

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи**

**УДК: 541.128:66.01**

**КЕНЖАЕВ НУРИДДИН АШУРАЛИЕВИЧ  
ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЯДА  
ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ФЕРГАНСКОМ  
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ**

**5A321302 – Химическая технология переработки нефти и газа**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени магистра**

**Научный руководитель:  
к.ф.д., проф. Т. А. Азизов**

**Ташкент-2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I</b>	Анализ патентно-лицензионной литературы по теме диссертации. Современные требования к качеству отработанных масел.....	<b>6</b>
<b>1</b>	Отработка масел в двигателях внутреннего сгорания.....	<b>6</b>
<b>2</b>	Современные требования к качеству отработанных масел для решение проблем переработки отработанных масел.....	<b>17</b>
	<b>Выводы по I главе</b> .....	<b>26</b>
<b>ГЛАВА II</b>	Пути определения состава бензинов. Физико - химические характеристики исследуемых образцов отработанных масел.....	<b>27</b>
<b>1</b>	Определение возможных путей использования отработанных масел.....	<b>27</b>
<b>2</b>	Об использовании отработанных масел в производстве смазочных материалов в качестве дисперсионной среды.....	<b>37</b>
	<b>Выводы по II главе</b> .....	<b>47</b>
<b>ГЛАВА III</b>	Обсуждение данных полученных экспериментальной части.....	<b>48</b>
<b>1</b>	Исследование состава прямогонного бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода методом газохромато-масс спектрофотометрии.....	<b>48</b>
<b>2</b>	Изучение мониторинга прямогонного бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода.....	<b>51</b>
<b>3</b>	Изучение некоторых ароматических углеводородов в составе бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода с квантохимическим методом.....	<b>53</b>
	<b>Выводы по III главе</b> .....	<b>64</b>
	<b>Заключение</b> .....	<b>65</b>
	<b>Список Использованной литературы</b> .....	<b>66</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы:** В условиях мирового финансово-экономического кризиса [1] важнейшим и приоритетным направлением является углубления экономических реформ в Узбекистане и внедрение инновационных технологий. Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов обращает наше внимание на необходимость внедрения новых прогрессивных технологий извлечения нефти, газа и газового конденсата, их транспортировки и переработки, обеспечивающих значительное снижение потерь и увеличение объемов использования на собственные технологические нужды, повышения качества переработки, регенерации ранее использованных нефтепродуктов, а именно отработанных масел (ОМ) (докл.х И.А.Каримова в кабинете Министров Республики Узбекистан 10.02.2006 года) в этой связи рациональное использование нефтяных горючесмазочных материалов (ГСМ), улучшение качества и расширение их ассортимента являются основными задачами совет с нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. В этой связи отработанные масла являются ценным сырьем для производства смазочных материалов. Известно что из 100т нефтяного сырья можно получить около 10 т свежих масел и смазок, а из 100 т отработанных масел удастся получить 60-80 т регенерированных продуктов, не уступающих по качеству свежим маслам.

Кроме прямого сбережения, имея, невысокую степень биоразлагаемости (10-30%) и накапливаясь в окружающей среде, повторное использование отработанных масел имеет также важное значение с точки зрения охраны природы. Их токсичные компоненты, например поли и хлорированные бифенилы (ПХБ), попадая в пищевые продукты и откладываясь в жировых тканях человека вызывают раковые заболевания и расстройства иммунной системы. Несоблюдения правил сбора отработанных масел приносит большой экологический вред из-за загрязнения почвы, водных источников и грунтовых вод. В связи с\*- выше изложенным регенерация и

повторное использование отработанных масел по прямому или косвенному назначению являются не только ресурсосберегающей, но и природоохранной задачей.

Экологобезопасное использование отработанных масел предполагает их переработку с получением товарных импортозамещающих продуктов различного назначения. Проведенный анализ современного состояния проблемы использования ОМ свидетельствует о его фактической нерешенности как в теории так и на практике. Большую часть отработанного масла утилизируют путем сжигания. Повторное использование отработанных масел по прямому назначению после очистки или вторичной переработки (регенерации) требует квалифицированного подбора соответствующих пакетов присадок.

**Объект и предмет исследования:** Объектом настоящей работы являются нефтяные продукты её переработки в бензин и масла. Предметом исследования являются газ-хромамасс спектры метрирования, кванта химический методы исследования.

**Цель работы:** Целью настоящей работы являются «физико-химические методы исследования ряда продуктов Аи-91» и включает следующие задачи:

- анализ литературного материала по теме диссертации
- проведения эксперимента для установления состава бензина Аи-91 ФНПЗ.
- проведения кванто-химического исследования молекул 1,3-диметилбензол (1), 1,2-диметилбензол (2), 1-этил,4-метилбензол (3), 1,3,5-триметилбензол.

**Основные задачи и гипотезы:** Результаты исследования прямогонного бензина Аи-91 с ФНПЗ, обнаружено 41-компонента, из них 29-идентифицированное компонентов. Анализированный содержания алифатических, ароматических, циклических, насыщенных углеводородов и кислород содержащих компонентов. Путём проведения квантово-химического анализа молекул 1,3-диметилбензол (1), 1,2-диметилбензол

(2), 1-этил,4-метилбензол (3), 1,3,5-триметилбензол, определяемые энергетические, геометрические параметры.

**Методы, использованные в диссертации:** Расчетные длины связи, заряды на атомах, энергии верхних и нижних молекулярных орбиталей. Оценка реакционной способности молекул к нуклеофильными агентами.

**Научная новизна:** Впервые получены новые данные состава бензина Аи-91. Получены новые кванто-химические данные молекул 1,3-диметилбензол (1), 1,2-диметилбензол (2), 1-этил,4-метилбензол (3), 1,3,5-триметилбензол.

**Практическая значимость:** Практическая значимость это совокупность экспериментальных результатов и использования их в качестве справочных данных.

**Структура и объем диссертации:** Работа состоит из Введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных данных, выводов и списка литературы.

