

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент: Григорьева Олеся Валерьевна

1. Тема: Исследование и разработка новых эффективных ингибиторов коррозии на базе отработанного моторного масла.
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 10.06.2016
3. Исходные данные к бакалаврской работе: Отработанные моторные масла от трех типов двигателей.
4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов):
 - 4.1 Теоретический анализ проблемы использования отработанного моторного масла.
 - 4.2 Проведение исследований и оптимизация отработанного моторного масла.
 - 4.4 Разработка способа получения ингибиторов коррозии на основе отработанного масла.
5. Дата выдачи задания «16»марта 2016 г.

Руководитель бакалаврской работы

И. В. Цветкова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

О. В. Григорьева

(подпись)

(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Григорьевой Олеси Валерьевной

по теме: Исследование и разработка новых эффективных ингибиторов коррозии на базе отработанного моторного масла.

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	20.03.2016			
Проведение литературного обзора по теме	30.03.2016			
Исследование состава и физико-химических свойств отработанных масел	15.04.2015			
Разработка рецептуры ингибиторов на основе	30.04.2016			

отработанного масла				
Проведение испытаний в качестве ингибиторов коррозии	12.04.2016			
Заключение	30.05.2016			

Руководитель бакалаврской работы

И. В. Цветкова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

О. В. Григорьева

(подпись)

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Объектом исследования являются отработанные моторные масла с одинаковым мото-пробегом.

В процессе работы были проведены эксперименты по исследованию отработанного моторного масла, а также выполнены экспериментальные разработки по ингибированию отработанного масла.

На основании полученных данных был сделан вывод о высокой ингибирующей способности отработанного моторного масла.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом процессоре MicrosoftWord 2013 и представлена на электронном носителе; математическая обработка полученных экспериментальных данных и построение диаграмм выполнены в табличном процессоре MicrosoftExcel 2013.

Объем бакалаврской работы составляет 61 страницу. В работе использованы 11 рисунков, 15 таблиц, 60 источников.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА	9
1.1 Виды моторных масел	9
1.2 Утилизация отработанного масла.	12
1.3 Ингибиторы коррозии.....	14
1.4 Характер изменения отработанных масел в процессе эксплуатации	17
1.4.1 Изменение химического состава масел в процессе эксплуатации.....	19
ГЛАВА 2. ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПТИМИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА	21
2.1 Используемые реагенты и дополнительные материалы.....	21
2.2 Подготовка проб.....	21
2.2.1 Методика проведения фильтрации.	23
2.2.2 Элементный анализ.....	24
2.3 Исследование физико-химических свойств отработанных масел	30
2.3.1 Определение плотности отработанного масла пикнометрическим методом	30
2.3.2 Измерение вязкости	30
2.3.3 Определения йодного числа.....	34
2.4 Результаты выполнения экспериментов с модифицированным отработанным маслом.....	37
2.4.1 Физико-химические основы процесса	38
2.4.2 Методика проведения полимеризации отработанного моторного масла с гидроперекисью пинана.....	42
2.5 Хроматографические исследования	49
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	57

ВВЕДЕНИЕ

Производственная деятельность населения земли связана с внедрением многообразных природных ресурсов, охватывающих большую часть химических элементов. Повышение техногенного влияния на природную среду вызвало ряд экологических проблем. Самые актуальные связаны с состоянием атмосферы, гидросферы и литосферы.

По данным ОАО "Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти" в России ежегодно может быть образовано потенциально минимальное количество - около пятисот тысяч тонн отработанных масел.

Одним из главных источников отработанных смазочных материалов является автотранспортный парк. По данным макрооценки ОАО «ВНИИПН», объем легально утилизируемых (перерабатываемых) на специализированных предприятиях отработанных масел не превышает 20% [1].

В основном большая часть отработанных масел остается без контроля, к примеру, до 80% всех отработанных масел нелегально сбрасывается в водоемы и на почву, 40-50% - собирается, однако из всех собранных отработанных масел лишь 15-16% идет на восстановление, а другие 25-34% используются как топливо либо сжигается. Учитывая, что с каждым годом возрастает потребление моторного и индустриального масел появляется настоятельная необходимость поиска путей оптимального применения смазочных материалов.

Цель работы - исследование отработанных моторных масел, направленное на создание на их основе ингибиторов коррозии.

Задачи работы:

- Провести отбор проб отработанного моторного масла от разных типов двигателей;
- Выполнить определение физико-химических характеристик проб;

- Провести исследование состава проб с применением химических и спектральных методов анализа;
- Разработать способ модификации отработанного масла;
- Проверить ингибирующую способность модифицированного отработанного масла.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

1.1 Виды моторных масел

Для того, чтобы обеспечить надежную и долговечную работы автомобильного двигателя нужно использовать моторные масла, по своим свойствам которые соответствуют конструкции двигателя и условиям эксплуатации [1].

По составу отработанные масла представляет собой сложную смесь углеводородов, состоящую из базовых масляных фракций с добавлением различных присадок, представляющих собой серу- азот и фосфорсодержащие углеводороды фенольного типа. Содержание вводимых присадок изменяется от 0.1- до 0.3%мас. В условиях эксплуатации двигателей происходит деструкция как вводимых присадок, так и базовых масел, что приводит к усложнению состава [2]. В качестве базовых масел используются масляные фракции, полученные при переработке нефти, или искусственно синтезированные органические соединения, а также их смеси[1]. Соответственно моторные масла по химическому составу подразделяются на:

- минеральные;
- синтетические;
- частично синтетические [3].

Опасность минеральных и синтетических отработанных масел обусловлено их токсичностью, поэтому попадая в окружающую природную среду они оказывают негативное воздействие [4].

Минеральные масла

Минеральные (нефтяные) масла – жидкие смеси высококипящих углеводородов. Представляют собой продукты переработки нефти. Качественное минеральное масло – отличный горюче-смазочный материал. Используется в двигателях внутреннего сгорания. Все минеральные масла по плотности легче воды и практически нерастворимы. При попадании в воду,

они остаются на поверхности, что приводит к большим экологическим проблемам, а иногда и катастрофам.

Минеральные (нефтяные) масла – жидкие смеси высококипящих углеводородов. Представляют собой продукты переработки нефти. Высококачественное минеральное масло – хороший горюче смазочный материал. Его используют в двигателях внутреннего сгорания. Все минеральные масла по плотности легче воды и фактически нерастворимы. При попадании в воду, они остаются на поверхности, что приводит к огромным экологическим проблемам, а иногда и катастрофам.

Синтетические масла

Представляют из себя маслообразные жидкости – полимеры или олигомеры, полученные методом синтеза из разных мономеров. Синтетические масла не имеют набор таких свойств, что характерны для минерального, но отдельные синтетические масла владеют некими выдающимися эксплуатационными качествами, превышающими свойствам минеральных масел. Они нашли себе широкое применение как в легкой промышленности, так и в тяжелой, но самой распространенной является автомобильная отрасль. Несмотря на достаточно высокую стоимость, синтетические масла все чаще предпочитают минеральным.

Синтетические масла обладают следующими важными свойствами:

- стабильность;
- вязкость не меняется при перепаде температур;
- медленный процесс разложения.

Работа технического двигателя зависит от функциональных свойств моторного масла. Современные смазочные материалы способны долгое время выдерживать высокие механические и термические нагрузки, защищать от износа, коррозии и образования отложений, нарушающих нормальную работу агрегата и обеспечить снижение потерь энергии [5].

Чтобы улучшить качество смазочного масла можно воспользоваться двумя способами:

- улучшением свойств базового масла (масла-основы) при его получении;
- легированием масла присадками.

Прогресс в сфере моторостроения напрямую связан с качеством используемых смазочных масел и топлив. Для получения масел и топлив с наиболее приемлемыми углеводородными составами и с высокими эксплуатационными показателями требуются в первую очередь выбор высококачественного сырья и усовершенствование технологий. Однако основное решение проблемы немыслимо без применения присадок [6]; это – наиболее перспективный и экономически выгодный способ получения высококачественных масел и топлив [7].

Присадками являются синтетические химические соединения, которые вводятся в базовое масло для улучшения свойств в период эксплуатации и хранения [8,9]. Фактически все товарные автомобильные масла выпускаются с присадками, их количество доходит до 8 разных соединений, а общее массовое содержание – до 25%.

Благодаря тому, что в состав масел входят антикоррозионные присадки, масло обеспечивает защиту деталей агрегатов от коррозионного воздействия. После переработки у отработанного моторного масла многие свойства остаются неизменными [10], поэтому отработанное моторное масло является хорошим продуктом для повторного использования его в качестве ингибиторов коррозии в химической и нефтехимической промышленности.

Применение измененных нефтепродуктов приносит большой экономический ущерб в масштабах всей страны, поэтому неудивителен все возрастающий интерес к разработке экспресс-методов определения изменения нефтепродуктов [11]. Существующие официальные (по ГОСТам) методы контроля качества нефтепродуктов [12] весьма трудоемки, длительны и не могут быть использованы для скринингового анализа, что существенно снижает эффективность оперативного контроля. Такая задача может быть частично решена при использовании метода высокоэффективной

жидкостной хроматографии и жидкостных микроколоночных хроматографов.

1.2 Утилизация отработанного масла

В процессе работы масла разлагаются и окисляются [13], в результате чего у них меняются эксплуатационные свойства. В масла попадают топливо, вода, изменяется кислотность, зольность, коксуемость, падает вязкость, индекс вязкости, температура вспышки, появляются смолы, шлам, масла темнеют. В масле разрушаются присадки. Известно, что при этом 70 – 80 % ценных углеводородов масла еще остаются в отработанном масле и их следует использовать.

Со временем масло теряет свои лучшие качества и требует его замену, в связи с этим появляется проблема утилизации отработанного масла [14]. Учитывая, что с каждым годом возрастает потребление моторного и индустриального масел возникает настоятельная необходимость поиска путей рационального использования смазочных материалов.

Необходимость правильного сбора отработанных масел очевидна, так как при этом значительно рационально используется нефтяное сырье и улучшаются условия охраны окружающей среды.

Предприятия, не имеющие регенерационных установок, сдают отработанные масла нефтесбытовым организациям [15]. Нормы сбора отработанных масел (в % от расхода свежих масел) колеблются от 3 до 25 % для разных предприятий и разных сортов масел и, как показала практика, легко могут быть перевыполнены при правильной и четкой организации сбора масел. Хорошие результаты дает система, при которой свежее масло отпускается лишь при условии возврата определенного количества отработанного масла.

Для того, чтобы организовать сбор отработанного масла необходимо соблюдать определенные правила [16]: масла собираются отдельно по маркам, также сильнозагрязненные масла собирают отдельно, не допускается

загрязнение масел смазками. Специальный инвентарь - воронки, ведра, бидоны, противни, бочки – должен быть чистым. Оборудование для сбора, транспортировки, хранения отработанных масел рекомендуется оснащать надписями, указывающими на определенную марку собираемого масла.

В комплексе мероприятий по экономии смазочных материалов существенную роль занимает продление срока их службы, вовлечение в повторное использование отработанных масел, прошедших очистку в местах потребления с применением простых технологических процессов, а также восстановление масел [17]. В мировой практике наряду с регенерацией [18-21] отработанного масла широко применяется периодическое восстановление его на местах потребления, что позволяет продлить срок его службы.

Такой подход оправдан тем, что появляется реальная экономия свежих масел, ликвидируется обезличка при сборе и сохраняются все важнейшие эксплуатационные компоненты, необходимые для дальнейшего эффективного использования масел. Расход свежих масел может быть снижен на 25...30 % при значительной экономии затрат и средств на приобретение смазочных материалов.

Существует немало технологий вторичной переработки отработанных смазочных масел. Среди различных направлений наиболее важное место отводится методам регенерации – полного восстановления их первоначальных свойств с целью повторного использования по прямому назначению.

Второй подход, направленный на снижение себестоимости отработанных моторных масел, основан на получении ингибиторов коррозии для нефтехимического оборудования.

Преобладающий вклад в эффективность выполнения функций, возлагаемых на разработку ингибиторов коррозии на базе отработанных моторных масел, вносят алгоритмы изучения состава и свойств отработанных масел и их продуктов отработки.

В последние годы при разработке новых ингибиторов коррозии внимание уделяется на поиск и использованию сырья, которые содержат в себе переходные металлы или комплексы на их основе, а также соединений, способствующих образовывать похожие комплексы, взаимодействующих с переходными металлами, которые имеются в электролите или на поверхности защищаемого металла при введении в агрессивную среду. Это обусловлено тем, что такие соединения и комплексы обладают повышенной способностью к взаимодействию с металлической поверхностью и активными частицами коррозионных сред, из-за чего при правильном подборе состава ингибитора может быть гарантировано его высокая адсорбционная активность и склонность к снижению или блокированию тех функций частиц среды, вызывающие коррозию металла[7].

1.3 Ингибиторы коррозии

Одним из наиболее надежных, эффективных, экономичных и технически простых способов борьбы с коррозией является ингибиторная защита металлоизделий [22]. Подсчитано, что капиталовложения направленные на поиск новых существующих эффективных ингибиторов коррозии дают на один - два порядка выше экономические показатели (окупаемость, прибыль, продление сроков службы и улучшение экономичности эксплуатации изделий), чем вложения в другие средства защиты от коррозии [23-26]. Основное преимущество ингибиторов коррозии это возможность его использования для защиты пораженных коррозией систем без замены поврежденных деталей.

