ОМ при хранении (имеется неточность за счёт методики отбора образца для испытания).

⁴Методы титрования с применением индикаторов применять нецелесообразны, так как тёмный цвет продукции затрудняет анализ.

⁵Растворитель нефрас 80/120 является оптимальным для идентификации продуктов глубокого окисления.

⁶В ОМ часто присутствуют гликоли. Это заметно улучшает температуру застывания, но осложняет оценку пригодности ОМ как сырья для производства масел.

ГОСТ EN 12766-1-2014 Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных родственных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD).

ГОСТ EN 12766-2-2014 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 2. Определение содержания PCB.

ГОСТ EN 12766-3-2014 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 3. Определение и вычисление содержания полихлорированных терфенилов (PCT) и полихлорированных бензилтолуолов (PCBT) методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD).

5.3. Специальные методы исследования отработанных масел

Число омыления (ЧО). Этот показатель весьма важен для оценки качества ОМ, так как является индикатором степени старения, наличия сложных эфиров и остатка легирующих присадок в масле. Число омыления особенно важно, когда при подготовке сырья применяются основания, так как если оно слишком высоко, то очистка неэффективна.

Методы определения ЧО, различные для свежих (ГОСТ 11362-96) и отработанных масел, приведены ниже.

Навеску масла 5 г помещают в коническую колбу объемом 250 мл со шлифом, добавляют 50 мл спирто-толуольной смеси (1:2) и 25 мл КОН 0,1 N (или 1 N), кипятят с обратным холодильником 60 минут. Горячий раствор титруют 0,1N (или 1N) раствором соляной кислоты до обесцвечивания фенолфталеина (1 мл), параллельно титруют контрольный опыт.

Число омыления определяют по формуле:

$$\text{ЧО} = (V_x - V_p) \cdot c/m \cdot 56,1, \quad (5.1)$$

где V_x – объем 0,1N (или 1 N) раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование образца, см³; V_p – объем 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта образца; m – масса анализируемого продукта, г; c – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³.

Для темных ОМ к навеске масла 5 г добавляют 50 мл спирто-толуольной смеси (1:1) и 10 мл КОН (0,1 N), кипятят с обратным холодильником 30 минут, охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,1 N раствором соляной кислоты до величины рН 10. Число омыления вычисляют по формуле (5.1).

Скорость фильтрации. К 90 г анализируемого масла добавляют 4,5 г Зикеевской земли. Нагревают до 120 °С при постоянном перемешивании и затем фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера. При хорошей фильтрации засекают её время между падением первой и последней каплей. При плохой фильтрации определяют количество фильтрата, полученного за 10 минут.

$$\text{Скорость фильтрации} = (m_1 - m_2)/t, \text{ г/мин}, \quad (5.2)$$

где m_1 – масса колбы с фильтратом, г; m_2 – масса пустой колбы, г; t – время фильтрации, мин.

Фильтруемость. К 5 г анализируемого масла добавляют 45 г фильтрованного нефраса (через фильтр «синяя лента»). Смесь перемешивают и фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера. Время фильтрации определяют по моменту падения первой и последней капли.

Лабораторная методика коагуляционной очистки и оценка её эффективности. Сырье в объеме 250 мл загружают в реактор 2 (рис. 5.1), нагревают при постоянном перемешивании до темпе-

ратуры 80 °С, вводят коагулянт в заданном количестве и продолжают перемешивать при температуре 80 °С в течение 30 мин.

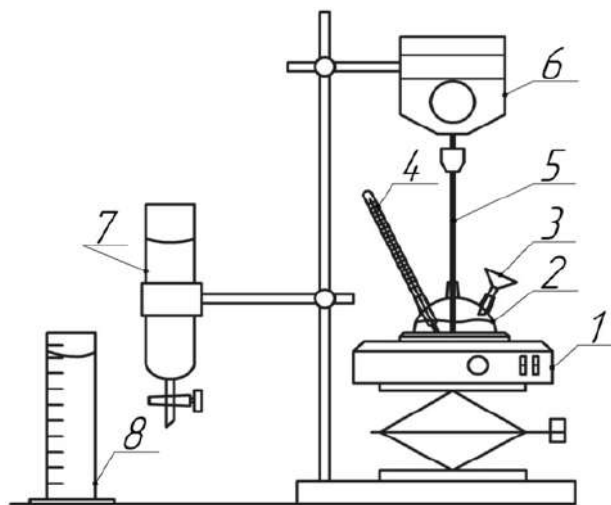


Рис. 5.1. Схема лабораторной установки для проведения процесса коагуляционной очистки:

1 – электронагреватель; 2 – реактор; 3 – воронка (для подачи коагулянта); 4 – термометр; 5 – мешалка; 6 – электропривод; 7 – делительная воронка; 8 – мерный цилиндр

ПАВ для интенсификации очистки щелочными коагулянтами вводятся за 10 мин до прекращения перемешивания. Затем смесь сливают в стакан или мерный цилиндр и отстаивают при 80 °С в течение 6 ч.

После отстаивания вычисляют количество водошламового слоя, образующегося на дне стакана, и сливают верхний слой масла – коагулят – целевой продукт.

Объём сливаемого водошламового слоя вычисляют по формуле:

$$V = (V_c + V_k) \times 1,5, \quad (5.3)$$

где V – объём сливаемого водошламового слоя, мл; V_c – количество воды в сырье, мл; V_k – количество воды, вносимое вместе с коагулянт, мл.

Эффективность коагуляционной очистки определяют сравнением показателей качества коагулянта и сырья.

Наилучшие результаты по сходимости достигаются при опре-

делении содержания воды и металлов, зольности и выхода коагулята.

Для послойного исследования продуктов из стакана при помощи лабораторного шприца последовательно отбирают 5–10 образцов и определяют по ним интересующие показатели. Достоинством этой методики является возможность оценки закономерностей, происходящих в коллоидной системе после ее дестабилизации, а недостатком – высокие трудозатраты.