# **ГЛАВА I. АНАЛИЗ ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ. СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ.**

## **1. Обработка масел в двигателях внутреннего сгорания**

В настоящее время, в условиях усиления конкуренции на мировом рынке, связанное все более возрастающим дефицитом нефтепродуктов, усиливается роль их экономического использования, создания безотходных эффективных технологий направленные на повышение работоспособности, увеличении периодичности смены смазочных материалов за счет улучшения их функциональных характеристик (антиокислительные, противоизносные и антифрикционные свойства). При этом особую роль могут сыграть использование отработанных масел в смазочных композициях. Авторами работы [2] предложена смазочная композиция, получаемая на основе глубокоочищенного отработавшего моторного масла с добавлением загустителя и специального полупакета присадок. Полученные ими результаты свидетельствуют, что уровень эксплуатационных свойств смазочной композиции с использованием отработавшего масла выше чем при использовании базового, Это, очевидно связано с наличием в отработанных моторных маслах остаточных присадок. Снижение концентрации присадки, а также изменения в составе компонентов присадки из-за взаимодействия их с продуктами окисления отработанного масла (промежуточными или конечными, в том числе продуктами окислительной конденсации) или в результате термоокислительной деструкции компонентов присадки, обозначают термином расхода или срабатывае-мости присадки.

Вновь образуемые соединения могут проявлять себя как эффективные присадки. Дело в том, что старение масла в двигателе внутреннего сгорания может происходить не только в результате реакции взаимодействия с молекулярным кислородом и загрязнения его механическими примесями и продуктами износа деталей, но и в результате

реакций с образующимся при сгорании топлива окислами серы и азота. Это окислы сами или в виде соответствующих кислот могут образовывать неорганические сульфаты, нитраты, эфиры серной кислоты, сульфокислоты, органические азотсодержащие соединения и др., которые дополнительно могут сыграть положительную роль присадок к смазочным материалам [3].

Одним из наиболее реальных источников сохранения масляных ресурсов является регенерация (восстановление качества) отработанных масел. Регенерация отработанных масел осуществляется после слива его из оборудования через определенные установленные инструкциями сроки или непосредственно в циркуляционных масляных системах двигателей и механизмов. В результате регенерации не только увеличивается срок службы масла и соответственно сокращается его расход, но и увеличивается межремонтный период работ машин. Непрерывная очистка масел непосредственно в различных механизмах с циркуляционной системой смазки при помощи специальных маслоочистительных устройств (фильтры грубой и тонкой очистки, реактивные центрифуги) является наиболее рациональной, прогрессивной и относительно легко осуществимой формой регенерации, дающей максимально возможный технико-экономический эффект. Так, внедрение фильтров тонкой очистки на автотранспорте позволило снизить нормы расхода свежих масел до 5%, от расхода горючего для автомобилей, не прошедших капитального ремонта. При правильной организации и дальнейшем развитии сбора и регенерации отработанных нефтяных масел в народном хозяйстве это количество может быть доведено до 18-20 % следовательно, до 20 % общей-потребности в масле может быть покрыто за счет повторного использования регенерированных масел. Это даст нашей Республике экономию в сотни миллионов ПТПС и сохранит значительное количество ценнейшего нефтяного сырья. Кроме фильтров тонкой очистки для регенерации отработанных масел применяются разнообразные

технологические операции, основанные на физических, физико-химических и химических процессах, цель регенерации заключается в обработке масла с целью удаления из него продуктов старения и загрязнений. В процессе окислительного старения масла в агрегате происходят необратимые изменения в составе компонентов и самого масла [4]. Снижение концентрации присадки, а также изменения в составе компонентов присадки из-за взаимодействия их с продуктами окисления масла (промежуточными или конечными, в том числе продуктами окислительной конденсации) или в результате термоокислительной деструкции компонентов присадки, обозначают обычно термином расхода или срабатываемости присадки. При этом нельзя считать, что снижение концентрации присадки (функциональной группы) будет прямо пропорционально уменьшению эффективности действия. Во-первых, эффективность присадки в исходном масле не пропорциональна ее концентрации, во-вторых, вновь образуемые соединения могут проявить себя как эффективные присадки или антагонисты, мешающие их действию компоненты.

Старение масла в двигателе внутреннего сгорания может происходить не только в результате реакции взаимодействия с молекулярным кислородом, и загрязнения его механическими примесями и продуктами износа деталей, но и в результате реакций с образующимися при сгорании топлива окислами серы и азота. Эти окислы сами или в виде соответствующих кислот могут образовывать неорганические сульфаты; нитраты, эфиры серной кислоты, сульфоокислоты, органические азотосодержащие соединения и др. [4].

ПО ИК-спектрам проработавшего в дизеле масла установлена срабатываемость алкилсалициловой присадки и частично сульфонатной и дитиофосфатной, а также обнаружено образование продуктов окисления масла, солей карбоновых кислот, сульфата бария, неорганических нитратов и возможно, органических нитратов.

Определение влияния качества топлива и масла на работу устройств по очистке выхлопных газов автомобильных дизелей проведено в работах [5,6], в которых представляют интерес выводы авторов о том, что каждое новое ужесточение требований к составу выхлопных газов автомобильных двигателей (например, переход требований от Евро 11 к Евро 111, Евро 1У и т.д.) приводит к необходимости введения новых более жестких норм качества моторного масла. Это требует дополнительных требований при их регенерации после использования.

При решении вопросов регенерации и использования отработанных масел следует учитывать, что товарные масла представляют собой сложную коллоидную систему, 90 % которой составляют смеси масляных компонентов установленной вязкости, а 10%- присадки улучшающие антиокислительные, моющие-диспергирующие, вязкость-температурные и другие свойства смазочной композиции [7] и от того как мы используем эти остаточные свойства присадок и будет зависеть эффективность работы, при повторном использовании отработанных масел.

Отработанные моторные масла (ОММ) представляют собой сложные многокомпонентные системы, образующиеся в процессе эксплуатации в двигателе. ОММ содержат основу смазочного материала и присадки, продукты разложения базовых компонентов и срабатываемости присадок, а также посторонние примеси. Состав ОММ определяет, во-первых, степень воздействия их на окружающую среду и человека и, во-вторых, способы их утилизации [8].

Старение моторного масла происходит за счет загрязнения его атмосферной пылью, продуктами износа, газообразными, жидкими и твердыми частицами, образующимися в процессе сгорания топлива, а также за счет загрязнения веществами, образующимися в результате химических и физико-химических изменений углеводородов базового масла и компонентов присадок, вводимых в эти масла. В состав продуктов окисления топлива, проникающих вместе с газами через поршневые

кольца в картер двигателя и загрязняющих масло, входят: окислы азота, соединения, содержащие серу, карбонильные и карбоксильные соединения, сажа и соединения свинца. В карбюраторных двигателях количество содержащих серу соединений, поступающих в масло, ввиду незначительного содержания серы в бензинах невелико. В результате неполного сгорания топлива в двигателе образуются карбоксильные и карбонильные соединения (альдегиды, кетоны, органические кислоты и т.д.). Кроме того, при этом образуются перекиси, окись углерода, углекислый газ и т.п.