Защитные слои, которые образуют ингибиторы коррозии, всегда тоньше наносимых покрытий. Действие ингибиторов коррозии объясняется изменением состояния поверхности металла это происходит из-за адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Ингибиторы коррозии могут действовать по двум направлениям: уменьшить площадь активной поверхности или изменить

энергию активации коррозионного процесса [27, 28]. Все соединения, которые входят в состав отработанного масла считаются сильными поверхностно-активными веществами, которые в ходе процесса приготовления смазки могут значительно оказывать влияние на процесс структурообразования, и, как следствие, на объемные, а также поверхностные свойства готовой смазки [29].

По характеру защитного действия различают ингибиторы анодные, катодные, смешанные [30].

По действию ингибиторов катодные и анодные замедляют соответствующие электродные реакции, а смешанные ингибиторы изменяют скорость обеих реакций. Адсорбция и формирование на металле защитных пленок обусловлены тем, что ингибитор обладает зарядом частиц и имеет способность образовывать с поверхностью химические связи.

Катодные ингибиторы коррозии замедляют катодные реакции или активное растворение металла [31-33]. Для того, чтобы предотвратить локальную коррозию возможно применение более эффективных анионных ингибиторов. Но для лучшей защиты металлов от коррозии часто используют композиции ингибиторов с различными добавками.

При этом может наблюдаться:

- аддитивное действие, когда ингибирующий эффект отдельных составляющих смеси суммируется;
- антагонизм, когда присутствие одного из компонентов ослабляет ингибирующее действие другого компонента;
- синергизм, когда компоненты композиции усиливают ингибирующее действие друг друга.

Неорганические ингибиторы коррозии также имеют способность замедлять коррозию металлов в агрессивных средах. Ингибирующее действие этих соединений обуславливается присутствием в них катионов (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+}) или анионов (CrO_2^{-4} , NO^{-2} , SiO_2^{-3} , PO_3^{-4}).

Экранирующие катодные ингибиторы коррозии — это соединения, которые образуют на микроатодах нерастворимые соединения, отлагающиеся в виде изолирующего защитного слоя. Для железа в водной среде такими соединениями могут быть $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, а чаще $Ca(HCO_3)_2$.

Анодные неорганические ингибиторы коррозии на поверхности металла образуют очень тонкие ($\sim 0,01$ мкм) пленки, тормозящие переход металла в раствор. К этой группе можно отнести химические соединения — пленкообразователи и окислители, их часто называют пассиваторами.

Катодно-анодные неорганические ингибиторы, например KJ , KBr в растворах кислот, тормозят одинаково анодный и катодный процессы, так как на поверхности металла образуется хемосорбционный слой.

Пленкообразующие ингибиторы создают на поверхности металла фазовые или адсорбционные пленки, тем самым обеспечивая его защиту. В их число входят $NaOH$, Na_2CO_3 и фосфаты. Наибольшее распространение получили фосфаты, которые широко используют для защиты железа и стали в системе хозяйственных и коммунальных стоков.

Органические ингибиторы коррозии.

Большое количество органических соединений способны замедлить коррозию металла. Органические соединения — это ингибиторы смешанного действия, они одинаково воздействуют на скорость как катодной, так и анодной реакций.

Органические ингибиторы коррозии адсорбируются только на поверхности металла [34]. Так как продукты коррозии их не адсорбируют, то поэтому эти ингибиторы применяются при кислотном травлении металлов для очистки от ржавчины, окалины, накипи. Органическими ингибиторами коррозии чаще всего бывают алифатические и ароматические соединения, которые имеют в своем составе атомы азота, серы и кислорода.

Органические кислоты и их соли применяют как ингибиторы коррозии железа в кислотах, маслах и электролитах, а также как ингибиторы процесса

наводороживания. Наличие в органических кислотах амино- и гидроксильных групп улучшает их защитные свойства.

Отработанное моторное масло по структуре близко к органическим ингибиторам коррозии. Ингибиторы имеют свойство создавать на поверхности металла очень тонкую пленку на границе металл-углерод, защищающую металл от коррозии [35]. Наблюдаемый достаточно высокий защитный эффект масляных пленок обусловлен не решающим торможением подачи реагентов к корродирующей поверхности, а подавлением парциальных электродных реакций присадками ПАВ, присутствующими в маслах.

1.4 Характер изменения отработанных масел в процессе эксплуатации

В процессе использования масла соприкасаются с металлами, подвергаются воздействию воздуха, температуры и других факторов, в дальнейшем с течением времени изменяются свойства масла, происходит его разложение, окисление, полимеризация и конденсация, обугливание, обводнение и загрязнение посторонними веществами. Перечисленные факторы объединяются и усиливают друг друга, что приводит к потере качества масла. Например, присутствие воды способствует окислению масла, а также появлению в нем биозагрязнений, развивающейся на границе масло-вода [36]. Механические примеси, в состав которых наряду с сажей входят металлы в виде продуктов коррозии, являются катализаторами окисления масел, в процессе которого образуются кислоты и различные смолисто-асфальтеновые соединения.

При старении масел происходят такие процессы как окисление углеводородов масла, накопление в масле продуктов неполного сгорания топлива, срабатывание присадок, частиц изнашивания деталей двигателя, воды, пыли.

При старении моторных масел изменяются практически все основные показатели качества: увеличивается вязкость, снижается температура вспышки, повышается коксуемость, возможно наличие в составе масла воды, нерастворимого осадка, продуктов изнашивания [37, 38].

В процессе старения масла наблюдается изменение концентрации, строения и эффективности присадок в результате разложения, взаимодействия с продуктами сгорания топлива и окисления масла, фильтрующими элементами и деталями двигателя. В условиях эксплуатации уменьшение щелочного числа (концентрации моющих присадок) сопровождается накоплением в масле кислых продуктов, что может вызвать коррозионный износ в ДВС.

Особенно опасно попадание в масло легких фракций дизельного топлива, которое обладает низкой стабильностью к окислению. Моторные масла, загрязненные топливом, окисляются значительно быстрее с образованием органических кислот и отложений, которые ухудшают их качество [39].

Таблица 1 – Изменение свойств масел после 50-часовой работы в автомобильном двигателе

Константы	Автол 1		Автол 2		Автол 3		Смесь машинного с брайтстком	
	свежий	отработанный	свежий	отработанный	свежий	отработанный	свежий	отработанный
Уд. вес при 15°C	0,8993	0,8974	0,9020	0,8987	0,9300	0,9280	0,8980	0,8980
Т-ра вспышки, °C	210	105	204	103	212	99	198	104
Вязкость, E ₅₀	9,70	7,30	10,03	8,55	14,50	9,45	9,61	10,6

1.4.1 Изменение химического состава масел в процессе эксплуатации

Свежее масло изменяет свой химический состав [40] в результате реакций окисления, нитрования, разрыва полимерных цепочек, распада металлоорганических связей и других процессов. Причинами таких изменений являются механические нагрузки и высокий температурный режим двигателя. Основные химические изменения в маслах вызваны нагревом и окислением. Минимальные температуры распада углеводородов в моторных маслах – 300-315°С. Продукты окисления, такие как кислоты, сложные эфиры, ПАУ, смолы и асфальтены, образуются при более низких температурах. В результате окисления масла в двигателе образуются растворимые кислотные соединения и нерастворимый осадок.

Увеличение содержания металлов и различных добавок в составе свежего и отработанного масел в процессе эксплуатации моторного масла. Наибольший прирост наблюдается за медью и железом. Эти два элемента, как правило, используются в качестве строительного материала двигателя. Также снижение содержания некоторых химических элементов, используемых в качестве присадок к маслам [41-43]. Бор, содержание которого резко уменьшается, является элементом, используемым в составе антикоррозионных присадок. Фосфор обычно содержится в присадках к маслам, а цинк используется в качестве строительного материала двигателя. Увеличение содержания в масле загрязняющих элементов (металлов) и уменьшение содержания нефтяных добавок (моющих присадок, диспергаторов, антифризов, антиоксидантов и др.).

Не существует точного описания химического состава отработанного масла, так как он напрямую зависит от состава исходной нефти, процессов ее очистки, наличия добавок и продолжительности времени его использования. В целом, моторные масла содержат в своем составе небольшое количество бензинов, добавки (синтетические моющие средства, диспергаторы, ингибиторы окисления, ингибиторы коррозии и присадки), N-, S-соединения,

металлы (Pb, Zn, Ca, Ba, Mg) и широкий диапазон ароматических и алифатических углеводородов с длинными УВ-цепями (C₁₅-C₅₀). До сих пор не определены преобладающие в составе отработанных масел органические соединения [44,45]. Тем не менее, выделены несколько классов соединений, обычно присутствующих в составе отработанных масел: алифатические соединения и структуры моно-, ди-, три-, полиароматических колец. Алифатические соединения составляют около 73-80% от общего веса использованного масла. Эта фракция состоит из алканов и циклоалканов (1-6 колец). Моно- и диароматические соединения составляют еще 11-15% и 2-5% от общего веса соответственно.

ГЛАВА 2. ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПТИМИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

2.1 Используемые реагенты и дополнительные материалы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Используемые реагенты

№ п/п	Наименование	Наименование показателя		
		Плотность при 20 °С	Температура кипения	Концентрация
1	Нефтяной сольвент	не менее 0,860 г/м ³	вспышки, определяемая в открытом тигле, не ниже 25-27 °С	ПДК паров нефтяного сольвента в воздухе рабочей зоны 100 мг/м ³ .
2	Этиловый спирт (С ₂ Н ₅ ОН)	789 кг/м ³	78,37°С	
3	Соляная кислота (HCl) конц.	1,18 г/м ³	108°С	20%
4	Гидроперекись пинана	0,95 г/м ³	Разложение со 120°С и бурно разлагается со 140°С	
5	Йодид калия (KI)	3,12 г/см ³	1 330°С	20%
6	Тиосульфат натрия (Na ₂ S ₂ O ₃)	1,67 г/см ³	100°С	0,1 н
7	Толуол (С ₇ Н ₈)	867 кг/м ³	110,6°С	

2.2 Подготовка проб

В представленной работе исследовались отработанные моторные масла, полученных от разных типов двигателей существующих автомобилей, от городских АТП, имеющих одинаковый мото-пробег (400 мото/час). Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Пробы моторных масел

№ пробы	1	2	3	4
Тип масла	Моторное ММО1 полусинтетическое	Моторное ММО1 Полусинтетическое	Моторное специальное ММО2	Трансмиссионное
Объем пробы	1.5л	1.5л	1.5л	1.0л
Пробег	400мото/час	400мото/час	400мото/час	отработанное
Тип автомобиля	Газель	Пикап	шелл	Для смазки мостов автомобиля
Тип топлива	Газ (пропан-бутановая фракция)	Бензин	Дизель	-
Условия эксплуатации масла	400оС давлении 3-4атм	400оС	400оС	От-40до +40оС

Применяемые моторные масла для разных типов двигателей отличаются своими составами и свойствами [46, 47]. Однако, после пробега 400мото/час все отработанные масла представляют собой темные, вязкие жидкости, поэтому для проведения дальнейших исследований было проведено разбавление проб нефтяным сольвентом.

Нефтяной сольвент инертен по отношению к моторным маслам. После разбавления проб отработанного масла в соотношении 1:1 изменился цвет растворов. Данные представлены в таблице 4.

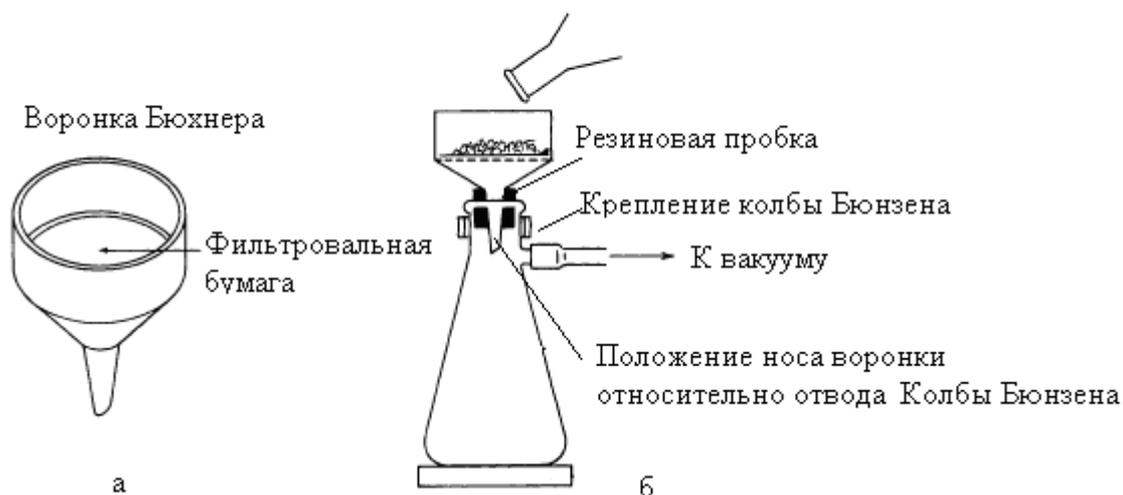
Таблица 4 – Окрашивание растворов проб после растворения сольвентом

Название отработанного масла	№1	№2	№3	№4
Реакция окрашивания	Темно-зеленое окрашивание	Темно-коричневое окрашивание	Черное окрашивание	Насыщенное черное окрашивание

В дальнейшем пробы были подвергнуты центрифугированию в течении двух часов на лабораторной центрифуге. После отстаивания в ряде проб были удалены механические примеси и загрязнения методом фильтрации.