Определение содержания кальция, фосфора, цинка и бария в ОМ рентгенофлуоресцентным анализом (РФА)

Знать содержание микроэлементов необходимо при производстве товарных масел и присадок, а также для мониторинга состояния масла в процессе эксплуатации и последующей утилизации ОМ.

РФА позволяет определять содержание элементов в одну стадию в течение 1,5–3 минут без предварительной подготовки пробы. Еще одним преимуществом метода является широкий диапазон охватываемых концентраций, в отличие от ААС и АЭС ИСП, определяющих содержание микроэлементов в области низких концентраций, и от титрования – только в области высоких концентраций.

Специфические свойства ОМ потребовали разработки специальной методики применительно к универсальному рентгенофлуоресцентному спектрометру БРА-18 АО «ИЦ «Буревестник», город Санкт-Петербург (группа «АЛРОСА»).

Принцип действия анализатора БРА-18 основан на возбуждении флуоресценции атомов пробы исследуемого вещества излучением рентгеновской трубки. Флуоресцентное излучение от образца попадает в полупроводниковый детектор, где кванты

различной энергии преобразуются в электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии поглощенных квантов (рис. 5.2, 5.3, табл. 5.5).



Рис. 5.2 Внешний вид прибора БРА-18



Рис. 5.3. Функциональная схема БРА-18

Таблица 5.5

Технические характеристики прибора БРА-18

Характеристика	Значение
Диапазон анализируемых элементов	от Na ($Z=11$) до U ($Z=92$)
Диапазон анализируемых концентраций элементов, %	от 10^{-3} до 100
Пределы обнаружения, % масс:	
для средней группы элементов	$n \cdot 10^{-4}$
для легких элементов	$10^{-3} \dots 10^{-1}$
Пределы обнаружения по массе, мкг	0,05...2.0
Энергетическое разрешение на линии $MnK\alpha$, эВ	230
Среднее время анализа одного образца, с	60
Основная аппаратная погрешность, %	0,5
Максимальная мощность рентгеновской трубки, Вт	10.0
Напряжение на рентгеновской трубке, кВ	05.05.1945
Количество одновременно загружаемых образцов	16
Диаметр кюветы для анализа жидких и порошкообразных образцов, мм	32
Габаритные размеры, мм	540×300×600
Масса анализатора, кг	65

Управление прибором, обработка спектра и вычисление концентраций проводится с помощью ЭВМ. Методико-математическое обеспечение позволяет калибровать прибор, количественно анализировать содержание элементов (в том числе безэталонно), хранить полученные данные. По интенсивности аналитических линий на основании предварительной градуировки рассчитываются концентрации присутствующих в образце элементов и отображаются на дисплее.

Основными блоками энергодисперсионного анализатора являются:

- источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка);

- полупроводниковый детектор;
- система обработки аналитического сигнала (ЦАП, IBM).

Излучение от рентгеновской трубки, пройдя через фильтр (при фильтрации первичного излучения) или отразившись от вторичной мишени (если используется мишень для первичного пучка), возбуждает характеристическое излучение элементов исследуемого образца. Вторичное рентгеновское излучение от пробы попадает в детектор, преобразующий его кванты в электрические импульсы с амплитудой, пропорциональной энергии квантов. После усиления импульсы поступают на аналого-цифровой преобразователь в блоке управления и сбора данных, выходной код с которого передается в персональный компьютер, обрабатывающий регистрируемый детектором спектр и управляющий работой прибора.

Отличительные особенности анализатора БРА-18:

- вакуумируемая измерительная камера обеспечивает высокие аналитические характеристики в области легких элементов Mg ($z = 12$) до Cl ($z = 17$), также как в средней и жесткой области спектра;
- высокие характеристики благодаря использованию Si - pin и Si (Li)-детектором;
- одновременно загружается 16 образцов с последующим автоматическим анализом;
- анализируемые образцы находятся вне вакуумного объема и загружаются сверху, поэтому анализ твердых, сыпучих и жидких образцов одинаков;
- рентгеновская трубка с боковым выходом излучения;
- не требуется жидкого азота для охлаждения полупроводникового детектора.

Анализатор БРА-18 зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений.

Прибор обладает высокой чувствительностью и способен определять минимальные концентрации элементов средней группы от V до Zn до 3 ppm, тяжелых элементов от Zn до U – до 1–2 ppm, однако со значительными максимальными концентрациями.

Суть метода – в учете межэлементного влияния и матричного эффекта моделированием матрицы и одинакового «набора» элементов в реальном стандартных образцах для построения градуировочных кривых. Установлено, что наиболее подходящей матрицей является вазелиновое масло.

Преимуществом метода является отечественная материальная база и недорогие расходные материалы – индикаторы, гелий, жидкий азот. Исследуемые образцы находятся на воздухе и не требуют вакуумирования, что облегчает их серийный анализ, для которого одновременно может быть загружено до 16 образцов. Время анализа не превышает 200 с, а одного образца – 60 с. Метод позволяет анализировать близкие по составу образцы ОМ без повторного построения кривых. При необходимости градуировочные кривые могут корректироваться по одному или двум реперным образцам.

Метод капли. Очень популярен при переработке ОМ, так как позволяет оценить степень старения сырья и эффективность его очистки. Метод очень прост, а затраты на изготовление аппарата минимальны, однако интерпретация результата всегда затруднительна и требует определенного опыта.

Для анализа нужен лабораторный стакан (объемом 250 мл и диаметром ~65 мм). На него кладут кружок из хроматографической или фильтровальной бумаги таким образом, чтобы он прикасался лишь к краям стакана (рис. 5.4а).

На бумагу помещают каплю продукта и выдерживают в течение суток при комнатной температуре. Продукты старения, сажу,

ряд полярных соединений легко определить в ОМ визуально по зоне тёмного цвета в центре оставшегося на бумаге пятна (рис. 5.4б). Очень часто образуется плотная область чёрного цвета в центре, серая кольцевая область и жёлтая по краям. В этом случае плотную область чёрного цвета интерпретируют как продукты глубокого старения, серую – как дисперсию сажи, а жёлтую – как масло.