Процесс загрязнения моторного масла продуктами сгорания топлива в дизельных двигателях отличается от этого процесса в карбюраторных в основном за счет значительно большего загрязнения масла соединениями, содержащими серу, и сажой. При сгорании соединений, содержащих серу, образуются сернистый и серный ангидрид. Сернистый ангидрид легко переходит в серный ангидрид, из которого при контакте с водяными парами образуется серная кислота, оказывающая большое влияние на механизм старения масла. Однако наиболее существенное влияние на загрязнение масла в дизельных двигателях оказывает сажа. Она присутствует во всех видах отложений, образующихся в двигателях этого типа. В зависимости от конструктивных особенностей двигателей и режима их работы значительная часть продуктов загрязнения может образовываться также в результате окисления углеводородов самого масла. При этом конечными продуктами окисления могут являться как нейтральные (карбены, карбоиды), так и кислые (асфальтогеновые кислоты) продукты. Асфальтосмолистые продукты, органические кислоты и соли органических кислот поверхностно-активны. Оксикислоты и асфальтогеновые кислоты, обладая большой липкостью, являются связующей средой для находящихся в масле асфальтовых, углеродистых и других частиц загрязнения и способствуют закоксовыванию

поршневых колец. К продуктам загрязнения, поступающих в масло извне, кроме продуктов сгорания топлива относятся:

- продукты, проникающие в картер из камеры сгорания, через систему вентиляции и неплотности картера (жидкое топливо, вода, почвенная пыль и др.);
- металлические продукты износа деталей;
- технологические загрязнения (литейная земля, шлак, металлическая стружка), оставшиеся в двигателе после его сборки, а также продукты, вносимые в масло при его хранении и заправке двигателя (почвенная пыль, продукты износа перекачивающих средств, коррозии трубопроводов и резервуаров, разрушения неметаллических материалов).

При работе двигателей содержание в масле загрязняющих примесей вначале интенсивно растет, а затем стабилизируется. Это объясняется добавлением свежего масла взамен отработанного и улавливанием части загрязняющих примесей фильтрами.

Отработка моторных масел в двигателях внутреннего сгорания определяется окислением углеводородов нефтяных масел.

Нефтяные масла представляют собой смесь углеводородов различного строения и их гетероатомных производных [9,10]. Углеводороды по-разному окисляются, с образованием различных продуктов, что определяется их строением [11]. Ароматические углеводороды, не имеющие в молекулах боковых цепей, весьма стабильны против окисления кислородом воздуха. При окислении ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями образуются фенолы, смолы, продукты уплотнения. Ароматические углеводороды с боковыми парафиновыми и изопарафиновыми цепями или нафтеновыми циклами окисляются более легко с образованием различных продуктов, в том числе смол. С увеличением числа и длины боковых цепей стабильность к окислению ароматических углеводородов падает. По сравнению с ароматическими нафтеновые углеводороды окисляются значительно легче, причем с

увеличением молекулярной массы числа боковых цепей стабильность нафтенов падает. Парафиновые изопарафиновые углеводороды по окисляемости близки к нафтеновым. Основными продуктами окисления парафиновых и нафтеновых углеводородов являются кислоты и оксикислоты. Продуктов уплотнения образуется мало. Окисление смеси углеводородов представляет собой сопряженную автоиницированную реакцию окисления нескольких углеводородов, причем стабильность смеси насыщенных и ароматических углеводородов не аддитивна стабильности составляющих смесь компонентов. Устойчивость масел к окислению в основном определяется количеством и особенно строением содержащихся в них ароматических углеводородов. Установлено, что ароматические углеводороды, имеющие длинные боковые цепи, снижают процесс окисления насыщенных углеводородов, в концентрации более 20%. Ароматические углеводороды с короткими алкильными цепями или без них, даже в малых количествах (1-10%), резко снижают окисляемость насыщенных углеводородов, поэтому содержание ароматических углеводородов в маслах как ингибиторов окисления имеет большое значение. Известно, что величина оптимального содержания зависит от температуры окисления, структуры ароматических углеводородов и концентрации сернистых соединений в маслах.

В нефтяных маслах всегда присутствует определенное количество смолистых веществ, в определенных условиях способных проявлять антиокислительные свойства. Однако было показано, что не все смолистые вещества способны одинаково замедлять окисление масел, эта способность определяется составом и строением смол [11,12]. Помимо смолистых веществ в нефтяных маслах присутствуют и другие природные ингибиторы окисления - соединения типа фенолов и сернистые соединения. Таким образом, стабильность неингибированных масел против окисления определяется не только их углеводородным составом, но и содержанием в них природных ингибиторов и, следовательно, глубиной

очистки [9-11]. Надо отметить, что в жестких условиях окисления нефтяные масла окисляются с образованием лаковых отложений, в состав которых входят нерастворимые в масле высокомолекулярные соединения - смолы, асфальтены: карбены и карбоиды [9,11,13]. Однако, смолы, образующиеся при таких условиях (высокие температуры, тонкий слой), не обладают антиокислительными свойствами [14].

В условиях работы двигателей внутреннего сгорания имеют место аналогичные превращения углеводородов масел по общей схеме основных превращений этих веществ, которые даны в работах Н.И. Черножукова и С.Э. Крейна [5]. Механизму образования лаковых отложений на деталях двигателя посвящено немало работ [9,11,15,16]. Считается, что лаковые отложения представляют собой продукты конденсации гидрооксикислот, образовавшихся в результате многостадийных превращений спиртов, альдегидов, кетонов, кислот и других соединений. Попадая вместе с маслом на горячие детали двигателя (юбки поршня, кольцевые канавки, верхние головки шатунов), смолы и окислители прилипают к ним и подвергаются дальнейшим превращениям с образованием соответствующих конечных продуктов окисления, не растворимых в масле. Эти продукты прочно удерживаются на деталях, образуя лакоподобные покрытия [16,17]. Срабатываемость присадок: большое внимание уделяется в настоящее время срабатыванию присадок при работе масел в двигателях внутреннего сгорания [18-20]. Известно, что по срабатываемости присадок можно судить о долговечности работы двигателя и о ресурсе смазочных материалов [20]. При работе двигателей внутреннего сгорания присадки, содержащиеся в масле, неизбежно расходуются, то есть «срабатываются». При этом чем выше температура деталей цилиндропоршневой группы, чем больше серы топливе и чем больше накапливается в масле конденсата водяных паров, тем быстрее срабатывается присадка.