2.2.1 Методика проведения фильтрации

Фильтрация проводилась с водоструйным насосом на воронке Бюхнера с использованием фильтровальной бумаги и дистиллированной воды.



а – воронка Бюхнера;

б – правильное расположение воронки Бюхнера в колбе.

Рисунок 1 – Прибор для фильтрования под вакуумом

Перед началом фильтрования на сетчатую перегородку воронки была помещена фильтровальная бумага, диаметр которой меньше внутреннего диаметра воронки на один миллиметр, после смачивания фильтра дистиллированной водой включается насос. После подготовки фильтра, не выключая насос, в центр воронки наливалось отработанное масло, медленно заполняя до половины высоты. Отфильтрованный осадок с помощью шпателя переносят в бюкс или на лист фильтровальной бумаги для дальнейшего высушивания.

2.2.2 Элементный анализ

Высушенные осадки были исследованы на содержание тяжелых металлов методом элементного анализа. Исследование осадка (элементный анализ) проводились в следующих концентрациях:

Концентрация в мкг/л = Концентрацию в мкг/л умножили на объем колбы (25 мл) и делили на объем фильтрата в мл

Дата проведения анализа: 20.03.2015

Файл ПО ICP Expert: Металлы в воде_20.03.2015

Результаты представлены в колонке X(Cp) в мкг/л

Сведения об использованных стандартных растворах:

Многоэлементный стандарт ICP-AM-6, "High-PurityStandards", партия № 1121513 и 1217817, концентрация элементов (0.100 ± 0.005) г/л ГСО иона железа(III) 8213-2002 партия № 3-13, концентрация (10.00 ± 0.5) г/л

Все рабочие градуировочные растворы готовили в день проведения анализа. Оперативный контроль сходимости обеспечивается тремя параллельными измерениями одной пробы согласно ПНД Ф 13.2.3.67. Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты элементного анализа проб отработанных масел

Проба	Объем фильтрата, мл	Объем колбы, мл	АI						В					
			X _i	г. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ	X _i	г. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ
хол_фильтры		50	4,05	28	22,0	3,6			< 1	-	-	< 0.5		
			3,48						< 1					
			3,26		удовл				< 1		-			
1	100	50	554,57	16	0,1	555,1	278	22	1233	16	1,3	1217,2	609	49
			555,63						1201					
			555,1		удовл				1217		удовл			
2	100	50	493,85	28	0,1	494,1	247	20	3909	16	0,6	3885,7	1943	155
			494,365						3862					
			494,108		удовл				3886		удовл			
3	100	50	507,475	16	0,3	508,9	254	20	4143	16	2,0	4062,2	2031	162
			510,25						3982					
			508,863		удовл				4062		удовл			
4	100	50	268,495	28	0,3	267,8	134	11	1747	16	0,8	1732,9	866	69
			267,07						1719					
			267,783		удовл				1733		удовл			

Продолжение таблицы 5

Ba						Cd						Co						
X _i	г. %		X _(ср)	C, мкг/л	Δ	X _i	г. %		X _(ср)	C, мкг/л	Δ	X _i	г. %		X _(ср)	C, мкг/л	Δ	
0,84	28	2,4	0,8			0,09	-	-	< 0,5			< 1	-	-	< 1			
0,82						0,03						< 1						
0,82		удовл				0,09		-				< 1						
124,8	28	0,1	124,9	62	5	3,185	28	4,2	3,3	1,66	0,13	2,85	21	4,2	3,0	1,5	0,12	
125,1						3,465						3,1						
124,9		удовл				3,325		удовл				2,975		удовл				
118,8	28	0,0	118,9	59	5	0,675	28	7,1	0,6	0,32	0,03	2,78	21	14,7	3,3	1,6	0,13	
118,9						0,585						3,74						
118,9		удовл				0,63		удовл				3,26		удовл				
122,5	28	0,3	122,9	61	5	0,695	28	21,9	0,6	0,29	0,02	1,93	21	14,8	2,3	1,1	0,09	
123,2						0,445						2,6						
122,9		удовл				0,57		удовл				2,265		удовл				
64,46	28	0,3	64,3	32	3	0,535	28	1,4	0,5	0,26	0,02	1,95	21	7,6	2,1	1,1	0,08	
64,09						0,52						2,27						
64,28		Удовл				0,528		удовл				2,11		удовл				

Продолжение таблицы 5

Cr						Cu						Fe					
X _i	r. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ	X _i	r. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ	X _i	r. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ
< 1	-	-	< 1			4,84	46	0,0	4,8			< 10	-	-	< 10		
< 1						4,68		удовл				< 10					
< 1		-				4,84						< 10		-			
237,38	21	0,0	237,5	119	9	116,51	21	0,3	117	56	4	2490,3	16	0,1	2492	1246	100
237,59						117,29		удовл				2494,5					
237,49		Удовл				116,9		удовл				2492,4		удовл			
256,99	21	0,1	257,3	129	10	118,53	21	0,2	118,3	57	5	2856,6	16	0,0	2858	1429	114
257,55						118,07		удовл				2859					
257,27		Удовл				118,3		удовл				2857,8		удовл			
237,89	21	0,9	240,0	120	10	107,25	21	0,1	107,3	51	4	3051,7	16	0,4	3063	1532	123
242,03						107,39		удовл				3075,1					
239,96		Удовл				107,32		удовл				3063,4		удовл			
251,9	21	0,4	250,9	125	10	404,04	21	0,2	404,8	200	16	2034	16	0,4	2027	1013	81
249,81						405,52		удовл				2019,5					
250,86		Удовл				404,78		удовл				2026,8		удовл			

Продолжение таблицы 5

Mn						Ni						Pb					
X _i	r. %		X _(ср)	C, мкг/л	Δ	X _i	r. %		X _(ср)	C, мкг/л	Δ	X _i	r. %		X _(ср)	C, мкг/л	Δ
< 1		-	< 1			0,19		-	< 1			0,79	46	31,0	1,1		
< 1	-					0,4		1,5									
< 1		-				0,295		1,145				удовл					
51,91	21	0,2	52,0	26,0	2,1	148,5	21	0,0	148,5	74	5,9	588,7	21	0,5	585,8	292	23,4
52,09						148,55						582,8					
52		удовл				148,52		удовл				585,8		удовл			
69,25	21	0,4	69,2	34,6	2,8	152,01	21	0,1	152,2	76	6,1	53,0	24	0,2	52,9	26	2,1
69,29						152,34						52,8					
69		удовл				152,17		удовл				52,9		удовл			
50,33	21	0,7	50,4	25,2	2,0	142,99	21	0,5	143,7	72	5,7	151,0	21	1,1	149,4	74	5,9
50,87						144,4						147,7					
50		удовл				143,7		удовл				149,4		удовл			
31,99	21	0,0	32,1	16,1	1,3	143,44	21	0,2	143,1	72	5,7	15,6	24	10,5	17,4	8	0,7
32,32						142,79						19,3					
31,99		Удовл				143,12		удовл				17,4		удовл			

Продолжение таблицы 5

Ti						Zn					
X _i	г. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ	X _i	г. %		X _(ср)	С, мкг/л	Δ
0,39	-	-	< 1			2,48	33	4,2	2,4		
0,21						2,28					
0,3		-				2,38		удовл			
473,53	21	0,2	472,8	236	20	15866	21	0,1	15890,0	7944	675
472,05						15914					
472,79		удовл				15890		удовл			
544,39	21	0,6	547,5	274	23	8960,8	21	0,1	8948,2	4473	380
550,65						8935,5					
547,52		удовл				8948,2		удовл			
644,08	21	0,8	649,1	325	28	9966,3	21	0,2	9990,4	4994	424
654,18						10014					
649,13		удовл				9990,4		удовл			
376,7	21	0,0	376,7	188	16	95,51	24	0,6	94,9	46	4
376,6						94,327					
76,65		удовл				94,918		удовл			

Как следует из приведенных данных таблицы 5 отмечено наибольшее содержание тяжелых металлов: в пробе №1 – Al, Ba, Cd, Pb, Zn, в пробе №2 – Co, Cr, Mn, Ni, в пробе №3 – B, Fe. В пробе №4 отмечено большое содержание Cu, что может быть связано с использованием данного вида масла не в двигателе автомобиля, а в ходовой части.

Присутствие большого количества тяжелых металлов в пробах №1,2 зависит от типа двигателей и условий эксплуатации.

2.3 Исследование физико-химических свойств отработанных масел

Очищенные, отфильтрованные масла по методикам в разделе 2 были исследованы по физико-химическим характеристикам

2.3.1 Определение плотности отработанного масла пикнометрическим методом.

После отделения осадка были определены физические характеристики жидкой фракции отработанного масла.

Определение плотности проводилось с пикнометрами по методике [29, 48].

Полученные плотности жидкой фракции представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Расчет видимой плотности испытуемого ингибитора

№ пробы	Видимая плотность, ρ , г/см ³	Нормируемое значение, $\rho_{,4}^{20}$ г/см ³	Абсолютная предельная погрешность, Δ
№1	0,86199	0,8605	± 4,095
№2	0,86448	0,8629	
№3	0,86512	0,8636	
№4	0,86677	0,8652	

2.3.2 Измерение вязкости

Процесс деструкции контролировали по изменению вязкости растворов [49]. Вязкость растворов была определена при помощи вискозиметра капиллярного стеклянного типа ВПЖ-2 с висязим уровнем, представленным на рисунке 2 [50].

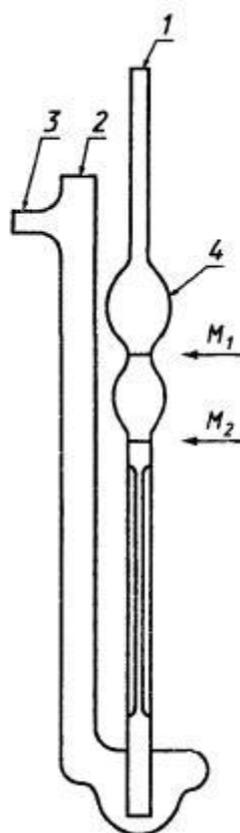


Рисунок 2 - Вискозиметр капиллярный стеклянный типа ВПЖ-2 с висячим уровнем состоит из главного колена (1), измерительного расширения (4), ограниченного двумя кольцевыми отметками M_1 и M_2 , отводной трубки (3) и колена (2).

На отводную трубку 3 надевалась резиновая трубка. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, колено 1 погружалось в сосуд с отработанным маслом и засасывалось масло с помощью резиновой груши, до метки M_2 , следя за тем, чтобы пузырьки воздуха не образовались в жидкости. Когда уровень жидкости достиг метки M_2 , вискозиметр вынимался из сосуда и быстро переворачивался в нормальное положение. Далее с внешней стороны конца колена 1 снимался избыток жидкости и на него надевалась резиновая трубка. Вискозиметр устанавливался в термостат так, чтобы расширение 4 было ниже уровня жидкости. После выдержки в термостате не менее 15 мин жидкость засасывалась в колено 1 примерно до $1/3$ высоты расширения 4. Колено 1 соединялось с атмосферой и затем определялось время перемещения мениска жидкости от метки M_1 до M_2 .

Отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если первые замеры отличаются от последующих более чем на 0,2 сек, то их отбрасывают, соответственно увеличивая число измерений.

Определив время истечения растворителя τ_0 , извлекают вискозиметр из термостата, сливают растворитель через трубку б, выдавливая его из капилляра при помощи груши. По окончании измерений раствор из вискозиметра выливают и вискозиметр тщательно промывают 2-3 раза растворителем с обязательным многократным прополаскиванием капилляра и измерительного шарика. Среднее значение τ_0 после опыта должно воспроизводиться с точностью 0,2-0,3 сек. В противном случае измерения вязкости растворов следует повторить после тщательной очистки вискозиметра.

На основании полученных данных вычисляют удельную вязкость $\eta_{уд}$ по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0}, \quad (2.1)$$

где t_0 – среднее арифметическое времени истечения растворителя, сек; t – среднее арифметическое истечение времени раствора, сек.

Относительную вязкость рассчитывают по формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t}{t_0}, \quad (2.2)$$

Характеристическую вязкость $[\eta]$ – по формуле:

$$[\eta] = \frac{2,303 \lg(\eta_{\text{отн}})}{N}, \quad (2.3)$$

где N – концентрация раствора отработанного нефтепродукта, г/дл.