а



б



в

Рис. 5.4 Оценка степени старения ОМ капельным методом:

а) исходное ОМ до коагуляционной очистки, б) ОМ, обработанное щелочным коагулянтном, в) верхний слой ОМ после коагуляционной очистки

Вот, например, как исследовали эффективность коагуляционной очистки отработанного масла типа ММО методом капли. ОМ обработали щелочным коагулянтном и перемешивали при температуре 80 °С в течение 30 мин. И сразу же нанесли каплю на бумагу (рис. 5.4б). После отстаивания слили верхний слой очищенного ОМ и нанесли каплю этого ОМ на бумагу (рис. 5.4в). Если в середине капли исходного ОМ (рис 5.4а) видно широкое пятно,

свидетельствующее о высоком содержании продуктов старения и сажи, то после обработки щелочным коагулянтом в центре капли (рис. 5.4б) появляется плотное пятно (условно это смесь продуктов омыления и продуктов старения), а в очищенном ОМ (рис. 5.4в) центральное место опять занимает серое пятно, но значительно светлее исходного.

Этот метод признан качественным.

Методика контактной очистки ОМ и оценка её эффективности.

Испытание проводят с помощью воронки Бюхнера диаметром 65–75 мм и вакуумного или водоструйного насоса. Процедура испытания следующая.

Образец масла (250 г) тщательно перемешивают при температуре 120°C до полного удаления влаги. В стакан объемом 250 см³ помещают 90 г осушенного масла и 4,5 г адсорбента (например, М-100 производства ЗАО «Сорбент» Зикеево), полученную суспензию перемешивают при температуре 120 °С, затем фильтруют через «синюю ленту» на воронке Бюхнера в предварительно взвешенную колбу Бунзена, поддерживая её однородность перемешиванием. При падении первой капли фильтрата включают секундомер и выключают его после окончания фильтрации (или прекращают фильтрацию после 15 мин). Далее взвешивают колбу Бунзена с полученным фильтратом.

Скорость контактной очистки в г/мин определяют как частное от деления количества фильтрата на время фильтрации.

Модифицированный метод определения термоокислительной стабильности масел (ТОС) аппаратом Сокслета. В настоящее время для определения ТОС моторных и трансмиссионных масел широко используют стандартные методы ГОСТ 11063-77 и ГОСТ 23652-79 с применением прибора ДК-НАМИ. Сущность этих методов заключается в окислении масла при повы-

шенной температуре в течение длительного времени и последующем определении относительного увеличения вязкости и образовавшегося осадка, нерастворимого в избытке петролейного эфира или легкого бензина. Содержание осадка (механических примесей) в окисленном масле не только позволяет оценить его термоокислительную стабильность, но и отражает склонность масла окисляться и образовывать при переработке твердую фазу, что также негативно сказывается на работе оборудования.

Согласно указанным стандартам, чтобы определить содержание осадка, окисленные в специальных условиях масла растворяют в петролейном эфире и выдерживают в темном месте в течение 12 и 24 ч. Затем отфильтровывают полученный раствор, содержащий растворитель, масло и осадок (механические примеси), через беззольный фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера. Далее осадок промывают дополнительными порциями чистого растворителя до полного удаления следов масла с поверхности бумажного фильтра.

Модифицирование метода состоит в том, что длительное выдерживание окисленного масла в смеси с растворителем, фильтрация и дополнительная промывка осадка растворителем заменена на одностадийную экстракцию окисленного масла в аппарате Сокслета.

Следует отметить, что при модификации метода изменения коснулись только способа определения механических примесей.

Метод заключается в следующем (рис. 5.5). Образец масла (1) помещают в патрон, сложенный из фильтровальной бумаги «синяя лента» (2), а тот, в свою очередь – в экстрактор Сокслета (3).

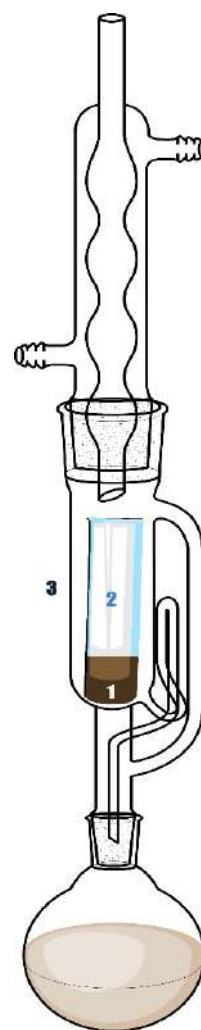


Рис. 5.5

Растворителем (петролейным эфиром) вымывают масло из патрона 2 до полного удаления следов масла с поверхности бумажного патрона. В результате промывки на поверхности бумажного фильтра остаются механические примеси, количество которых определяют по разности массы чистого фильтра и фильтра с осадком аналогично ГОСТ 6370-83.

Предлагаемый метод позволяет существенно снизить продолжительность определения ТОС за счет сокращения времени на определение механических примесей, т.к. выдерживать раствор окисленного масла в растворителе не требуется.

Это связано с особенностью предлагаемого метода. При анализе аппаратом Сокслета во время заполнения экстрактора растворителем образуется четкая граница «растворитель – окисленное масло» за счет разности плотностей петролейного эфира и масла. На этой границе находится зона с предельно разбавленным окисленным образцом, в которой осаждаются нерастворимые в петролейном эфире вещества.

Таким образом, при промывке растворителем образца окисленного масла механические примеси практически полностью оседают всего за 1 ч, снижается расход растворителя на анализ и вред, наносимый здоровью лаборанта, поскольку растворитель циркулирует в закрытой системе внутри аппарата Сокслета и количество паров в рабочей зоне лаборатории тоже резко уменьшается.

Применение экспресс-метода $n-d-m$ для оценки структурно-группового состава окисленных масел и степени окисления нефтяных масел в чистом виде и в присутствии антиокислительных присадок

Метод хорош при мониторинге структурно-группового состава и качества товарных масел во время приема сырья на маслоблендинговых предприятиях.