Под «срабатываемостью» присадок обычно понимают уменьшение их содержания в масле, потерю их эффективности в результате разложения взаимодействия с продуктами сгорания топлива и окисления масла.

Уменьшение содержания моющее - диспергирующих присадок в масле вызвано разными причинами. Среди них непосредственная деструкция присадки образованием нерастворимых в масле продуктов загрязнения, удаление фильтрующими элементами масляных фильтров нерастворимых в масле продуктов загрязнения вместе с адсорбированной на них присадкой, в конечном итоге адсорбция присадки на фильтрующих элементах масляных фильтров. При работе двигателя расход любой присадки происходит по двум основным направлениям. Одна часть, попадая с маслом в камеру сгорания, уносится с отработавшими газами, другая остается в масле и на деталях двигателя в составе продуктов загрязнения, нерастворимых в масле (неактивная присадка). Активная часть в основном остается в циркулирующем масле. Обычно о «срабатываемости» присадок судят именно по изменению ее активной части в масле [21].

Наиболее полные сведения имеются о срабатывании присадок щелочного типа. Кинетика срабатываемости присадок такого типа подчиняется реакции первого порядка. Прогнозировать сроки срабатывания щелочного запаса моторных масел предложено следующим образом [21].

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{u,n} \cong \exp \left[ -\frac{T_{э,м} t}{T_{u,n} T} I_n 2 \right]$$

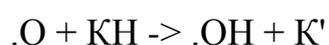
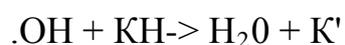
или

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{u,n} \cong 2 - \left[ -\frac{T_{э,м} t}{T_{u,n} T_{э,н}} \right]$$

где  $I$  - Время; где  $C_0, C$  - начальная и текущая концентрация присадки;  $T_{э.м}$  ;  $T_{н.н}$  ;  $T_{и.м}$  - период полураспада присадок в эталонном (э) и исследуемом (и) масле в модельных (м) и натуральных (н) условиях. Влияние различных факторов на окисляемость масел: Температура и катализаторы окисления.

На процесс окисления масел сильно влияет температура, значительно увеличивающая скорость окисления. Если принять температуру в картере двигателя  $100^{\circ}\text{C}$ , то по закону Вант-Гофа скорость окисления в зоне поршневых колец (при  $250^{\circ}\text{C}$ ) должна превышать скорость окисления в картере в 16000 раз. Повышение температуры на  $150^{\circ}\text{C}$  вызывает увеличение скорости окисления в 2000 -5000 раз [11].

В зоне ЦПГ двигателей на процесс окисления масел влияют некоторые активные компоненты продуктов сгорания топливо - воздушной смеси. Так, образующиеся окислы азота могут вступить в реакцию с олефинами  $C_2-C_6$  с образованием нитратов, которые активно способствуют образованию лака. Отмечается также, что они могут быть источниками дополнительных радикалов  $\text{KO}'$  в процессе окисления масел. Гидролиз и термическое разложение образующихся сульфатов при взаимодействии гидроперекисей с сернистым ангидридом, приводит к появлению серной кислоты, которая способствует лакообразованию; радикалы, присутствующие в горячей топливо - воздушной смеси, способны инициировать окисление масел по реакциям:



При активном влиянии компонентов, содержащихся в продуктах сгорания топливо - воздушной смеси на окисляемость масел и лакообразование все же решающим фактором в процессе зарождения цепей окисления углеводородов работающего масла является высокая концентрация молекулярного кислорода [20]. В условиях высокой степени контакта в системе кислород - масло - металл, значительно возрастает роль каталитического действия металлов на окисляемость масел. Большое

внимание уделено каталитическому действию различных металлов на окисляемость масел как в объеме, так и в тонком слое [11,13]. Было показано, что проявление каталитической активности металлов определяется условиями окисления и химическим составом масел.

Давление: Данные о влиянии избыточного давления кислорода или воздуха при окислении масел в тонком слое практически отсутствуют. Было отмечено [22], что повышение давления воздуха интенсифицирует образование лаковых отложений и приводит к некоторому снижению испаряемости масел. Большое внимание было уделено вопросу влияния давления на окисляемость углеводородов топлив и нефтяных масел в объеме. Было показано, что небольшая величина давления воздуха (порядка единиц мегаПаскалей) оказывает влияние лишь на увеличение растворимости кислорода в жидкой фазе, поскольку согласно закону Генри скорость диффузии кислорода при температурах порядка 20-80°C возрастает. Увеличение концентрации кислорода в смеси с углеводородами влияет на режим процесса их окисления. Экспериментальным путем установлено, что с ростом давления скорость окисления растет, достигая некоторого предела, после чего не изменяется [23].

Увеличение скорости окисления углеводородов связывают, как правило, с повышением скорости реакций:



Изменение парциального давления кислорода над маслом, вызывая пропорциональное изменение скорости окисления не влияет заметным образом на направление процесса [11].

Н.М. □ТПсППий с сотрудниками [23] установили, что концентрация кислорода в окисляющихся углеводородах оказывает влияние на характер обрыва цепей окисления.

## **2.Современные требования к качеству отработанных масел для решение проблем переработки отработанных масел**

Среди многочисленных свойств, на которых базируется оценка качества смазочных материалов, важной и самостоятельной группой являются экологические свойства. По мнению К.К. Папок, к экологическим относятся такие свойства, которые проявляются при контакте с человеком и окружающей средой в условиях применения указанных продуктов, а также их хранения и транспортирования [24]. К основополагающим из этих свойств для отработанных моторных масел можно отнести токсичность, канцерогенность и биоразлагаемость [25]. Токсичность: Химические превращения, происходящие в моторном масле в процессе эксплуатации, ведут к накоплению в них экологически опасных продуктов. Токсичность и канцерогенность ОММ обусловлены разложением их компонентов в условиях эксплуатации, а также посторонними загрязнениями. К токсичным загрязнениям относят свинцовые антидетонаторы и продукты неполного сгорания топлива, различные растворители, бактерии и грибки. Токсичные вещества могут возникать при окислении, нитровании и термическом разложении масел, появляться в отработанных продуктах в результате совместного сбора, транспортирования и хранения [26].

Существенную опасность в ОММ представляют органические производные галогенов [29]. По токсическому воздействию они уступают только тяжелым металлам. Наиболее широко распространены соединения хлора, содержание которого в ОММ может составить 3000-6500 мг/л. В отличие от ПА, изначально присутствующих в нефти и ее фракциях, почти все высокотоксичные галогенсодержащие соединения представляют собой продукты исключительно антропогенного происхождения.