По результатам измерения характеристической вязкости до $([\eta]_0)$ и после $([\eta])$ термоокислительной деструкции рассчитывали коэффициент деструкции (K_p), определяющий число разрывов в одной полимерной цепи со средней молекулярной массой и скорость деструкции (W) образцов отработанных нефтепродуктов [28]:

$$K_p = \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right)^{1/a} - 1, \quad (2.4)$$

$$W = \frac{K_p}{t}, \quad (2.5)$$

где t – время термоокислительной деструкции отработанного нефтепродукта;
 a – показатель степени уравнения Марка-Хувинка-Куна, отражающего зависимость между характеристической вязкостью отработанного нефтепродукта и его молекулярной массой:

$$[\eta] = K * M^a, \quad (2.6)$$

Где K и a – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре, которые определяют, измеряя характеристические вязкости и молекулярные массы серии узких фракций полимеров абсолютным методом.

Результаты определения вязкости ОММ приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки

Проба №1		Проба №2	
Т	35 с	τ	27,97 с
	35 с		27,66 с
	36 с		27,69 с
<τ>	35,4 с	<τ>	27,68 с
Проба №3		Проба №4	
Т	36,95 с	τ	76,12 с
	37,24 с		75,44 с
	37,00 с		75,01 с
<τ>	37,08 с	<τ>	75,39 с

Таблица 8 - Кинематическая и динамическая вязкость

№ пробы	Кинематическая вязкость при 20°С, ν_t , сСт	Динамическая вязкость при 20°С, η , сП
ОММ №1	3,4533	2,9716
ОММ №2	2,7002	2,3301
ОММ №3	3,6171	3,1237
ОММ №4	7,3543	6,3629

Из представленных данных таблиц 6-8 наибольшей вязкостью и плотностью обладает проба №4.

2.3.3 Определения йодного числа

Определение йодного числа проводилось методом йодометрии [51].

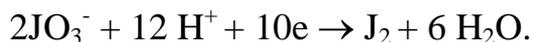
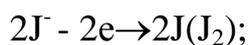
Сущность метода заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, взятого в избытке, оттитровывании непрореагировавшего йода стандартным раствором тиосульфата натрия [51].

По месту двойной связи присоединяется не только йод, но и другие галогены — хлор и бром, которые реагируют энергичнее, чем йод, в результате образуются побочные продукты. Поэтому обычно применяют йод, который в определенных условиях реагирует преимущественно с двойными связями.

В ходе проведения предварительных испытаний отработанных моторных масел на наличие непредельных углеводородов по ГОСТ 2070-82 выявлено, что сходимость результатов по ИЧ была неудовлетворительной.

Раствор йода требует постоянной стандартизации, и более продолжительного выдерживания пробы для завершения реакции. Предлагается использовать для этого анализа иодид-иодатную смесь, которая в кислой среде вступает в окислительно-восстановительную реакцию, образуя йод (2а):





Атомарный йод в момент выделения активнее молекулярного, поэтому взаимодействие титранта с непредельными углеводородами протекает быстро и не требует специальной выдержки пробы. Кроме того, в этом случае не требуется стандартный раствор йода. Водно-спиртовая среда обеспечивает лучшее смешивание веществ. Для проведения анализа предварительно готовились 0,100 Н раствор йодат-йодидной смеси (3,612 г KJO_3 и 14,354 г йодида калия, которые растворяли в воде в мерной колбе емк. 1000 мл.).

Проведение испытания

Навеску нефтепродукта взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г в зависимости от предполагаемого йодного числа.

Аликвота готовилась в конической колбе вместимостью 500 см^3 с притертой пробкой: навеску нефтепродукта переносят в виде спиртового раствора (10 - 15 см^3 этилового спирта) и додозировывают йодид-йодатной раствором, 10мл 2М серной кислоты и затем прибавляют 150 см^3 дистиллированной воды. Быстро закрывают колбу пробкой, содержимое колбы встряхивают в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин. Обмывают пробку и стенки колбы небольшим количеством дистиллированной воды. Выделившейся J_2 титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала (2b):



Для вычисления йодного числа проводят титрования аналогичной аликвоты, но не содержащий нефтепродукт (контрольный образец).

Йодное число (г йода на 100г нефтепродукта) исследуемого нефтепродукта вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100, \quad (2.7)$$

где V - объем стандартного раствора тиосульфата натрия $0,1$ моль/дм³, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³;

V_1 - объем раствора тиосульфата натрия $0,1$ моль/дм³, израсходованный на титрование испытуемого нефтепродукта, см³;

F – фактор эквивалентности $0,1$ моль/дм³ раствора тиосульфата натрия;

$0,01269$ – количество йода, эквивалентное 1 см³ раствора тиосульфата натрия точно $0,1$ моль/дм³;

m - масса нефтепродукта, г.

За результат определения йодного числа испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое значение двух-трех последовательных определений, округляя его до второго знака. Результаты анализов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты титрометрического анализа

Контрольный опыт	Дизельное топливо №1	Дизельное топливо №2	Дизельное топливо №3
$V_1=9,32$	$V_1=8,30$	$V_1=8,00$	$V_1=6,71$
$V_2=9,51$	$V_2=8,12$	$V_2=8,43$	$V_2=6,90$
$V_3=9,35$	$V_3=8,61$	$V_3=8,22$	$V_3=6,52$
$V_{cp}=9,39$	$V_{cp}=8,34$	$V_{cp}=8,22$	$V_{cp}=6,71$
Погрешность титрования составляет не более 2%,			
	$m=8,800$ г	$m=0,1632$ г	$m=0,1000$ г
ЙЧ, г/100г	ЙЧ=0,151	ЙЧ=9,175	ЙЧ=34,01

Где V_1 - объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование первого опыта;

V_2 - объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование второго опыта;

V_3 - объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование третьего опыта;

V_{cp} – средний объем;

m – масса навески.

Таблица 10 - Определение йодного числа

Наименование пробы	V, мл	Йодное число
Холостая проба	1,87	
Проба №2(0)	1,6	4,65
Проба №2 после олигомеризации	1,3	4,46

2.4 Результаты выполнения экспериментов с модифицированным отработанным маслом

Воздействие отработанных нефтепродуктов на окружающую среду связано с токсичностью углеводородов, с концентрацией сераорганических и кислородсодержащих соединений. Токсичностью обладают и многие продукты сгорания смазочного масла. Токсичность обуславливается их химическим и фракционным составами. Чем больше в смазочном масле углеводородов с двойными связями, тем он токсичней. Одним из таких соединений являются олефины. Олефины – вещества, содержащиеся в продуктах нефтепереработки и представляющие собой ненасыщенные ациклические углеводороды, содержащие в молекуле одну двойную связь ($C=C$) [52].

Из химических методов количественного определения содержание олефинов в жидких нефтепродуктах наиболее распространенным является метод йодных чисел. В основе метода лежит реакция галогенирование олефинов. Известно, что олефины легко реагируют с галогенами при комнатной температуре и даже при минусовых температурах. При этом происходит присоединение молекулы галогена по месту двойной связи.

Ранее в работах [10] определялась неопределенность фракций отработанных масел (методом йодных чисел). Значение неопределенности

менялось в интервале от 3 до 5, что позволило сделать вывод о наличие ненасыщенных соединений, способных вступать в реакции олигомеризации.

Образование ненасыщенных соединений отработанных масел обусловлено процессами деструкции в жестких условиях эксплуатации двигателей.

С целью усиления ингибирующего эффекта отработанных масел, было проведено исследование возможности проведения реакции олигомеризации непредельных соединений отработанного масла под действием инициаторов радикальной полимеризации.

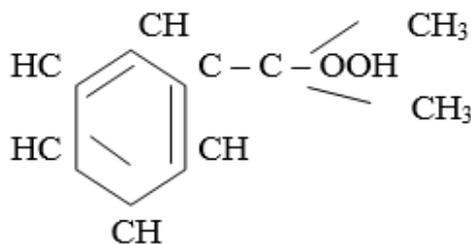
Для проведения эксперимента был выбран инициатор – гидроперекись пинана. По проведенным предварительным испытаниям на коррозию показало, что наилучшие показатели были достигнуты в ОММ №2, в дальнейшем эта проба была выбрана для проведения серии экспериментов.

2.4.1 Физико-химические основы процесса

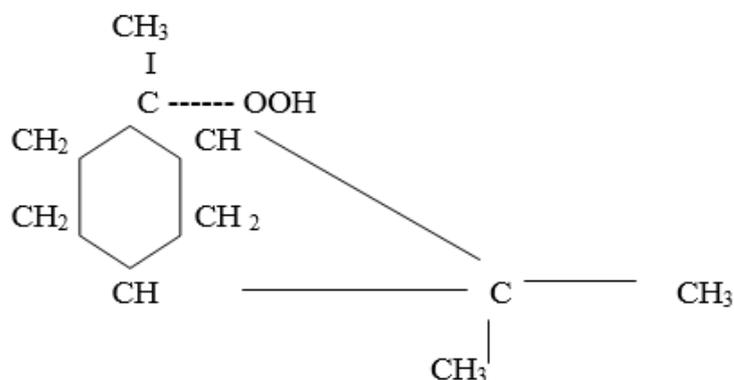
Первая стадия

Для процесса полимеризации бутадиена и альфаметилстирола применяются вещества иницирующие (возбуждающие) процесс полимеризации.

В качестве инициатора используются: гидроперекись изопропил бензола – гидропероксид (гипериз) (2с).



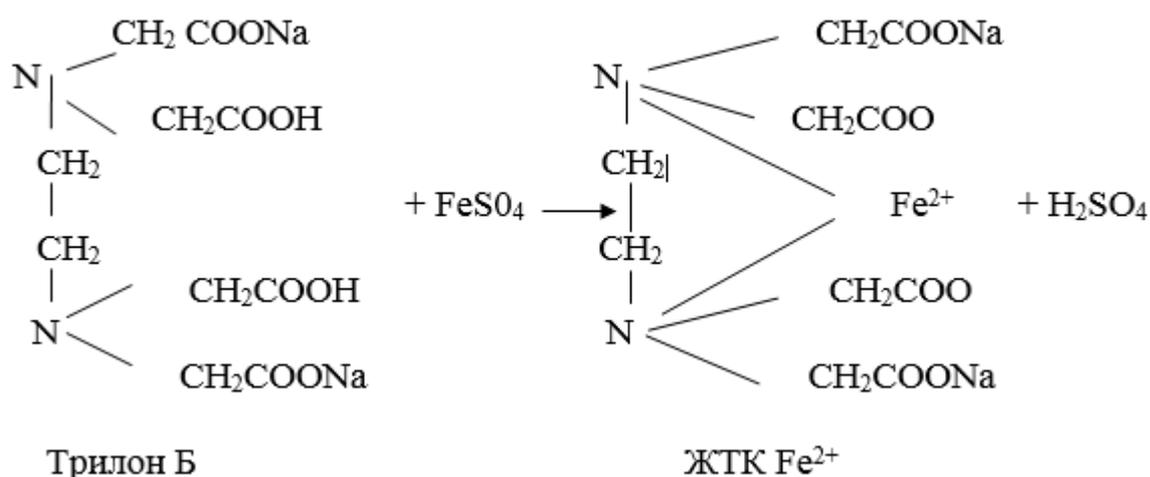
И гидроперекись пинана ($C_{10}H_{18}O_2$) (2d).



(2d)

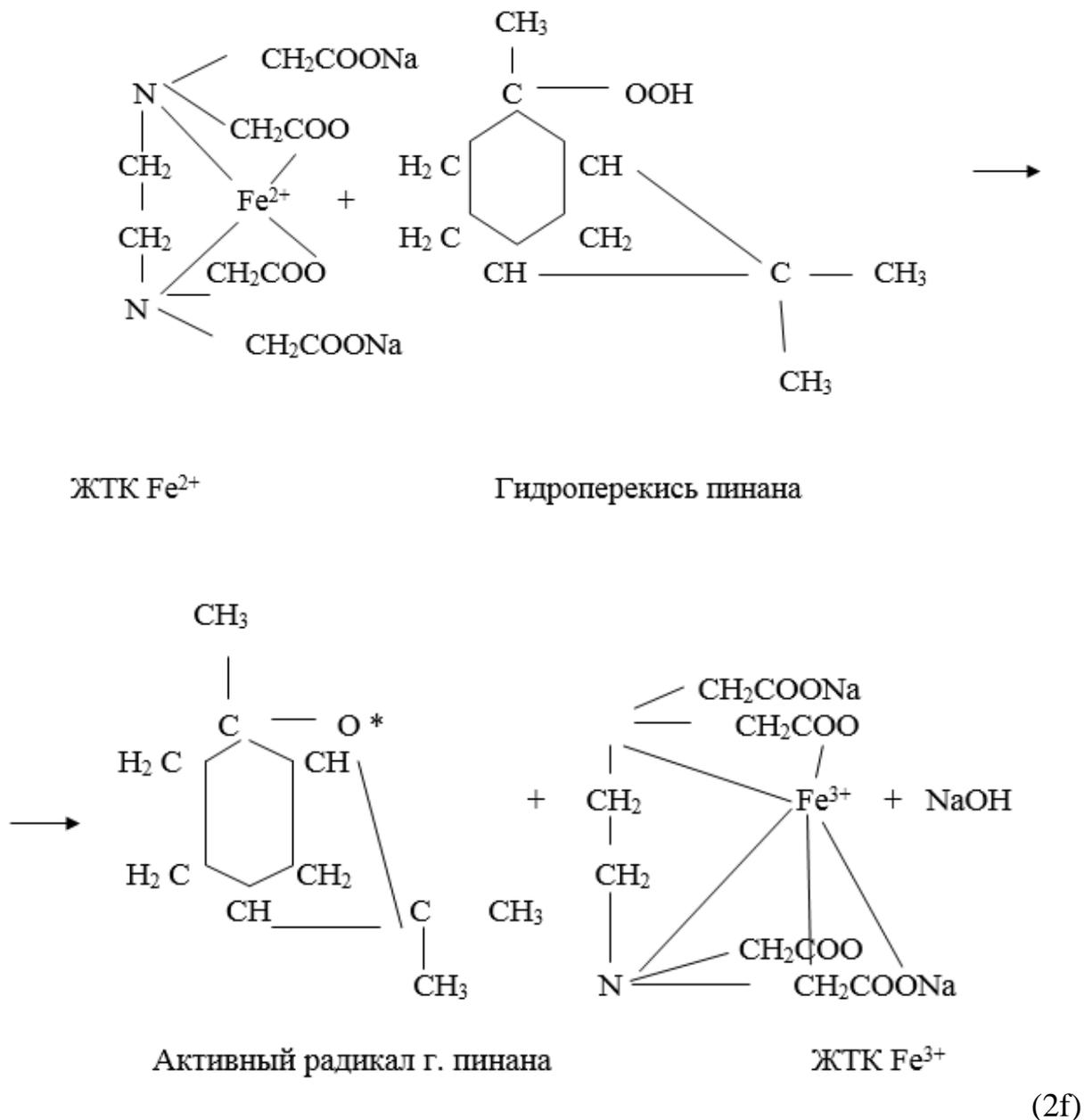
Гидроперекись в определенных условиях способна распадаться с образованием активного радикала, который и возбуждает процесс полимеризации.