Суть метода в следующем. Плотность окисленного масла ρ_4^{20} определяют ареометром по ГОСТ 3900-85, кинематическую вязкость при 40 и 100 °C – по ГОСТ 33-2016, массовую концентрацию общей серы – по ASTM D 2622 методом рентгено-флуоресцентной спектromетрии с дисперсией по длине волны. Затем по методу ASTM D 3238 рассчитывают процентное содержание углерода в ароматических кольцах (% C_A), во всех кольцевых структурах – ароматических и нафтеновых (% C_K), в нафтеновых кольцах (% C_H) и парафинах (% C_P).

Метод оказался чувствителен к изменению структурно-группового состава масел при окислении и, следовательно, он принципиально применим для оценки степени окисления нефтяных масел в чистом виде и в присутствии антиокислительных присадок, в том числе, ОМ. Чувствительность метода выше при изучении структурно-группового состава масел, полученных из парафиновых нефтей, чем из малопарафиновых.

Экспресс-метод представляет особый интерес, так как не требует дорогостоящего сложного оборудования и предваряет более глубокое изучение состава масел современными физико-химическими методами.

Расчетно-экспериментальный метод определения кислотных чисел смазочных масел с применением ИК-спектromетрии Фурье. В настоящее время кислотное число темных нефтепродуктов определяют по ГОСТ 11362-96 или по ГОСТ 5985-79

титрованием с щелочным голубым. Это многостадийные методы, требующие тщательной подготовки образца, реагентов и приборов, а также значительного времени.

Разработан расчетно-экспериментальный экспресс-метод определения кислотного числа масел с применением ИК-спектроскопии. Особенности предложенного метода является использование двух характеристических областей волновых чисел, регрессионного анализа, разделение масел в зависимости от назначения.

Разработанный алгоритм определения кислотного числа с применением ИК-спектроскопии сводится к четырем стадиям (рис. 5.6).

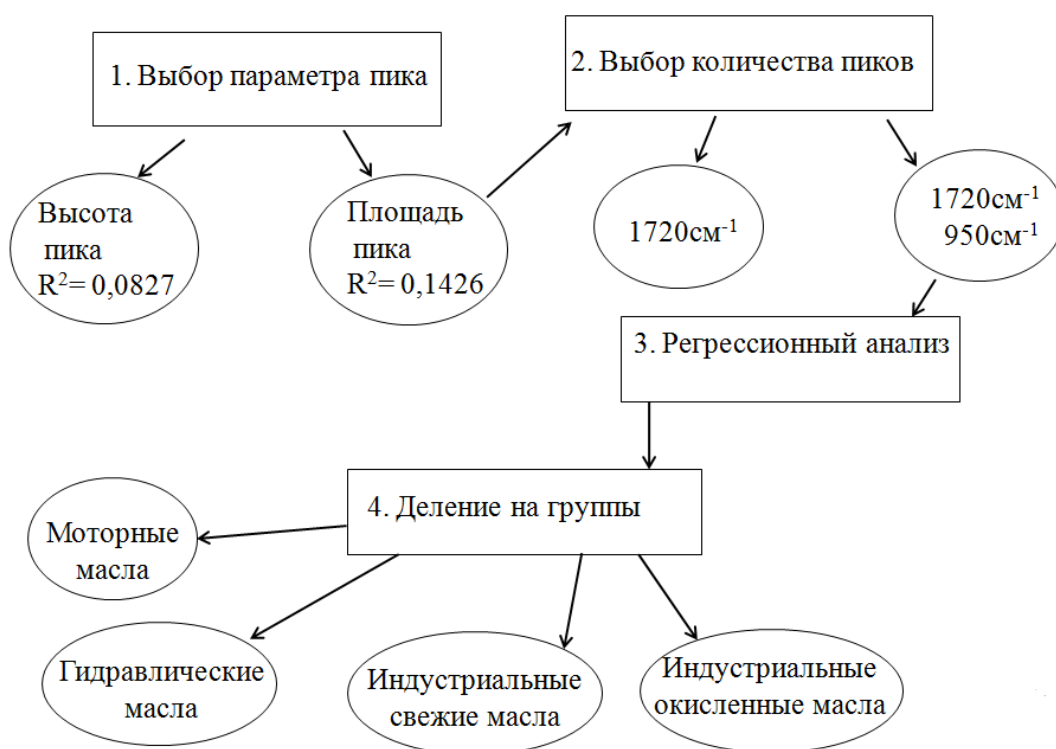


Рис. 5.6. Алгоритм метода определения кислотного числа с применением ИК-спектроскопии

Полученные зависимости можно использовать для расчета кислотного числа каждой группы масел отдельно, так как метод имеет допустимую сходимость в интервале кислотных чисел, использованных в расчете. В частности, для отработанных масел

интервал кислотных чисел 0,180–1,270 мг КОН/г. Погрешность метода не превышает 6 %.

ИК-спектрометрия позволяет сократить время анализа, снизить расход исследуемых образцов и дополнительные затраты на обслуживание (приборы, реагенты, посуду), обеспечивает анализ в потоке.

5.3. Комплексы методов испытаний в заводской практике

Цель входного контроля ОМ – уточнить, что поставленное сырьё – это действительно ОМ и не содержит посторонних опасных отходов и примесей, осложняющих переработку или запрещенных к ней.

Вторая задача – определить коммерческую ценность поставки. Если на заводе по переработке ОМ этот процесс дифференцирован, то входной контроль помогает правильно сортировать сырьё и оптимизировать переработку.

Лучшим способом выявления опасных примесей, в первую очередь, органического хлора, а также фосфора и цинка является определение элементного состава. Если схема переработки ОМ включает стадию гидроочистки, то нужно определить содержание кремнийорганических соединений.

Обычно испытания строятся вокруг анализов содержания воды, уровня и видов загрязнений, очищенного масла и продуктов износа.

Для правильной оценки пригодности, коммерческой ценности и сортировки ОМ авторами предложен расширенный комплекс испытаний, определяющих качество сырья:

- температура вспышки,
- температура застывания,
- вязкость кинематическая при 100 °С,

- содержание воды,
- содержание механических примесей,
- число омыления,
- плотность при температуре 20 °С,
- тестирование коагуляционной и контактной очистки.