Дополнительное загрязнение ОММ техническими растворителями типа хлоридов этилена, хлорсодержащими компонентами СОТС происходит во время их сбора и транспортирования. В отработанных

нефтяных маслах обнаружены разнообразные хлорорганические соединения, создающие опасность для окружающей среды и человека.

Возрастает возможность попадания в ОММ специфических загрязнений, источниками которых являются синтетические масла и альтернативные топлива (метанол, различные газы, некоторые растительные масла). Отработанные масла 8AE 15\M-0 и 15^50 из двигателей, работавших на ^1 смеси метанола с бензином, содержат 25-425 млн" метанола, концентрация которого возрастает по мере увеличения пробега автомобиля. При работе двигателя на чистом метаноле его содержание в маслах может составлять от 227 до 77000 млн"<sup>1</sup> и зависит в большей степени от типа двигателя, чем от длины пробега [26]. Применение газового топлива (природных газов, газов химической водоочистки, переработки бытового и промышленного мусора) способствует попаданию в моторное масло оксидов азота - источников других продуктов окисления и органических нитратов. Существенную экологическую опасность может представлять загрязнение работающих масел продуктами жизнедеятельности бактерий. Эта проблема особенно остра в районах с тропическим климатом. Специфические условия эксплуатации ряда смазочных материалов приводят к попаданию в них радиоактивных загрязнений.

Перечисленные факторы при расширении использования альтернативных топлив могут существенно затруднять использование смазочных масел и отработанных продуктов, снижать эффективность их переработки [8].

Использование отработанных масел возможно лишь в том случае, если они экологически безопасны. Экологически безопасное использование предполагает их переработку с получением товарных продуктов самого различного назначения (масел, пластичных смазок, СОТС, консервационных материалов и др.), с полной утилизацией всех образующихся при этом отходов, очистка сточных вод и выбросов в

атмосферу. Захоронение отходов крайне нежелательно. Для переработки отработанных масел, составляющих значительную часть отработанных смазочных материалов, необходима организация их квалифицированного сбора.

Мировой сбор ОМ составляет -15 млн. т/год (менее 50% производства свежих), причем подавляющее количество ОМ (70-90%) используется в качестве топлива. В России по данным ВНИИ НП на 2002 г. ОМ выработано 500 тыс. тонн, из них ОММ - 427 тыс. тонн [26,30,31]. Одним из основных поставщиков отработанных масел в основном, является автотранспортный парк России - порядка 30 млн. ед., причем старых автомобилей в 2 раза больше, чем новых [32]. Данные по количеству утилизируемых отработанных масел, полученные из различных источников, подчас довольно противоречивы, что связано с трудностями учета, вызванными отсутствием в большинстве стран централизованного сбора [33-35].

### Сбор и вторичная переработка отработанных масел

Таблица 1.1

Страны	Потребление свежих масел, тыс. т/год	Сбор ОМ		На вторичную переработку		
		Тыс. т/год	% от потребления	Тыс. т/год	% от Сбора	% от потребления свежих
Россия и страны СНГ	7727	1 700	22	до 260	до 152	3
Польша	490	1 022	21	до 80	до 86	18
Чехословакия	350	147	42	125	85	36
Болгария	92	35	38	35	100	38

я						
США	10 000	4 000	40	200-250	11	2-4,5
Канада	1400	-	-	210-250	-	15-18
Япония	-	1 000	-	50	5	-
Германия	1 460	до 730	до 50	≥400	до 56	30
Великобритания	800	200	25	35	17,5	4,3
Франция	850	150-250	18-29	до 200	до 80	до 24
Италия	630	160-220	до 35	150	до 68	до 24
Бельгия	200	24	12	4-5	17-21	2-2,5
Нидерланды	500	200	до 40	до 15	до 38	до 3
Дания	80	3,5	4	0,5	14	0,6
Ирландия	60	35	58	10	29	16,6
Всего развивающимися странами	около 40 000	до 15000	до 50	не более 2 000	не более 10	не более 5

Сбор и вторичную переработку отработанных масел осуществляют практически во всех промышленно развитых и в большинстве развивающихся стран. Наиболее целесообразным признан сбор отработанных нефтяных масел отдельно по маркам (раздельный сбор), что обеспечивает более квалифицированную регенерацию и

переработку с получением продуктов высокого качества и с меньшим количеством отходов. Такой подход к проблеме утилизации ОМ существует в США, Германии, Франции и ЮАР [36]. Важно подчеркнуть роль финансирования организации сбора ОСМ государством. В Российской Федерации на данный момент сбор ОМ осуществляют централизованно согласно ГОСТ 21046-86, разделяя отработанные смазочные материалы всего на 3 группы: ММО, МИО и СНО. Отработанные масла относятся к отходам, а не к ценному энергетическому сырью.

Управление отработанными смазочными материалами осуществляется с помощью Закона «Об отходах производства и потребления» (№ 84-ФЗ от 24 июля 1998 года с изменениями от 29 декабря 2000 г. №169-ФЗ) и закона «Об охране окружающей среды» №7-ФЗ от 10 января 2002 г., являющихся законами непрямого действия (рамочными, отсылочными), использование которых на практике невозможно без привлечения соответствующих подзаконных актов. Кроме того, они носят декларативный характер и не соответствуют своему назначению, а экономические меры, заложенные в них, не способствуют развитию и внедрению в практику процессов переработки как твердых отходов, так и отработанных масел.

Очистка отработанных масел: под термином «очистка» (Kеs1аитпп§, гесктапоп) понимают непрерывную или периодическую очистку работающего смазочного материала в действующем оборудовании, осуществляемую с помощью отстойников, фильтров, центрифуг и адсорберов. Такая очистка далеко не всегда приводит к получению продукта, соответствующего по качеству уровню свежего смазочного материала. Подобные меры способствуют продлению- срока службы смазочных материалов [37-40]. Очистка работающих масел без слива из оборудования возможна лишь при наличии циркуляционных систем смазки для ряда моторных и промышленных масел и практически для

всех трансформаторных масел. Отработанные масла могут быть очищены различными способами и подлежат очистке лишь только в том случае, если технология процесса проста и практически безотходна. Основная сложность очистки отработанных моторных масел заключается не только в удалении легких фракций, воды и механических примесей, но и продуктов термической деструкции масел и присадок [41,42].

Способы очистки принято подразделять на три большие группы: физические, физико-химические и химические.