Для ускорения процесса распада гидроперекиси в системе полимеризации применяются вещества - активаторы. Активатор – вещество, взаимодействующее с инициатором по окислительно-восстановительному механизму и ускоряющее его распад на свободные радикалы. Активатором в процессе полимеризации при получении каучука является железотрилоновый комплекс (ЖТК), образующийся при взаимодействии сернокислого закисного железа с динатровой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон «Б») по реакции (2e):

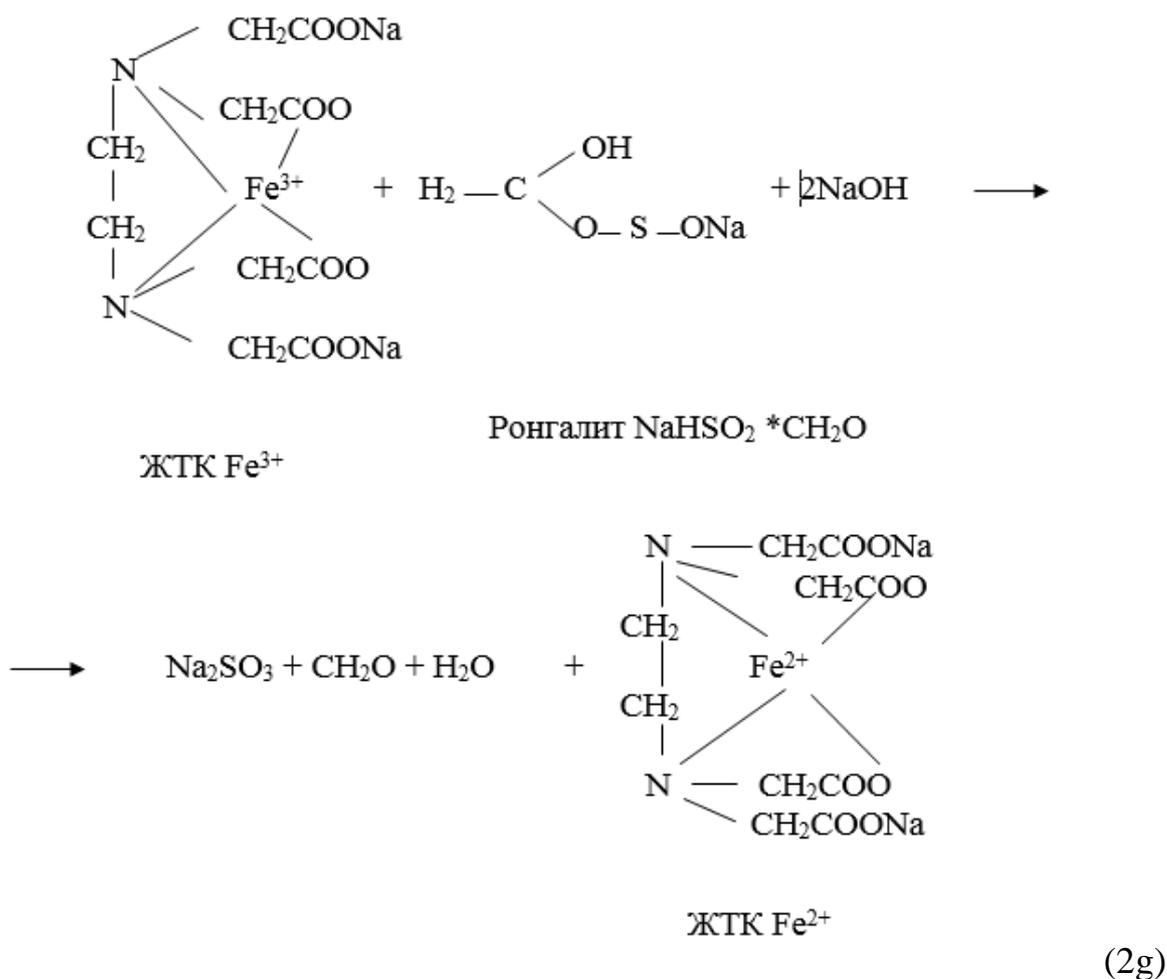


(2e)

В водной среде железо-трилоновый комплекс реагирует с гидроперекисью пинана с образованием активного радикала, щелочи и превращением комплекса двухвалентного железа в трехвалентный (2f).



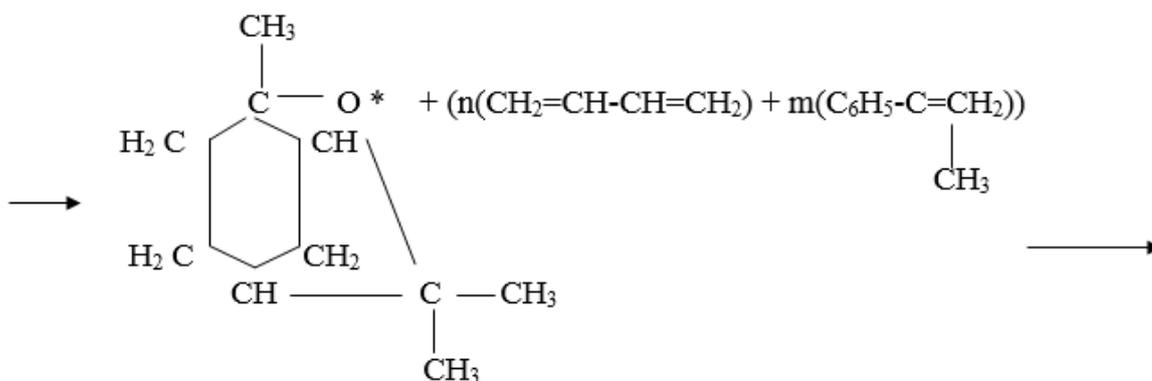
Восстановление трехвалентного железа в комплексе в двухвалентное состояние происходит за счет введения ронгалита (формальдегидсульфоксилата натрия), который вводится в полимеризационную систему (2g):

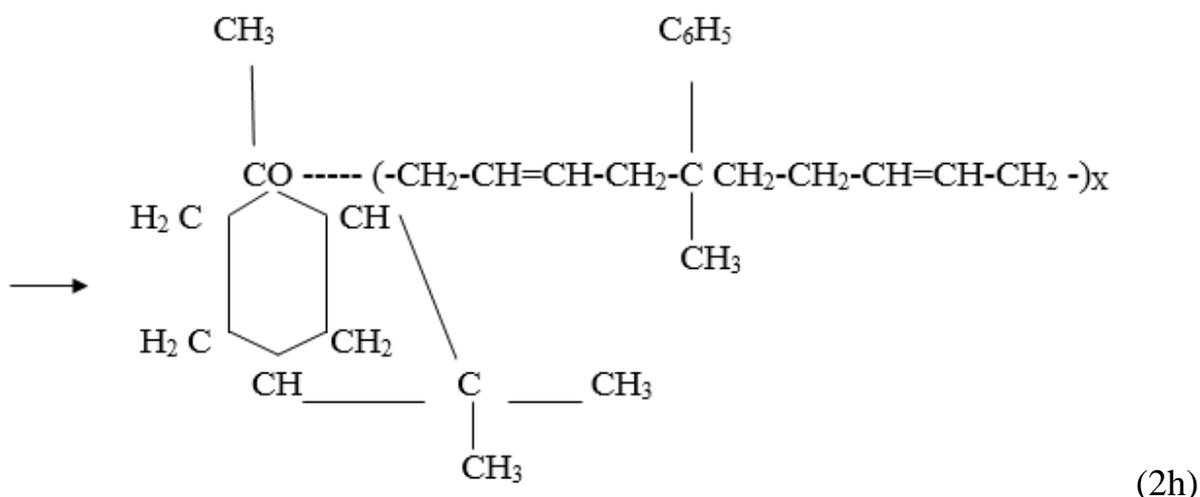


Процесс повторяется с образованием свободного радикала, которые дают начало роста новой полимерной цепи.

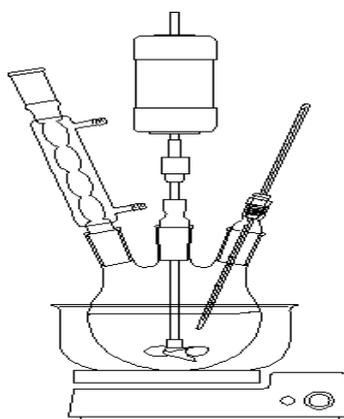
Вторая стадия

При взаимодействии образовавшегося свободного радикала с мономерами начинается полимеризация мономеров, рост цепи полимера (2h):





2.4.2 Методика проведения полимеризации отработанного моторного масла с гидроперекисью пинана



1 – реактор; 2 – обратный холодильник; 3 – ловушка; 4 – мешалка; 5 – термометр; 6 – компрессор; 7 – электроплитка

Рисунок 3 - Схема установки полимеризации отработанного масла:

В круглодонную, трехгорлую колбу, вместимостью 500 мл, налили 100 мл отфильтрованного отработанного масла пробы №2 и 0,5г(1г,0,25г,0,125г) инициатора гидроперекись пинана, эксперимент выполнялся при температуре 20°C, в центральную горловину поместили электрическую мешалку, в другую поместили обратный холодильник, а в третью поместили термометр. Через каждые 30 мин брали пробу по 10 мл на определение вязкости.

Была проведена серия экспериментов пробы №2:

- с концентрацией гидроперекиси пинана: 1, 0.5, 0.25 г на 100 г отработанного масла при $t=20^{\circ}\text{C}$ (1 серия);
- при температуре 5, 20 и 40°C с концентрацией инициатора гидроперекиси пинана 0.5 г (2 серия);
- при оптимальных условиях с ОММ №1, 2, 3 (3 серия).

Для определения эффективности действия ингибиторов коррозии [53,54] были подготовлены плоские образцы (пластины) в соответствии с требованиями ГОСТ Р 9.905-2007.

Поверхность образцов была шлифована до шероховатости R_a не более 1,6 мкм по ГОСТ 2789-73 и обезжирена пропиловым спиртом и ацетоном.

Далее пластины были помещены в эксикатор с влагопоглотителем на 24 часа. Подготовленные образцы были погружены в ячейку с испытуемыми средами, жестко закреплены для предохранения их от вибрации и обеспечения свободного контакта с испытуемой средой и оставлены на 6 часов. Для удаления со стенок отработанного масла, пластины были промыты водой и пропанолом, затем высушены и взвешаны.

Анализ серии экспериментов проводился по изменению вязкости и йодного числа. Результаты представлены в таблицах 11, 12.