Литература

1. *Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др.* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости / Под ред. В.М. Школьников. Ассортимент и применение. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
2. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
3. *Бакулин Е.К., Станьковски Л., Дорогочинская В.А.* Антипенные свойства восстановленных масел // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 1. – С. 35–39.
4. *Аэрация и пенообразование в смазочных маслах: Учебное пособие / В.А. Дорогочинская, Е.К. Бакулин, Б.П. Тонконогов, Л. Станьковски.* – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 82 с.
5. *Ван Несс К. и Ван Вестен.* Состав масляных фракций и их анализ. – М.: Издательство иностр. лит-ры, 1954. – 464 с.
6. *Горючие смазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник / Под. Ред. В.М. Школьников.* – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» Международной академии информатизации», 2007 – 736 с.
7. *Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А.* Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект. – Киев: Атика-Н, 2012. – 292 с.
8. *Определение состава работающих моторных масел методами хроматографии и спектроскопии / В.А. Закупра, В.Д. Резников, В.В. Полетуша, А.Г. Павлов//Химия и технология топлив и масел.* – 1991. – №12. – С.27–29.
9. *Захарова М.С, Дорогочинская В.А., Ананьев С.С.* Определение элементов смазочных материалов рентгенофлуоресцентным методом с дисперсией по длине волны // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 4. – С. 30–34.
10. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. – 2008. – № 4. – С. 869–874.
11. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. – М.: Издательство МГУ, 1979. – 238 с.
12. *Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М.: Издательство ИЛ, 1961. – 110 с.
13. *Кудяков Ю.Я., Семенов К.А., Зоров Н.Б.* Методы спектрального анализа. – М.: Изд. МГУ, 1990. – 213 с.
14. *Кюрегян С.К.* Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. – М.: Химия, 1969. – 296 с.
15. *Левитан А.* Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – 510 с.

16. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1973. – 536 с.

17. Анализ низких содержаний серы в нефти и нефтепродуктах с помощью волнодисперсионного анализатора АСВ-1 / Е.М. Лукьянченко, В.А. Дорогочинская, П.Д. Санжеев, Д.А. Чумаков // Экологический вестник России. – 2012. – № 2. – С. 24–27.

18. Анализ низких содержаний серы в нефти и нефтепродуктах на волнодисперсионном анализаторе АСВ-1 Мир нефтепродуктов / Е.М. Лукьянченко, В.А. Дорогочинская, П.Д. Санжеев, Д.А. Чумаков // Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 5. – С. 30–35.

19. Анализ микроэлементов в отработанных турбинных маслах Мир нефтепродуктов / Е.М. Лукьянченко, В.А. Дорогочинская, Б.П. Тонконогов, С.С. Ананьев // Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 11. – С. 43–47.

20. *Пиковская Е.В., Сурмин С.Я.* Регенерация отработанных масел в США // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2000. – № 4. – С. 33–35.

21. Экспресс-метод оценки структурно-группового состава окисленных масел / С.Ю. Поляков, В.А. Дорогочинская, Д.А. Чумаков, Б.П. Тонконогов, М.Г. Ченских, А.В. Язепова // Технологии нефти и газа. – 2014. – № 2(91). – С. 56–58.

22. Носители защитной эффективности отработавших моторных масел / В.Д. Прохоренков, Л.Г. Князева, В.В. Остриков, В.И. Вигдорович // ХТТМ. – 2006. – №1. – С. 26–28.

23. *Станьковски Л., Дорогочинская В.А.* Характеристика отработанных смазочных материалов для воспроизводства // Экологический вестник России. – 2010. – № 9-10. – С. 18–19.

24. *Станьковски Л., Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А.* Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества. // ХТТМ. – 2010. – № 1. – С. 8–11.

25. Оптимизация схемы переработки отработанных смазочных материалов с учетом современных условий в РФ / Л. Станьковски, Р.О. Чередниченко, В.А. Дорогочинская, А.А. Молоканов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 10. – С. 36–42.

26. Коагуляция отработанных смазочных масел как способ их подготовки к вакуумной перегонке / Л. Станьковски, А.А. Молоканов, Р.О. Чередниченко, В.А. Дорогочинская // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 6. – С. 16–19.

27. Применение ПАВ для интенсификации процесса коагуляции при подготовке смесей отработанных смазочных масел к переработке / Л. Станьковски, А.А. Молоканов, В.А. Дорогочинская, А.В. Ставицкая, Б.П. Тонконогов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 9. – С. 30–33.

28. *Станьковски Л., Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А.* Перспективы развития индустрии переработки отработанных масел после введения

Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям» // Экологический вестник России. – 2013. – № 6. – С. 34–38.

29. *Станьковски Л., Чумаков Д.А., Дорогочинская В.А.* Качество масел вторичной переработки. // Технологии нефти и газа. – 2014. – № 1(90). – С. 16–19.

30. Приемистость к присадкам и рациональные пути использования восстановленных масел / Л. Станьковски, В.А. Дорогочинская, Д.А. Чумаков, Б.П. Тонконогов, Е.К. Бакулин // Технологии нефти и газа – 2015. – № 1. – С. 53–57.

31. Расчетно-экспериментальный метод определения кислотных чисел смазочных масел с применением ИК-спектроскопии / Б.П. Тонконогов, В.А. Дорогочинская, Е.В. Можайская, М.А. Леонова // Технологии нефти и газа. – 2017. – № 1. – С. 61–72.

32. *Тонконогов Б.П., Станьковский Л., Дорогочинская В.А.* Вопросы импортозамещения смазочных масел // Промышленный сервис. – 2017. – № 2. – С. 8–14.

33. Инвентаризация полихлорбифенилов в Российской Федерации / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, В.А. Резепов, Н.П. Каплунова // Экология и промышленность России. – 2004. – № 10. – С. 22–24.

34. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Дасаева Г.С.* Инвентаризация содержащего полихлорбифенилы оборудования в РФ // Энциклопедия инженера-химика. – 2010. – № 11. – С. 25–29.