Обработка масел в силовом поле с использованием гравитационных, центробежных, реже электрических, магнитных и вибрационных сил, а также фильтрование, водная промывка, выпаривание и вакуумная дистилляция относятся к физическим методам. Эти методы позволяют удалить из масел твердые частицы загрязнений, микрокапли воды и частично смолистые и коксообразные вещества, а с помощью выпаривания - легкокипящие примеси.

Очистка ОМ в гравитационном поле возможна в случае, если загрязнения имеют достаточные размеры, а их плотность превышает плотность масла. Применяется для очистки отработанных масел поля упругих колебаний, создаваемых вибрационными очистителями, в котором происходит коагуляция твердых частиц, облегчающая в дальнейшем их удаление из масла путем отстаивания или фильтрования [43-46].

В последнее время особый интерес вызывает очистка отработанных масел с помощью фильтрования через пористые перегородки [47-49].

Применяются физико-химические методы (коагуляция, адсорбция, селективное растворение содержащихся в масле загрязнений). Коагуляция, т.е. укрупнение частиц загрязнений, находящихся в масле в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, осуществляется с помощью специальных веществ - коагулянтов, к которым относятся электролиты неорганического и органического происхождения, ПАВ, не

обладающие электролитическими свойствами, коллоидные растворы ПАВ и гидрофильные высокомолекулярные соединения.

Вещества, применяемые для коагуляции, принято подразделять на четыре типа. [50,51]:

неорганические электролиты;

органические электролиты (ионогенные ПАВ с активны органическим катионом или анионом);

неионогенные ПАВ (неэлектролиты);

поверхностно-активные коллоиды и гидрофильные высокомолекулярные соединения.

Практическое применение при регенерации отработанных масел находят только неорганические электролиты - главным образом соединения натрия -кальцинированная сода, тринатрийфосфат, метасиликат натрия [50,52,53].

Комбинированный вариант очистки с помощью коагулянта и электрического поля предложен в работе [54]. Масло, обработанное коагулянтом, в состав которого входят этанол и деэмульгатор, подвергается воздействию электрического поля напряженностью 1-2 кВ/см в течение 1-2 ч.

Из органических электролитов наибольшей эффективностью обладают алкилбензол- и алкилтолуолсульфонаты [50,52]. Неионогенные ПАВ представляют собой органические соединения с полярными молекулами, имеющими гидрофильные и гидрофобные группы. В качестве таких коагулянтов могут выступать соединения типа октадецил-амида оксимасляной кислоты.

Поверхностно-активные коллоиды способствуют коагуляции, понижая поверхностную энергию на границе раздела фаз. Из этой группы известны соединения типа крахмала и его производных, а также производные эфиров целлюлозы, в частности карбоксиметилцеллюлоза. Процессы коагуляции, как правило, проводятся непосредственно на месте

потребления масел. В настоящее время в качестве коагулянтов запатентовано значительное количество самых разнообразных химических соединений, однако, практическое применение находят лишь немногие из них - кальцинированная сода, соли щелочных металлов. Применяются кальцинированная сода [55,56] и соли щелочных металлов [57], смеси аминов и спиртов [58-61] и обработка полимерами [62,63].

Большой интерес представляет способ коагуляции, проводимый непосредственно в циркуляционной системе смазки прокатных станов. (Кгирр Нийетуегке АО, ФРГ). Коагуляция проводится 50% масляным раствором свинцовой или бариевой соли динонилнафталинсульфокислоты [64]. Адсорбционная очистка ОМ заключается в использовании способности веществ, служащих адсорбентами, удерживать загрязняющие масло продукты на наружной поверхности гранул и на внутренней поверхности пронизывающих гранулы капилляров. Применение нашли природные и синтетические сорбенты. Преимуществами первых являются доступность и дешевизна, что и определяет на сегодняшний день наиболее массовое потребление. В основном это природные алюмосиликаты - бентониты. Основные недостатки - низкая адсорбционная способность, требующая дополнительной активации сорбентов, трудность утилизации отработанных сорбентов. Для увеличения адсорбционной активности алюмосиликатных сорбентов используют процессы активации: термический (сушка) и кислотный (как правило, серная, соляная, фосфорная кислоты) [65]. Продолжаются работы по совершенствованию адсорбционной очистки путем комбинирования ее, в частности, с вакуумной перегонкой. В этой связи необходимо отметить работы кафедры химии и технологии смазочных материалов и химмотологии [66-70]. Селективная очистка ОМ основана на избирательном растворении отдельных веществ, загрязняющих масло: кислородных, сернистых, азотистых, полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями. В Германии широкое применение нашла технология, основанная

на селективной очистке с контактной доочисткой, позволяющая очистить подготовленное сырье от полициклических углеводородов и эфиров, удалить непредельные углеводороды и улучшить цвет масла [71]. Химические методы очистки основаны на взаимодействии веществ, загрязняющих ОМ, и вводимых в эти масла реагентов. При этом в результате химической реакции образуются соединения, легко удаляемые из масла. К химическим методам относятся кислотная, щелочная, окисление кислородом и гидрогенизация, а также осушка и очистка от загрязнений с помощью оксидов, карбидов, гидрированных металлов.

Кислотная очистка масла концентрированной серной кислотой позволяет удалить из масла асфальто-смолистые соединения и другие продукты старения (карбоновые и оксикислоты, фенолы) одновременно с химическими реакциями между серной кислотой и продуктами окисления масел происходит растворение в ней некоторых загрязняющих масло веществ. Щелочная очистка применяется после кислотной для нейтрализации оставшихся в масле веществ кислотного характера (сульфосоединений, нафтеновых кислот, остатков серной кислоты), а также в качестве самостоятельного процесса для нейтрализации органических кислот (нафтеновых, ди- и оксикарбоновых), образующихся в результате старения. При этом образуются водорастворимые соли, удаляемые из масла путем отстаивания с водным раствором щелочи [43].

Анализ состояния регенерации и вторичной переработки ОМ в России и других странах СЕПТ свидетельствует о преобладании в основном устаревших процессов и несовершенной технологии. Получаемые при этом масла, как правило, имеют низкое качество. С другой стороны, за последнее время разработаны весьма эффективные передвижные установки, применение которых основано преимущественно на физических методах очистки [8,26, 43,52,71]. Наиболее эффективное оборудование для физических методов очистки и регенерации производят концерн Alfa-Laval (Швеция), имеющий

представительства в 126 странах мира [73,74], западно-германские фирмы  
Ўе5ггаПа и МопШпиз [26,75].