Таблица 11 – Определение йодного числа

Инициатор пинан: отработанное масло=0,25г:100г	Йодное число, г/100г йода	
	ОММ без инициатора	ОММ с инициатором
Опыт 1. $t=20^{\circ}\text{C}$	4,65	4,35
Опыт 2. $t=40^{\circ}\text{C}$		4,46
Опыт 3. $t=5^{\circ}\text{C}$		4,18

Таблица 12 – Определение кинематической вязкости ОММ №2 при разных концентрациях

Время испытания	Кинематическая вязкость при 50°C(0,5г пинана), ν_t , сСт	Кинематическая вязкость при 50°C(1г пинана), ν_t , сСт	Кинематическая вязкость при 50°C(0,125г пинана), ν_t , сСт	Кинематическая вязкость при 50°C(0,5г пинана), ν_t , сСт(проведение испытания при 40 °C)	Вязкость при 50°C(0,5г пинана), ν_t , сСт(проведение испытания при 5 °C)
1	2	3	4	5	6
При 0 мин	0,0035	0,0035	0,0035	0,0073	0,0098
При 30 мин	0,0042	0,0073	0,00573	0,00927	0,0049
При 60 мин	0,0045	0,0096	0,0082	0,00653	0,0053
При 90 мин	0,0045	0,0077	0,0092	0,00619	0,0051

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6
При 120 мин	0,00614	0,01515	0,0062	0,00845	0,0052
При 150 мин	0,00628	0,0054	0,0075	0,00855	0,0052

По результатам экспериментов 1 серии было установлено, что изменение вязкости при концентрации пинана 0,25 г было незначительным. При увеличении концентрации пинана наблюдался скачкообразный рост с последующим снижением вязкости. Данные представлены на Рисунке 4.

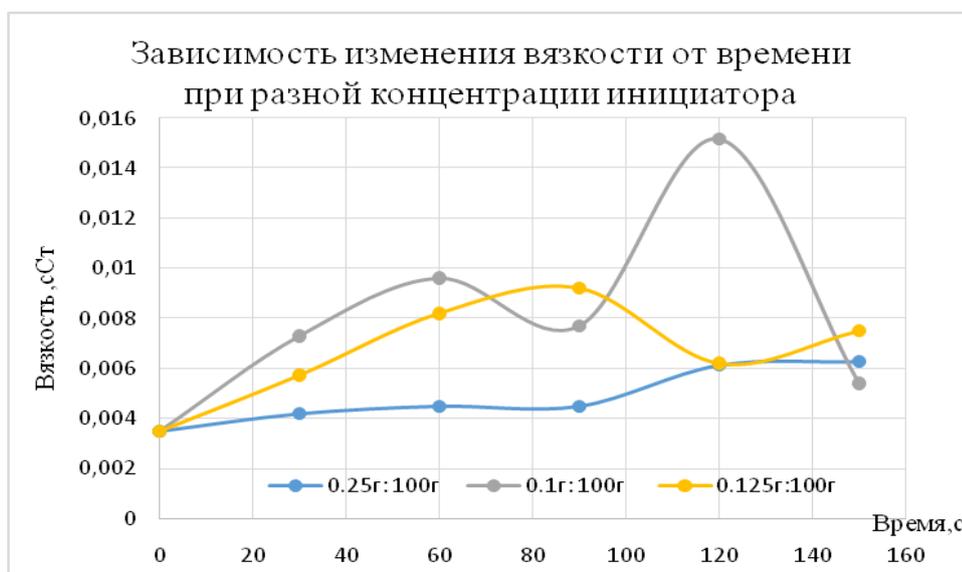


Рисунок 4 - Зависимость изменения вязкости от времени при разной концентрации инициатора при 20°C (Проба №2)

По результатам экспериментов 2 серии было установлено, что существенное изменение вязкости наблюдается при увеличении температуры до 40°C. Однако определение неопределенности растворов отработанного масла до и после повышения температуры показало, что снижение наблюдалось в экспериментах при 5 и 20°C. Данные представлены на рисунке 5 и в таблице 12.

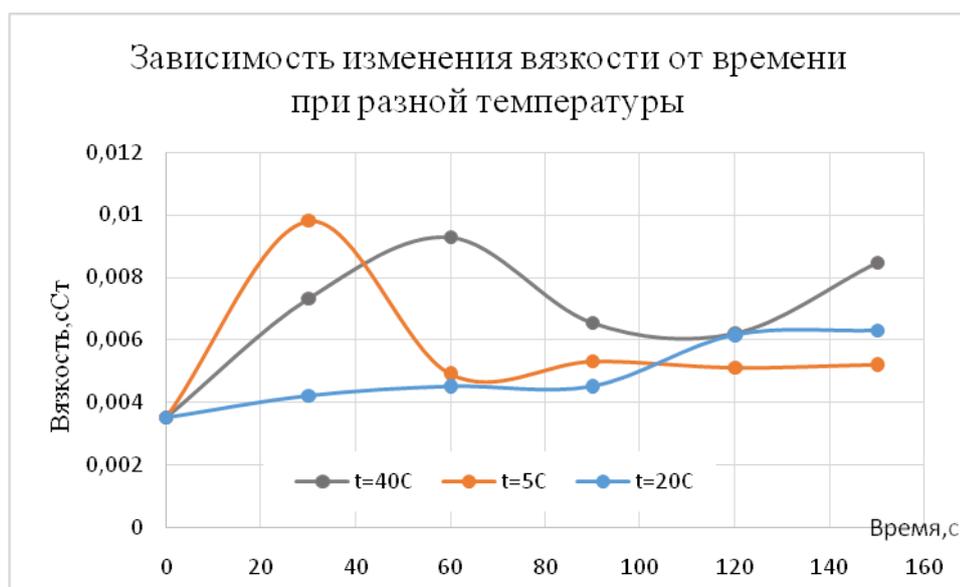


Рисунок 5 - Зависимость изменения вязкости от времени при разной температуры при концентрации инициатора 0.25г. (Проба №2)

Как видно на графике отмечен резкий скачок, это объясняется тем, что первоначально происходит образование первичных свободных радикалов в результате распада инициатора и далее происходит рост цепи олигомерного продукта. Из графика видно, что процесс характеризуется большим индукционным эффектом.

Пробы второй 2 серии эксперимента были проанализированы в качестве ингибиторов коррозии в системе углеводород – 0.2 М HCl [31]. Была определена скорость коррозии исходного отработанного масла и отработанных масел после введения инициатора, полученные данные представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Определение скорости коррозии отработанного масла в экспериментах 2 серии

Инициатор пинан: отработанное масло=0,25г:100г	Скорость коррозии (w)
Опыт 1. t=20°C	38,9645 г/м ² *ч
Опыт 2. t=40°C	45,3236 г/м ² *ч
Опыт 3. t=5°C	40,864 г/м ² *ч
Опыт 4. Среда HCl, без ингибитора	49,4209 г/м ² *ч

Как следует из приведенных данных, скорость коррозии существенно снижается при введении инициатора радикальной полимеризации.

Наилучшим условием проведения эксперимента является t=20°C и при соотношении ОМ: пинан – 100:0.25. Была проведена 3 серия для исследования пробы №1,3 с использованием эти соотношения. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Определение вязкости разных обработанных масел при одинаковых условиях

Время	Кинематическая вязкость при 50°C(0,25г пинана), ν_t , сСт	Кинематическая вязкость при 50°C(0,25г пинана), ν_t , сСт	Кинематическая вязкость при 50°C(0,25г пинана), ν_t , сСт
	ОММ №1	ОММ №2	ОММ №3
При 0 мин	0,0041	0,0035	0,00793
При 30 мин	0,00526	0,0042	0,00796
При 60 мин	0,00455	0,0045	0,00836
При 90 мин	0,00500	0,0045	0,00984
При 120 мин	0,00413	0,00614	0,00823
При 150 мин	0,00454	0,00628	0,00576

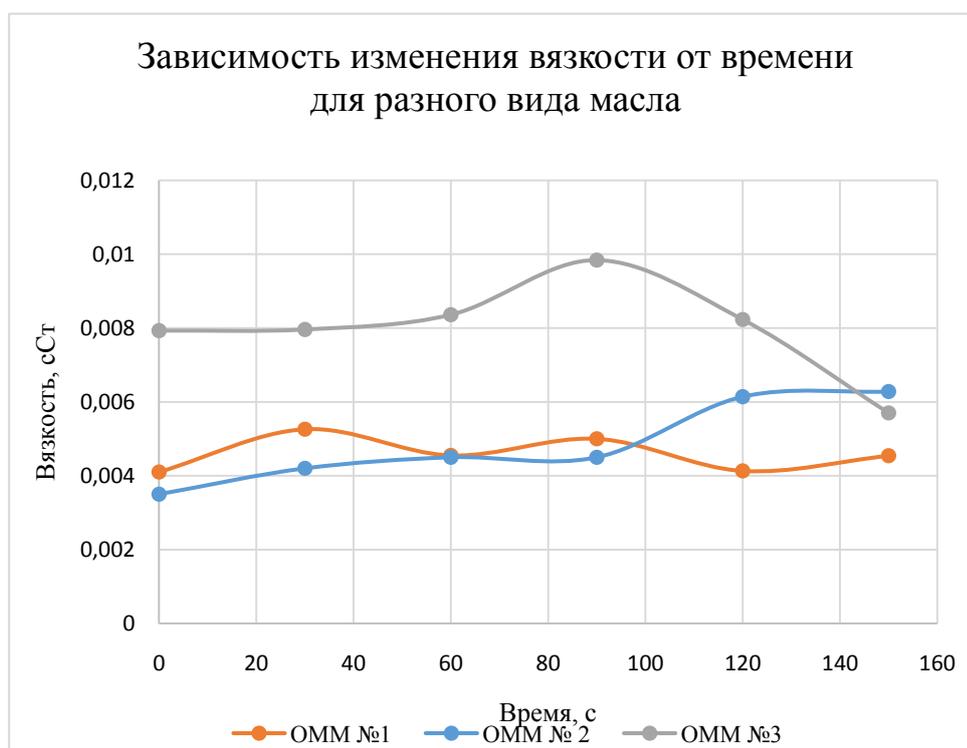


Рисунок 6 - Зависимость изменения вязкости от времени для разного вида масла

На основании приведенных исследований показано, что введение инициаторов радикальной полимеризации в состав отработанных масел способствует связыванию непредельных соединений в олигомерные структуры пленочного типа.

Пробы эксперимента были проанализированы в качестве ингибиторов коррозии в системе углеводород – 0.2 М HCl. Была определена скорость коррозии исходного отработанного масла и отработанных масел после введения инициатора, результаты в таблице 15.

Таблица 15 – Конечное определение скорости коррозии отработанных масел после введения инициатора

Инициатор пинан: отработанное масло=0,25г:100г	Скорость коррозии (w), г/м ² *ч	Йодное число, г/100г йода	Степень защиты, %
ОММ №1	36,8693	4,12	92,63
ОММ №2	32,4586	4,48	93,51
ОММ №3	40,3526	3,98	91,93
Среда HCl, без ингибитора	500,4566		

2.5 Хроматографические исследования

С целью определения вероятного состава был проведен хроматографический анализ проб [55-59]. Хроматографический анализ масел проводился с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа «Agilend 1220 м» со спектрофотометрическим детектором, колонка ZORBAXRх-SIL 4,6*150 мм, 5мкм; элюент: гексан; длина волны детектора 220,230,254 нм; газ-носитель - гелий марки А по ТУ 51-940; детектор - пламенно- ионизационный; Обработка результатов производилась с использованием программного обеспечения «Хроматэк-Аналитик». Результаты приведены на рисунках 7, 8, 9.