35. *Трегер Ю.А.* Стойкие органические загрязнители. Проблемы и пути их решения // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6. – № 5. – С. 87–101.

36. *Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Лаихи В.Л.* и др. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов. – М.: Нефть и газ, 1993. – 164 с.

37. *Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А., Станьковски Л.* Современное состояние переработки отработанных смазочных материалов в РФ // Труды РГУ. – 2010. – № 2 (259). – С. 81–85.

38. *Чередниченко Р.О., Дорогочинская В.А., Станьковски.* Методика отбора проб неоднородных по составу отработанных смазочных материалов // ХТТМ. – 2010. – № 6. – С. 48–51.

39. *Черножуков Н.И., Крейн С.Э.* Окисляемость минеральных масел. – Л.: Гостоптехиздат, 1955. – 372 с.

40. Модифицированный метод определения термоокислительной стабильности масел с применением аппарата Сокслета / Д.А. Чумаков, Л. Станьковски, В.А. Дорогочинская, Д.О. Сидоренко // ХТТМ. – 2013. – № 4. – С. 49–50.

41. *Шашкин П.И., Брай И.В.* Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970. – 304 с.

42. *Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И.* Рынок отработанных смазочных материалов в России: Материалы междуна-

родной научно-практической конференции «Новые технологии в переработке и утилизации отработанных смазочных материалов». – М.: Нефть и газ, 2003. – С.14–15.

43. Юзефович В.И., Школьников В.М., Петросова М.Р. Организация сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕС и России: Материалы международной научно-практической конференции «Новые технологии в переработке и утилизации отработанных смазочных материалов». – М.: Нефть и газ, 2003. – С. 33–34.

44. Молоканов А.А. Исследование процесса коагуляционной очистки смесей отработанных масел: дисс. канд. техн. Наук: 05.17.07. – М., 2013. – 150 с.

Отечественные и зарубежные стандарты

1. ГОСТ 33-2016 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и динамической вязкости.

2. ГОСТ 981-75 Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления.

3. ГОСТ 1282–88. Конденсаторы для повышения коэффициента мощности электроустановок переменного тока частоты 50 и 60 Гц.

4. ГОСТ 2477-2014 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

5. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

6. ГОСТ 3164--2016 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия.

7. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

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

9. ГОСТ 5985-79 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа.

10. ГОСТ 6370-83 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей.

11. ГОСТ 9490-75 Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине.

12. ГОСТ 11063-77 Масла моторные с присадками. Метод определения стабильности по индукционному периоду осадкообразования.

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

14. ГОСТ 12417-94 Нефтепродукты. Метод определения сульфатной золы.

15. ГОСТ 16555–75. Трансформаторы силовые трехфазные герметичные масляные.

16. ГОСТ 18136-2017. Масла. Метод определения стабильности против окисления.
17. ГОСТ 20284-74 Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ.
18. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.
19. ГОСТ 23652-79 Масла трансмиссионные. Технические условия.
20. ГОСТ 26378.1-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды.
21. ГОСТ 26378.2-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения механических примесей и загрязнений.
22. ГОСТ 26378.3-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения условной вязкости.
23. ГОСТ 26378.4-2015 Нефтепродукты отработанные. Метод определения температуры вспышки в открытом тигле.
24. ГОСТ 33159-2014 Масла смазочные отработанные. Определение содержания нерастворимых веществ.
25. ГОСТ Р ИСО 5725-1, 2, 3, 4, 5, 6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
26. ГОСТ Р 51069-97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром.
27. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
28. ГОСТ Р 55832-2013. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Экологически безопасная ликвидация отработанных масел.
29. ГОСТ Р 56828.30-2017. Наилучшие доступные технологии. Ресурсосбережение. Методология обработки отходов в целях получения вторичных топливно-энергетических ресурсов.
30. ГОСТ EN 12766-1-2014 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных родственных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электрозахватного детектора (ECD).
31. ГОСТ EN 12766-2-2014 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 2. Определение содержания PCB.
32. ГОСТ EN 12766-3-2014 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 3. Определение содержания полихлорированных терфенилов (PCT) и полихлорированных бензилтолуолов (PCBT) методом газовой хроматографии (GC) с использованием электрозахватного детектора (ECD).
33. ASTM D92-18 Стандартный метод определения температуры

вспышки и температуры воспламенения нефтепродуктов в открытом тигле Кливленда.

34. ASTM D95-13 Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation.

35. ASTM D97-17 Стандартный метод определения точки потери текучести нефтепродуктов.

36. ASTM D445-17 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

37. ASTM D664-17 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

38. ASTM D874-13 Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives.

39. ASTM D943-17 Standard Test Method for Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oils.

40. ASTM D1160-15 Перегонка нефтепродуктов при пониженном давлении.

41. ASTM D1748-10 (2015) Standard Test Method for Rust Protection by Metal Preservatives in the Humidity Cabinet.

42. ASTM D2270-10 (2016) Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C.

43. ASTM D2603-01 (2013) Standard Test Method for Sonic Shear Stability of Polymer-Containing Oils.

44. ASTM D2619-09 (2014) Standard Test Method for Hydrolytic Stability of Hydraulic Fluids.

45. ASTM D2622-16 методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны.

46. ASTM D2782-17 Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Timken Method).

47. ASTM D2983 Стандартный метод измерений низкотемпературной вязкости смазок вискозиметром Брукфильда.

48. ASTM D3238-17 Стандартный метод для подсчета распределения углерода и структурно-группового анализа нефтяных масел методом n-d-M.

49. ASTM D3306-14 Стандартная спецификация на охлаждающую жидкость на основе гликоля для двигателей автомобилей и легких грузовых машин (Standard specification for glycol base engine coolant for automobile and light-duty service).

50. ASTM D4052-18 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.

51. ASTM D4172-94 (2016) Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method).

52. ASTM D4294-16 Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

53. ASTM D4636-17 Стандартный метод определения коррозионной активности и устойчивости к окислению гидравлических масел, авиационных турбинных смазок и других масел с высокой степенью очистки.