#### **Выводы по I главе.**

1. Анализированы патентно-лицензионные литературы на теме диссертации.
2. Выявлены требования к качеству отработанных масел.

## **ГЛАВА II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ. ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ**

### **2.1. Определение возможных путей использования отработанных масел.**

Регенерация и вторичная переработка: термин регенерация (К.е§епагаиоп, гергосезт§) относится к восстановлению качества отработанного смазочного материала до уровня товарного свежего. Его используют применительно к смазочным материалам (в основном,- не содержащих присадок), предварительно слитых из оборудования. При этом свойства отработанных продуктов полностью восстанавливаются и их вновь можно использовать по прямому назначению.

В случае переработки смесей различных отработанных нефтяных масел, собираемых централизованно с промышленных предприятий, используют термин вторичная переработка (Кегепшп§, гегаШпа^е). Из такого сырья возможно получения базовых масел разного состава и назначения. Вторичная переработка осуществима только на крупных специализированных предприятиях и предполагает применение комплекса процессов - вакуумной перегонки, экстракции, гидроочистки и некоторых других физических и химических методов [76]. В регенерации, как и во вторичной переработке используют различные способы очистки, рассмотренные выше - коагуляцию, сернокислотную и адсорбционную очистку.

Основное место в решении проблемы занимают отработанные масла и смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС). Начинает развиваться и отрасль очистки и регенерации отработанных синтетических и растительных масел, их смесей с нефтяными [77]. По утилизации отработанных пластичных смазок известно значительное число

экспериментальных работ, однако их практическое использование затруднено из-за целого ряда факторов [32, 78, 79].

Ведущее место в вопросах утилизации ОСМ принадлежит странам Западной Европы, где созданы высокоразвитые отрасли для их переработки. Несмотря на избыток нефти на мировом рынке и как следствие снижения стоимости свежих и регенерированных смазочных материалов, технологические процессы переработки продолжают совершенствоваться. Связано это с повышением эффективности технологий, появлением принципиально новых процессов и реагентов, а также с более жесткими требованиями к экологическим свойствам товарных продуктов и к охране природы [8,33]. Утилизацию ОМ в мире в настоящее время осуществляется в основном по трем направлениям:

- регенерация ОМ отдельно по маркам с получением продуктов соответствующего назначения. В этом случае обеспечивается удаление продуктов старения и загрязнений без разрушения и отделения присадок, недостающее количество которых вводят на заключительной стадии приготовления товарных масел.
- вторичная переработка смесей с незначительными примесями синтетических масел и СОТС, с получением базовых компонентов.
- переработка смесей ОМ или очистка отдельных отработанных продуктов с целью получения котельного топлива.

Среди разнообразных промышленных процессов вторичной переработки выделяют группы по основному способу очистки: сернокислотная, абсорбционная, гидроочистка, экстракционная, тонкопленочное испарение, ультрафильтрация. Отдельно следует рассматривать комбинированный процесс, с использованием химического способа деме­таллизации ОМ [26].

Вторичная переработка на основе сернокислотного метода: на первом месте в мире по количеству установок и объему

перерабатываемого сырья находятся процессы с применением серной кислоты, на которые приходится до 80 % всех способов переработки [26].

Среди всего разнообразия сернокислотных процессов наиболее значимыми во вторичной переработки являются следующие: - кислотно-контактная очистка (может быть совмещена с атмосферно-вакуумной перегонкой - процесс МайБуз/Оагар);

- процесс Французского института нефти. Процесс вторичной переработки ОМ с использованием жидкого пропана. Выход конечных продуктов переработки превышал 80% ПТПс.) [80];

- процессы со стадией термической обработки сырья (процессы фирм Меткеп и ЕЭТКА) [80,81,82]. Схема процесса ЕШНА представлена на

**Влияние регенерированного ОММ на основные показатели качества полужидкой литиевой смазки**

Таблица. 2.1.

Наименование показателей	Концентрация РОММ (% масс.) в смазке			
	0	6	9	15
Вязкость динамическая, $10\text{c}^{-1}$ , при -15°С -30°С	151 512	169 169	190 627	211 693
Критическая нагрузка, Н	1260	1320	1260	1080
Нагрузка сваривание, Н	4000	4200	3840	3680
Диаметр пятна износа, мм	0,56	0,46	0,53	0,68
Испытания на коррозию:				

Сталь	Выдерживает			
Латунь	Выдерживает			
Медь	1a	1a	1a	1a
Защитные свойства, % пораженной поверхности	0	0	0	0

### Схема процесса ЕЭТКА

### Физико-химические показатели отработанных масел

Таблица. 2.2.

Наименование показателя	Норма для группы		
	ММО	МИО	СНО
Условная вязкость при 20° С, или кинематическая вязкость при 50° С, мм <sup>2</sup> /с(сСт)	СВ 40  СВ 35	13-40  5-35	-  -
2. Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже:	100	120	-
3. Массовая доля механических примесей, % не более:	1		
4. Массовая доля воды, % не более:	2		
5. Содержание	Отсутствие		

загрязнений			
6. Массовая доля фракций выкипающих до 340°С, % не более:	10	10	-
7. Температура застывания фракций выкипающих до 340°С, не выше	-10	-10	-
8. Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	905	-	-

Данные способы вторичной переработки имеет серьезные недостатки: высокий расход кислоты с ростом содержания присадок в ОММ и как следствие - значительное количество трудноутилизуемых и экологически опасных отходов. Кроме того, сернокислотная очистка не обеспечивает удаление из отработанного масла ПА и высокотоксичных соединений хлора.

На территории России и стран СНГ сернокислотную очистку в настоящее время практически не используют. Вторичная переработка на основе адсорбционной очистки: второе место по объему промышленного применения занимают процессы с использованием адсорбционной очистки (контактным или перколяционным методом) в качестве основной стадии. Наиболее широко такую технологию применяют на небольших предприятиях в США. Схема предусматривает отгон воды и топливных фракций с последующей контактной очисткой. Этот сравнительно простой процесс позволяет получать базовые масла достаточно стабильного и высокого качества. Недостатки данного процесса заключаются в отсутствии контроля вязкости и пределов кипения получаемого продукта и значительных потерях масла с сорбентом. Определенные трудности возникают и с необходимостью утилизации больших количеств

отработанного сорбента, представляющих опасность для окружающей среды [26]. Интерес представляет предложение использовать отработанные сорбенты в качестве добавки к кровельным и гидроизоляционным материалам [84]. В России наиболее популярна комбинированная схема переработки с использованием процессов коагуляции и адсорбции. Высокая эффективность коагулянта — водного раствора метасиликата натрия, не компенсирует малой активности применяемых сорбентов - неактивированных глин, в большинстве случаев даже не проходящих стадию термической активации. Указанные недостатки существенно влияют на качество конечных продуктов переработки. На Украине уже длительное время для целей очистки ОМ успешно ведутся исследования дисперсных минералов (монтмориллонит, палыгорскит), сорбционные свойства которых легко поддаются регулировке путем химической (кислотной) активации [85].