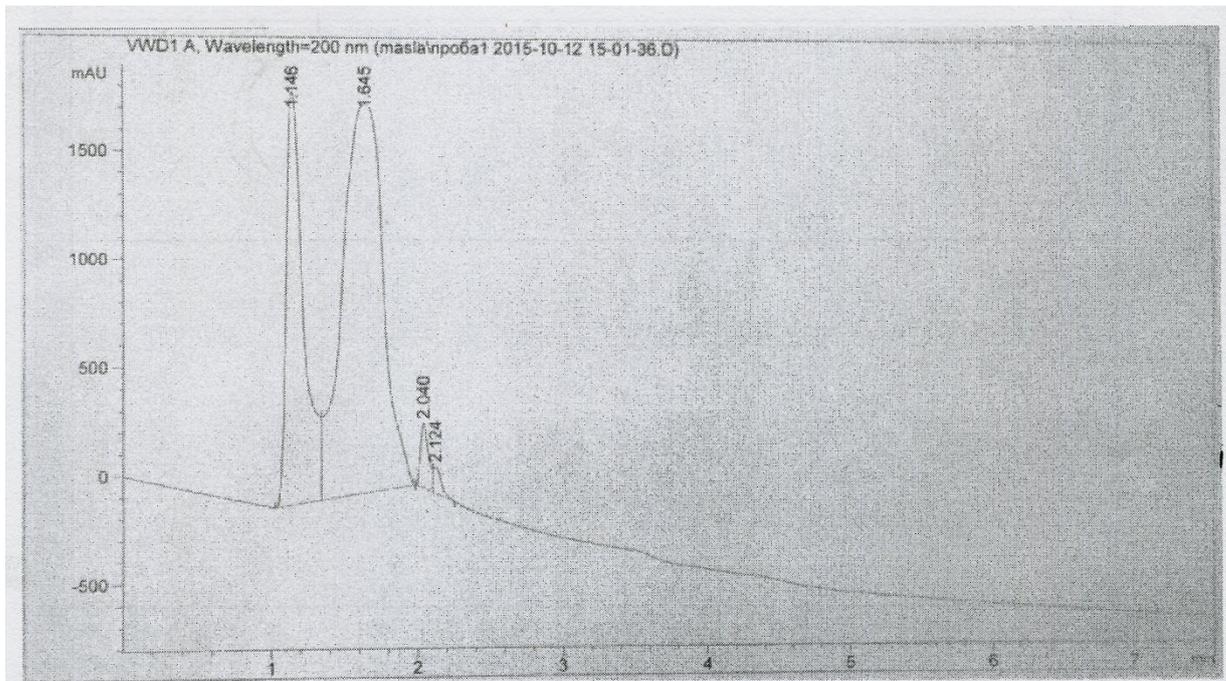


Рисунок 7 – Хроматограмма первой пробы ОММ №1

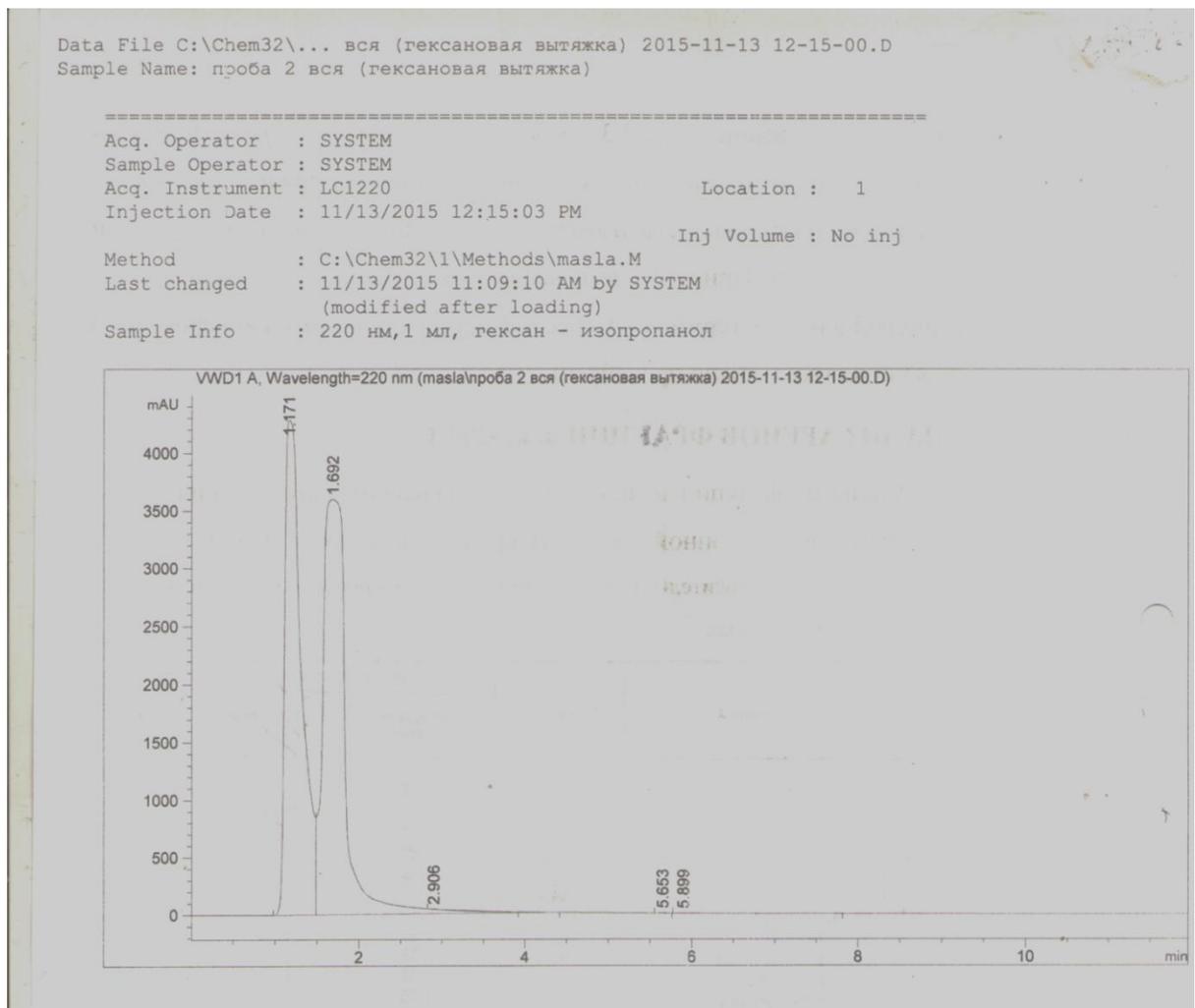


Рисунок 8 – Хроматограмма второй пробы ОММ №2

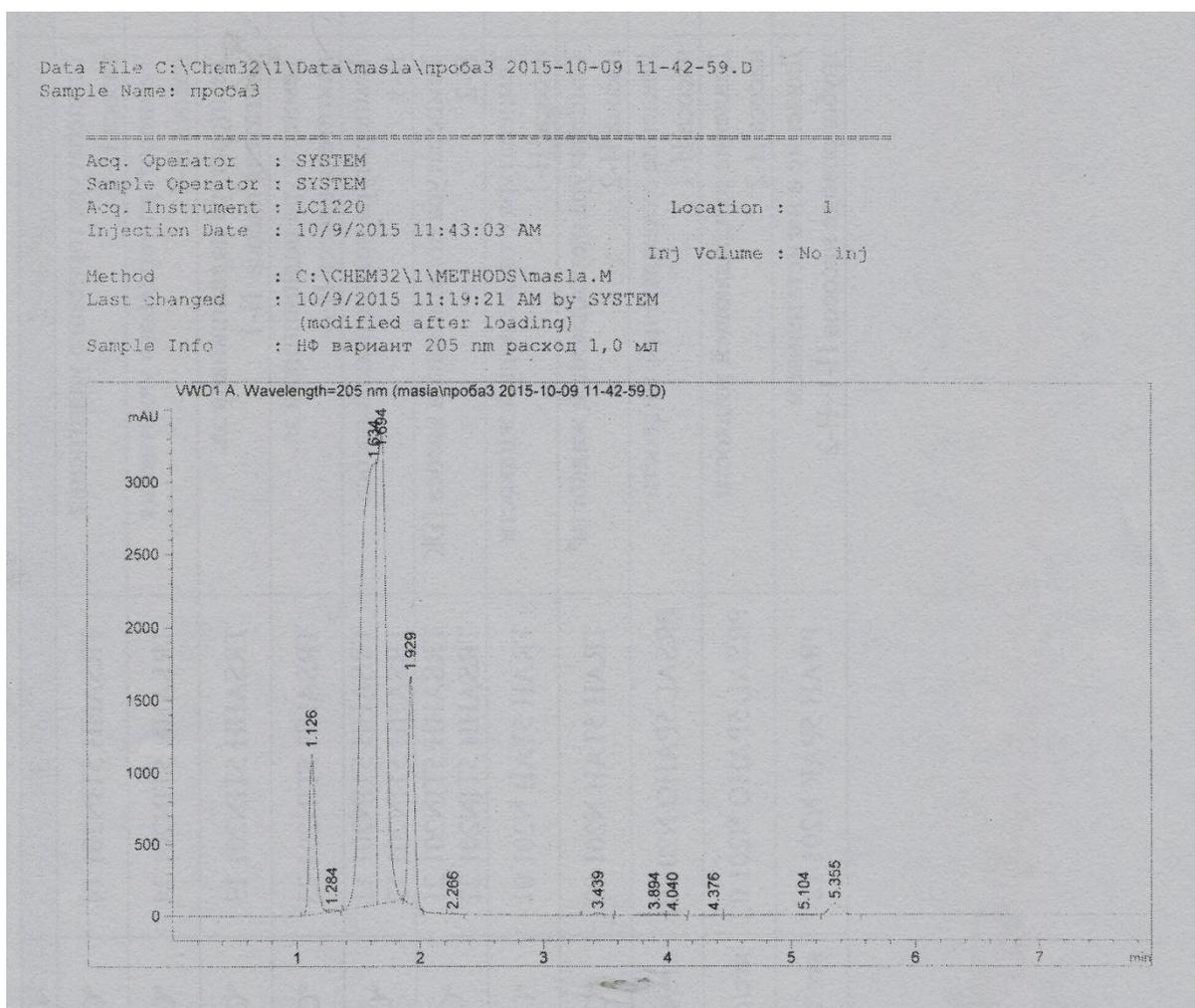


Рисунок 9 – Хроматограмма третьей пробы ОММ № 3

Как следует из приведенных данных, Проба №2 характеризуется большим временем удерживания основных компонентов [60]. Основные компоненты 1 и 3 проб характеризуются меньшим временем удерживания чем у 2 проба, предполагает 2 пробы обладают большей молекулярной массой.

Анализ пробы из водно-ацетонитрильной вытяжки: колонка ZORBAXC-18; 4,6*100 мм, 5 мкм; элюент ацетонитрил-вода (8:2) для анализа водно-ацетонитрильной вытяжки $\lambda=220,254,280$ нм. Пример хроматограммы представлен на рисунке 10.

Хроматографический отчет

Прибор: LC1220

Метод: masla-RF.M

Оператор: SYSTEM

Описание метода: This is a demo comment

Образец: вытяжка ацн, исх

Дата: 11/9/2015 12:29:47 PM

Позиция: 1

Объем: -1.000

Файл: вытяжка ацн, исх 2015-11-09 12-29-44.D

Комментарий: 210 нм, 0,15 мл

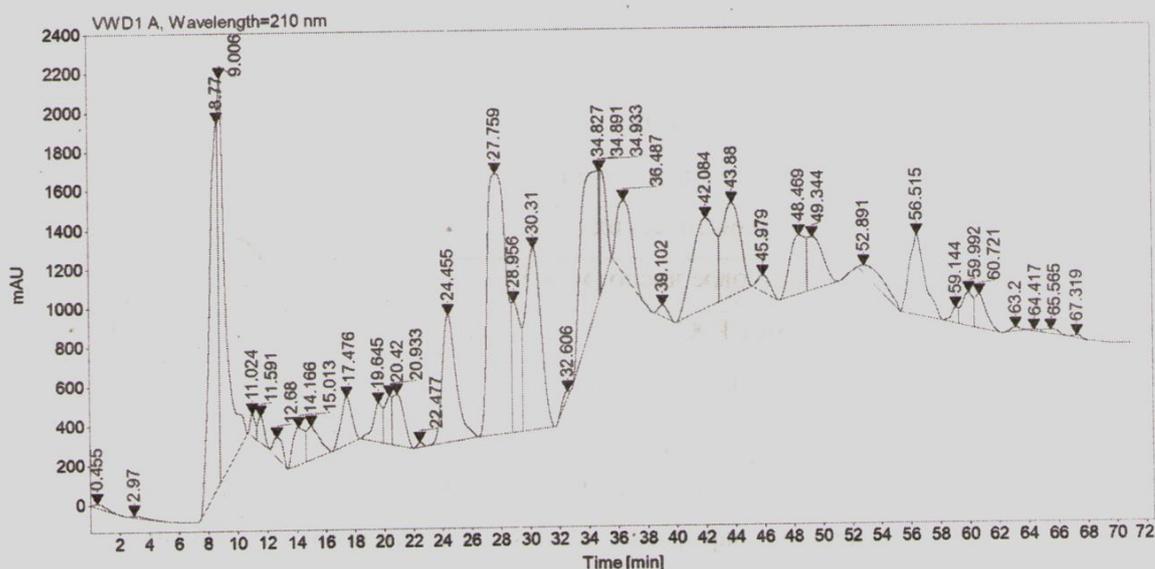


Рисунок 10 – Хроматограмма первой пробы из водно-ацетонитрильной
ВЫТЯЖКИ

Хроматографический отчет

Прибор: LC1220

Метод: masla-RF.M

Оператор: SYSTEM

Описание метода: This is a demo comment

Образец: вытяжка ацн, проба 2

Дата: 11/9/2015 1:50:53 PM

Позиция: 1

Объем: -1.000

Файл: вытяжка ацн, проба 2 2015-11-09 13-50-51.D

Комментарий: 210 нм, 0,15 мл

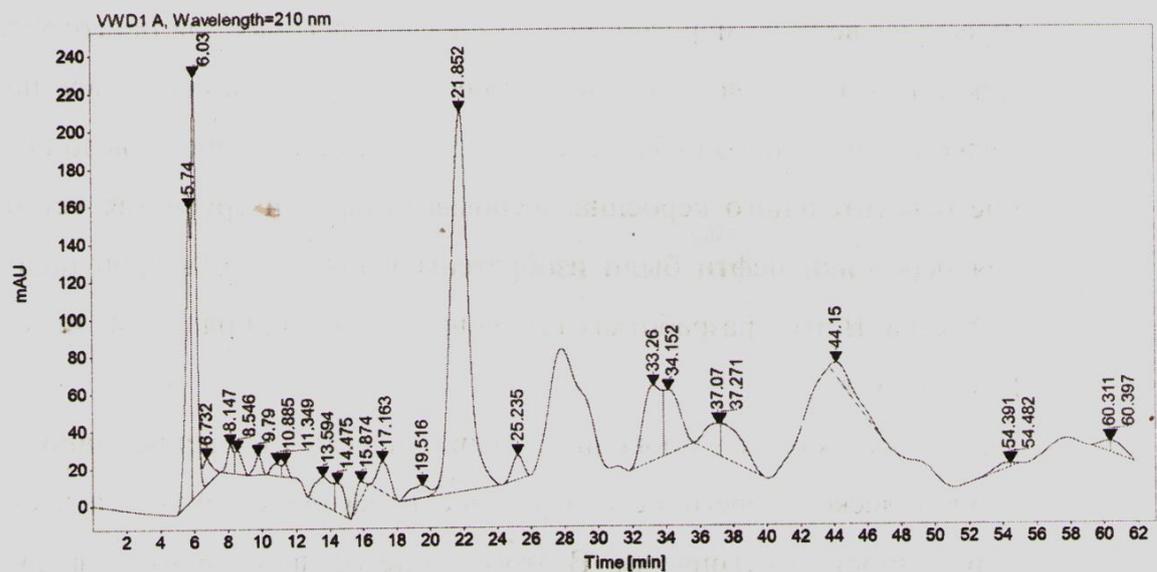
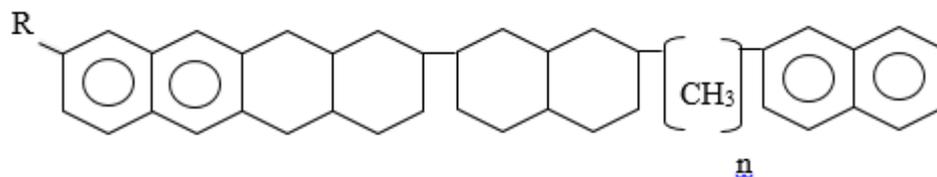


Рисунок 11 - Хроматограмма второй пробы из водно-ацетонитрильной
ВЫТЯЖКИ

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отработанные масла представляют сложную смесь углеводородов. Гипотетическая структура может быть представлена следующей формулой [3]. Исследования структуры продолжаются.