54. ASTM D4683-17 Standard Test Method for Measuring Viscosity of New and Used Engine Oils at High Shear Rate and High Temperature by Tapered Bearing Simulator Viscometer at 150 °C.

55. ASTM D4725-15 Стандартная терминология для охлаждающих жидкостей двигателя и родственных жидкостей.

56. ASTM D4739-11 (2017) Standard Test Method for Base Number Determination by Potentiometric Hydrochloric Acid Titration.

57. ASTM D4927-15 Стандартный метод определения элементного анализа смазочных материалов и аддитивных компонентов – барий, кальций, фосфор, сера и цинк – методом дисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

58. ASTM D4951-14 Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.

59. ASTM D4985-10 (2015) Стандартная спецификация для низкосиликатного этиленгликолевого базового двигателя для охлаждающих жидкостей для двигателей с большой нагрузкой, требующая предварительной зарядки дополнительной добавки охлаждающей жидкости (SCA).

60. ASTM D5182-97 (2014) Standard Test Method for Evaluating the Scuffing Load Capacity of Oils (FZG Visual Method).

61. ASTM D5185-18 Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).

62. ASTM D5275-17 Standard Test Method for Fuel Injector Shear Stability Test (FISST) for Polymer Containing Fluids.

63. ASTM D5293-17 Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils and Base Stocks Between –10 °C and –35 °C Using Cold-Cranking Simulator.

64. ASTM D5752-10 (2017) Стандартная спецификация для дополнительных добавок охлаждающей жидкости (SCA) для использования в предварительных зарядах охлаждающих жидкостей для тяжелых двигателей.

65. ASTM D6022-06 (2012) Standard Practice for Calculation of Permanent Shear Stability Index.

66. ASTM D6082-12 (2017) Standard Test Method for High Temperature Foaming Characteristics of Lubricating Oils.

67. ASTM D6186-08 (2013) Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)

68. ASTM D6210–17 Historical Standard: Стандартная спецификация на

полностью сформулированные охлаждающие жидкости на основе гликоля, предназначенные для мощных двигателей.

69. ASTM D6278-17 Стандартный метод определения сопротивления сдвигу полимерсодержащих жидкостей с помощью европейской дизельной инъекционной установки.

70. ASTM D6443-14 Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure) Стандартный метод испытаний для определения кальция, хлора, меди, магния, фосфора, серы и цинка в неиспользованных смазочных маслах и добавках методом дисперсной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии с длиной волны (математическая процедура коррекции).

71. ASTM D6481-14 Стандартный метод испытаний для определения фосфора, серы, кальция и цинка в смазочных маслах с помощью энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

72. ASTM D6749-02 (2018) Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Air Pressure Method).

Нормативно-правовая документация

1. «Об утверждении единой товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности Евразийского экономического Союза и единого таможенного тарифа Евразийского экономического Союза». Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 16.07.2012 г. N 54 (группа 27 и 38).

2. «О Пояснениях к единой Товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности евразийского экономического союза». Рекомендация Коллегии Евразийской экономической комиссии от 07.11.2017 № 21 (вместе с «Пояснениями к единой Товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности евразийского экономического союза (ТН ВЭД ЕАЭС)» (Том I. Разделы I – VI. Группы 01-28).

3. «Пояснения к единой Товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности Содружества Независимых Государств (ТН ВЭД СНГ)» (утв. решением Совета руководителей таможенных служб государств - участников Содружества Независимых Государств от 14.06.2017 N 10/65) (Том 1. Разделы I - VI. Группы 01 - 28).

4. «Пояснения к единой Товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности Содружества Независимых Государств (ТН ВЭД СНГ)» (утв. решением Совета руководителей таможенных служб государств – участников Содружества Независимых Государств от 14.06.2017 N 10/65) (Том 2. Разделы VI - VIII. Группы 29 - 43).

5. Постановление Правительства РФ от 20.07.2013 г. № 609 «О введении федерального регистра потенциально опасных химических и биологических веществ, изменении и признании утратившими силу некоторых ак-

тов Правительства РФ» (вместе с «Положением о ведении федерального регистра потенциально опасных химических и биологических веществ»).

6. Постановление Правительства РФ от 23 апреля 1994 г. № 372 (ред. от 16 марта 1997 г.) «О мерах по обеспечению безопасности при перевозке опасных грузов автомобильным транспортом», «Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов (санитарные правила)» (утв. Минздравом СССР 29 декабря 1984 г. № 3183–84).

7. Распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 N 84-р «Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года».

8. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (открыта для подписания 23 мая 2001 года на Конференции полномочных представителей в Стокгольме, вступила в силу 17 мая 2004 года).

9. Строительные нормы и правила СНиП 2.01.28–85 «Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию» (утв. постановлением Госстроя СССР от 26.06.1985 г. № 98).

10. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 030/2012 «О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям».

11. Федеральный закон РФ № 164 от 27 июня 2011 года «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» (СОЗ).

12. Федеральный закон от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» (ст. 51 «Экологические требования при использовании химических веществ в народном хозяйстве», ст. 54 «Охрана окружающей среды от производственных и бытовых отходов»).

13. Федеральный закон от 24 июня 1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» с изменениями на 31 декабря 2017 года (редакция, действующая с 1 января 2018 года).

Патенты

1. Пат. 2266316 РФ, 2005. Способ регенерации масел
2. Пат. 4151072 США, 1979.
3. Пат. 3919076 США, 1975.
4. Пат. 5843384 США, 1998.
5. Пат. 4383915 США, 1893.
6. Пат. 4941967 США, 1990.
7. Пат. 4028226 США, 1997.
8. Пат. 4154670 США, 1979.
9. Пат. 4360420 США, 1982.
10. Пат. 4406778 США, 1983.
11. Пат. 4265734 США, 1981.

12. Пат. 4411774 США, 1983.
13. Пат. 4988433 США, 1991.
14. Пат. 4645589 США, 1987.
15. Пат. 6187175 США, 2001.
16. Пат. 4204946 США, 1980.
17. Пат. 4432865 США, 1984.
18. Пат. 5795463 США, 1998.
19. Пат. 6905593 США, 2005.
20. Пат. 7799213 США, 2010.

Интернет ресурсы

1. <https://aftershock.news/?q=node/583407&full> от 11.11.2017.
2. <https://www.autostat.ru/news/33159/> от 15.02.2018.
3. <https://www.autostat.ru/news/34462/> от 31.05.2018.
4. <https://www.autostat.ru/news/34572/> от 08.06.2018.
5. <https://www.autostat.ru/infographics/33675/> от 30.03.2018.
6. <https://www.autostat.ru/news/33891/> от 16.04.2018.

О АВТОРАХ

Дорогочинская Виктория Акивовна

В 1968 г. окончила Грозненский нефтяной институт им. академика М.Д. Миллионщикова. В 1968–1995 г. работала в Грозненском научно-исследовательском институте (ГрозНИИ) в должности зав. сектором и зав. лабораторией. В 1995–2003 г. – в Научно-инженерном центре (НИЦ) НК «ЛУКОЙЛ» в должности заместителя зав. отделом. С 2003 года работает в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в должности доцента кафедры химии и технологии смазочных материалов и химмотологии.



Кандидат технических наук, имеет ученое звание доцента.

Почетный нефтехимик РФ, заслуженный деятель науки, заслуженный изобретатель СССР. Подготовила 5 кандидатов наук.

Автор более 240 научных работ, в том числе 16 изобретений, 16 монографий, учебных и учебно-методических пособий. Среди них «Присадки к топливам и смазочным материалам», «Производство и применение технических жидкостей и специальных продуктов масляных производств», «Качество нефти, газа и продуктов их переработки (нефтяное товароведение)», «Аэрация и пенообразование в смазочных маслах» и др.

Читает лекции по дисциплинам: «Применение продуктов нефтегазопереработки в современных агрегатах (Химмотология)», «Химия и технология производства и применения присадок для топлив, смазочных материалов и специальных продуктов», «Производство и применение технических жидкостей и специальных продуктов масляных производств» и др.

Станьковски Лешек



Станьковски Лешек – родился в г. Сосновце (Польша). В 1988 г. закончил Московский институт нефти и газа им. И.М. Губкина, в 1991 г. там же защитил кандидатскую диссертацию.

С 1989 по 1998 год работал в НПЗ в г. Чеховице в качестве начальника самостоятельной лаборатории смазок. В 1999 году основал компанию УНТ-Станьковски, занимающуюся разработкой технологически процессов химической промышленности, оформлением связанной с этой промышленностью документации, а также пуск-наладкой оборудования.

С 2005 года работает главным технологом организации ООО «РОСА-1», занимающейся сбором и переработкой отходов. Занимался модернизацией технологии переработки ОМ в ООО «РЗ-СМ», который в настоящее время является самым большим переработчиком ОМ в Российской Федерации.

Имеет более 45 научно-технических публикаций (в том числе, монографию, учебное пособие и патент) Выступал с докладами на 15 всероссийских и международных конференциях.

Молоканов
Александр Александрович



В 2009 г. окончил РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, с 2013 г. кандидат технических наук, а с 2016 г. избран академическим советником Российской инженерной академии, а в 2017 г. с отличием окончил магистратуру НИУ «МЭИ».

С 2011 г. работает в ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» младшим научным сотрудником, а с 2014 г. – научным сотрудником отдела «Специальные авиационные двигатели и химмотология».

Является ученым секретарем Научно-технического совета отдела, членом Совета молодых специалистов ЦИАМ. Ведет научные работы в области химмотологии, исследования теплофизических свойств горюче-смазочных материалов (ГСМ), изучения кинетики термического разложения и горения энергоемких материалов, разработки и исследования новых топлив и масел, а также методов безопасной утилизации отработанных смазочных материалов.

С 2017 г. по совместительству работает инженером отдела горения и взрыва Института проблем химической физики РАН.

Автор более 80 научно-технических публикаций, в том числе 4 патентов, 17 статей, 62 печатных работ в материалах конференций.

Удостоен стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых, имеет награды за лучшие научно-исследовательские работы ЦИАМ, награжден грамотой Федерации космонавтики России.



**Тонконогов
Борис Петрович**

В 1973 г. окончил Московский институт нефтехимической и газовой промышленности по специальности «Технология основного органического и нефтехимического синтеза. С 1973 года работает в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. С 1999 г. – декан факультета химической технологии и экологии, с 2007 г – за-

ведующий кафедрой химии и технологии смазочных материалов и химмотологии. Подготовил 7 кандидатов наук.

Действительный член РАЕН (2012), зам. председателя диссертационного совета РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, член диссертационных советов при РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и МГУ имени М.В. Ломоносова, член редколлегии научно-технического журнала «Технологии нефти и газа».

Автор более 180 научных работ, изобретений, монографий, учебных и учебно-методических пособий. Среди них: «Технологические схемы процессов производства нефтяных смазочных материалов», «Технология переработки нефти. Часть третья. Производство нефтяных смазочных материалов», «Моторное масло как важный объект химмотологии».

Читает лекции по дисциплинам: «Химические реакторы», «Технология производства смазочных материалов», «Производство и применение технических жидкостей». Профессор.

Лауреат премии Правительства РФ в области образования. Почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный нефтехимик, почетный работник топливно-энергетического комплекса, лауреат премии имени академика И.М. Губкина центрального правления НТО нефтяников и газовиков за работу «Разработка и внедрение высокоэффективных защитных материалов для предотвращения коррозионного разрушения нефтегазового и энергетического оборудования».

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**ДОРОГОЧИНСКАЯ Виктория Акивовна
СТАНЬКОВСКИЙ Лешек
МОЛОКАНОВ Александр Александрович
ТОНКОНОГОВ Борис Петрович**

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

Редактор: *Л. А. Суаридзе*

Компьютерная верстка: *И. В. Севалкина*

Подписано в печать 08.08.2019. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 9,75. Тираж 100 экз. Заказ № 326

ISBN 978-5-91961-382-4



Издательский центр

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект, дом 65
тел./факс: (499) 507 82 12