В результате эксплуатации в достаточно жестких условиях в моторных маслах происходят процессы, связанные с деструкцией и окислением углеводородов и коррозией металла двигателя. Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что в зависимости от типа металла двигателя в отработанные масла попадают различные металлы. Наличие переходных металлов в отработанном масле катализирует процессы окисления и деструкции моторных масел, при этом наибольшей активностью обладают Fe, Ni, Cu, Pb. Наличие разных металлов в пробах отработанного масла, имеющих одинаковый мото-пробег обуславливает и различные физико-химические свойства этих проб тем самым по полученным данным было выявлено, что пробы 1 и 2 менее вязкие и по плотности меньше, чем пробы 3,4.

Анализ отработанных масел, выполненных методом жидкостной хроматографии, показал, что в пробах 1 и 3 содержится большое количество низкомолекулярных компонентов, в то время как в пробе №2 преимущественно присутствуют более высокомолекулярные соединения.

Таким образом, исходные пробы отработанного масла содержат смесь углеводородов достаточно широко различающихся по строению и молекулярной массе.

Для последующих экспериментов была выбрана проба №2, содержащая наибольшее количество высокомолекулярных соединений и показавшая наилучшие ингибирующие свойства в предварительных экспериментах.

Методом йодометрии было установлено присутствие непредельных соединений, способных вступать в реакции олигомеризации по радикальному механизму. Известно, что образующиеся олигомерные соединения пленочного типа обладают ингибирующими способностями.

В качестве инициатора олигомеризации был выбран пинан, применяемый в сополимеризации бутадиена и (альфаметил)стирола.

Наилучшие результаты были получены при $t = 20^{\circ}\text{C}$ и концентрации гидроперекиси пинана 0,25 г на 100 г ОММ.

С учетом оптимальной температуры и дозировки инициатора была проведена модификация всех трех образцов ОММ.

В присутствии модифицированных образцов масел трех проб была изучена скорость коррозии и наилучшим показателем защиты металлической пластины является отработанное моторное масло второй пробы.

Полученные результаты были сравнены с не модифицированным ОММ. Наилучшие результаты получены для пробы №2.

Анализ исходной пробы и пробы 2 отработанных масел, выполненных методом жидкостной хроматографии с предварительной экстракцией водным раствором ацетонитрила, выявил содержание большого числа компонентов с одинаковым для этих проб временем удерживания.

Это позволило предположить, что данные компоненты являются исходными присадками, не претерпевшие изменения за 400 часов мотопробега.

Таким образом, ингибирующее действие отработанных масел является результатом синергетического эффекта действия остаточных ингибирующих присадок и образовавшихся пленочных олигомерных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали:

1. физические характеристики отработанных моторных масел зависят от типа двигателей и условий их эксплуатации;
2. присутствие тяжелых металлов в отработанных моторных маслах в пределах от 2.1 до 15890.0 мкг/л зависит от условия эксплуатации и от типа двигателя;
3. наличие в составе отработанных масел непредельных соединений в интервале от 4.0 до 5.0, способных вступать в реакцию олигомеризации;
4. возможность модификации отработанного масла с инициатором гидроперекисью пинана с последующим использованием их в качестве ингибиторов коррозии;
5. достигнуты удовлетворительные показатели по скорости ингибирования коррозии, полученной на основе модифицированных отработанных масел;
6. степень защиты модифицированного отработанного масла 91-93%, что говорит о высокой эффективности ингибитора коррозии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов.- М.: Гостоптех-издат, 1962.- 889 с.
2. Чертков Я. Б. Моторные топлива. – Новосибирск Наука, 1987.
3. Магарил Е. Р., Магарил Р. З. Моторные топлива: учебное пособие. – М: КДУ, 2008. – 160 с.
4. Прохоренков В. Д., Князева Л. Г., Вигдорович В. И., Болдырев А. В. Оценка воздействия на окружающую среду процессов хранения и противокоррозионной защиты сельскохозяйственной техники. // Практика противокоррозионной защиты. - 2001. - № 1(19). - С. 23 - 29.
5. Данилов В. Ф., Ахсанов М. М., Тимербаев Р. М. Топлива. Состав, применение, эксплуатационные свойства: учебное пособие. – Елабуга: Изд-во филиала К(П)ФУ в г. Елабуга, 2013. – 144 с
6. Данилов А. М., Энглин Б. А., Селягина А. А. Оптимизация качества нефтяных топлив присадками и добавками: Москва,1988. – 54 с.
7. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985 – 312с.
8. Благовидов И. Ф. Нефтяные масла и присадки к ним. – М: Химия, 1970. – 422 с.
9. Фкус И. Г., Спиркин В. Г., Шабалина Т. Н. Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле: учебное пособие. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. Губкина, 2004. – 280 с.
10. Цветкова И. В., Лихоманенко В.А.// Экология и промышленность России. – 2014. – 2014. –№1. – С.27.
11. Ланин С. Н. Оценка экологической опасности нефтепродуктов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на примере минеральных вакуумных масел. // Технологии техносферной безопасности. – 2001. - №3. – С.8-9.

12. ГОСТ 9.308-85 ЕСЗКС. Методы ускоренных коррозионных испытаний.
13. Наметкин С. С. Химия нефти: Москва, 1939. – 783 с.
14. Хафизов А. Р. Утилизация отработанных масел: Уфа, 1996. – 260 с.
15. Способ утилизации отработанного моторного масла. Патент РФ № 2079549, МПК: С10М175102, опубл. 20.05.1997.
16. ГОСТ Р 54511-2011. Классификация химической продукции, опасность которой обусловлена физико-химическими свойствами. Метод определения коррозионных свойств химической продукции.
17. Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 10. С. 25.
18. Шашкин П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел. - Москва: Химия, 1970. – 303 с.
19. Способ регенерации отработанного смазочного масла. Патент РФ № 2076898, МПК: С10М175/02, опубл. 10.04.1997.
20. Способ утилизации отработанного моторного масла и установка для его реализации. Патент РФ №: 2333933, МПК: С10G31/10, В01D21/26, опубл. 22.02.2012.
21. Способ регенерации отработанных масел. Патент РФ №: 2106398, МПК: С10М175/02, опубл. 10.03.1998.
22. Ивановский В. Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромышленного оборудования. // Инженерная практика. 2010. № 6. С. 4 – 14.
23. Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И., Поздняков А. П. Ингибиторы коррозии металлов. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. 190 с.
24. Алцыбаева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов: Ленинград: Химия, 1968. – 264 с.
25. Габитов А. И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией. – Уфа: Государственное изд-во научно-технической литературы «Реактив», 1998. – 124 с.

26. Неверов А. С., Родченко Д. А., Цырлин М. И. Коррозия и защита материалов: учебное пособие. – Минск: Высшая школа, 2007. – 222 с.
27. Вигдорович В. И., Таныгина Е. Д., Таныгин А. Ю. Природа ингибирования коррозии стали в высокоминерализованных водных средах нерастворимыми органическими соединениями. // Коррозия: материалы, защита. - 2009. - №4. - С. 27-31.
28. Lin Z., Cai J. J., Soriven L.E., Davis H.T. Spherical-to-wormlike micelle transition in CTAB solutions. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 5984 - 5993.
29. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. Часть 2: Методические указания к лабораторным работам / Л. В. Милютина, В. Р. Ведрученко, П. Н. Блинов и др. — Омск: Омский гос. ун-т путей сообщения, 2002. — 43 с.
30. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. - Уфа: Государственное издательство научно – технической литературы «Реактив», – 1997. – Т.1. – 296 с.
31. Медведева М.Л.- Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. М.: Нефть и газ, 2005.
32. Шехтер Ю. Н., Лукашевич И. П., Школьников В. М. – Защита металлов, 1975, т.1, №15, - 615 с.
33. Гуреев А. А., Шехтер Ю.Н., Сабыржанов А. – Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, 1977, - 8 с.
34. Ягунова Л. К., Панус В. Р. Коррозия металлов и защита от коррозии с помощью органических соединений. Охрана окружающей среды: сборник научных трудов. – Калининград: Изд-во КГУ, 2002. – 74 с.
35. Князева Л. Г., Шель Н.В., Прохоренков В.Д., Остриков В.В. Утилизация отработанных масел путем получения из них высокоэффективных консервационных материалов. // Вестник ТГУ. – 2013. - т.18, вып.5. – С.2303.

36. Тимонин В. А. Экологические аспекты коррозионной проблемы. // Коррозия: материалы, защита. - 2004. - № 1. - С. 1 - 7.
37. Кузнецов А. В., Кульчев М. А. Практикум по топливу и смазочным материалам. - М.: Агропромиздат, 1987. – 224 с.
38. Энглин Б. А. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив. – М.: Химия, 1990. – 192 с.
39. Беляев С.В. Моторные масла и смазка двигателей: Учебное пособие/С. В. Беляев; Петрозаводск. Гос. ун-т Петрозаводск, 1993. 70 с.
40. Поконова Ю. В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. - В кн.: Исслед. в области химии и технол.продуктовперераб. горюч. ископаемых.- Л.: Изд.ЛТИим.Ленсовета, 1979, е.19-41.
41. Балтенас Р., Сафонов А. С., Ушаков А. И., Шергалис В. Научно-техническое издание. – М.: Альфа-Лаб, 2000. – 272 с.
42. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче. – Уфа: ООО Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302с.
43. Потоловский Л.А. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов: сборник научных трудов. - Москва: Гостоптехиздат, - 1955. - 322 с.
44. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
45. Милютин Л.В., Ведрученко В. Р., Блинов П. Н. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. Часть 2: Методические указания к лабораторным работам. — Омск: Омский гос. ун-т путей сообщения, 2002. — 43 с.
46. Моторное масло. Патент РФ №2485173, МПК: С10М169/00, С10N40/25 опубл. 20.06.2013.
47. Пластичная смазка Патент №: 2493242, МПК: С10М101/02, опубл. 20.09.2013.
48. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

49. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. – М.: Химия, 1963.-543с.
Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. – М.: Химия, 1965. -677с.
50. Химия и физика высокомолекулярных соединений : практикум для студентов очной и заочной форм обучения специальностей 240401 «Химическая технология органических веществ» и 020101 «Химия» / сост. Ю. Н. Орлов. – Тольятти: ТГУ, 2009. – 66 с.
51. ГОСТ 2070-82 Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов.
52. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. - М.: Химия, 1965. - 506 с.
53. Ингибитор коррозии. Патент РФ №: 2430997, МПК: C23F11/167, опубл. 10.10.2011.
54. Кекконен Ф. Ф. Химический контроль на магистральных газопроводах и компрессорных станциях: производственно-практическое издание. - Ленинград: Недра, 1972. - 208 с.
55. Lanin S.N., Nikitin Yu.S., Ryatygin A.A., Staroveros S.M. // Chromatographia, V. 27, 1989. -P. 147.
56. Способ определения суммарного содержания углеводородов в анализируемой смеси. Патент РФ №: 2229122, МПК: G01N030/02, опубл. 20.05.2014.
57. Способ группового анализа нефтепродуктов. Патент РФ № 2045028, МПК: G01N5/04, G01N30/00, опубл. 27.09.1995.
58. Долгова Л. А., Жаткин С. А., Салмин В. В. Анализ параметров моторного масла и технических устройств, позволяющих контролировать процессы старения моторных масел // Молодой ученый. — 2015. — №9. — С. 198-202.
59. ГОСТ 21046-86. Нефтепродукты отработанные.
60. Kenneth E. Boulding Waste Management Practices: Municipal, Hazardous, and Industrial/ Management of Used Oil, 2005.