В последние годы адсорбционную очистку заменяют на гидрогенизационные процессы. Однако и в этом случае сорбенты необходимы для защиты катализаторов гидроочистки от преждевременной дезактивации металлами и смолистыми соединениями. Гидроочистку совмещают с вакуумной перегонкой (промышленный процесс компании ТигЪо Кезоигсез, Канада). В процессе фирмы 1ГОР (рис.3.) сырье гидрируют без предварительной подготовки и обезвоживания. ОМ смешивают с подогретым водородсодержащим газом и направляют в сепаратор, где отделяются металлы, твердые примеси и небольшое количество тяжелых фракций (тяжелый остаток после стабилизации выводится). Углеводородные компоненты вместе с водной средой из сепаратора подвергают каталитическому гидрированию в реакторе таблица 2.3. Схема процесса 1ЮР Весьма перспективным процессом вторичной переработки моторных масел считается тонкопленочное испарение (ТЛИ).

### Сравнительная характеристика опытных и товарных смазок

Показатель качества	Опытная смазка		Товарная смазка	
	Образец №1*	Образец №2**	ЦИАТИМ-201	Графитная
Предел прочности, ПА	200	340	400	270
При 20°С	120	170	250	100
При 50°С	90	120	130	Вытекает
При 80°С				
Коллоидная стабильность	17	20	19	5
Смазывающие свойства на ЧШМ:				
Критическая нагрузка, Н	774	872	490	774
Нагрузка сваривание, Н	1097	1234	872	1234
Диаметр пятна износа, мм	0,69	0,65	189	0,88

Данный процесс позволяет эффективно удалять из масла загрязнения и продукты деструкции присадок. Наибольшее практическое применение находит роторный испаритель фирмы Ышуа (Швейцария), состоящий из корпуса с обогревающей рубашкой и турбулизирующего ротора-сепаратора. Обогрев аппарата осуществляют высокотемпературным теплоносителем. Жидкое сырье поступает на верх аппарата, где ротор с периферическими кольцами создает тонкую пленку сырья на стенках. Лопастей ротора способствуют турбулизации сырья. Пары последнего по спиральной траектории поднимаются вверх и поступают затем во внешнюю конденсационную систему. Остаток удаляется снизу аппарата. В зависимости от количества нелетучего остатка возможно получение 70-90% масляного дистиллята [86]. В тонкопленочном эвапораторе масло находится при максимальной температуре перегонки всего 2-5 с, что предотвращает закоксовывание аппаратуры и отличие от

обычных ректификационных колонн с насадкой или тарелками. Такой способ, очевидно, следует считать наиболее перспективным для перегонки отработанных моторных масел. На использовании принципа ТЛИ работают установки процесса КТ1, стадиями которого являются атмосферная и вакуумная перегонка, высоковакуумное ТПИ, гидроочистка и фракционирование [87-89]. В процессе Мобил/к Билпсагиз, разработанном в Канаде (рис.4.), предусмотрены однократное испарение сырья, вакуумная перегонка, двухступенчатая перегонка в тонкопленочных испарителях и гидроочистка с последующей обработкой масла гидроксидом натрия.

## **ОМ**

### **Эвапорация**

**-► Вода**

**-► Бензиновые фракции**

### **Вакуумная перегонка**

### **Двухступенчатое ТПИ**

### **ВСГ**

### **Гидроксид натрия**

### **Керосиновые фракции**

**-► Остаток**

### **Гидроочистка скруббирование**

### **Отработанный гидроксид натрия**

### **Компоненты базовых масел**

Схема процесса Мобил/ук Билпсагиз. Получаемые продукты используют в качестве компонентов моторных, промышленных и гидравлических масел. Остатки вакуумной перегонки используют в производстве дорожного и кровельного битумов, отработанный гидроксид натрия - в целлюлозно-бумажной промышленности [82,86].

## Свойства смазок, приготовленных на свежих и отработанных маслах

Таблица. 2.4.

Наименование масла	Кинематическая вязкость при 50° С, мм <sup>2</sup> /с	Защитная способность в термовлагокамере Г-4, в баллах	Смываемость, %
Отработанное ДСП	54,6	1	14,9
Отработанное автотракторное масло	51,2	1	37,5
Отработанный автол	62,6	0,5	7,4
Свежее ДСП-11	66,5	0,5	7,4
Свежее АС-9,5	69,7	2	63,5

Для переработки отработанных моторных и промышленных масел, восстановление качества которых невозможно известными методами кислотного-контактной очистки, разработан процесс компании МОК (Великобритания). Из ОМ предварительно отгоняют топливные фракции, затем масло подогревают до 300°С и подают в тонкопленочный испаритель. Регулирование температуры в испарителе дает возможность перерабатывать сырье различного уровня вязкости. Выход целевого продукта составляет 90%. Для обеспечения нужного уровня качества возможно смешение конечных продуктов с базовыми маслами [82,90].

При отмеченном отсутствии принципиально новых процессов вторичной переработки ОМ исследовательские работы по совершенствованию существующих методов продолжаются.

Перспективным направлением в утилизации отработанных масел остается очистка с помощью ультрафильтрации и полимерных мембран. Так, МГАУ им. В.П. Горячкина предложена технология регенерации ОМ с помощью ПГС - фильтров (степень очистки жидкости от твердых загрязнений коллоидных размеров - от 0,2 до 20 мкм при высокой пропускной способности) [39]. Достаточно интересную технологию с

получением очищенного ОММ предлагает НПО «Эпрон» [40]. Предложенная ими технология основана на применении мембранно-капиллярного фильтра. По простоте он может сравниться с отстаиванием, а по глубине очистки со всеми применяемыми сегодня методами.

Смеси ОМ, централизованно собираемые в различных отраслях промышленности, содержат ценные масляные компоненты, извлечь которые при использовании обычных методов очистки, как правило, не удается. Такое извлечение может быть необходимым для получения мае узкоспецифического назначения, например маловязких типа И-8А и И-12А с высоким индексом вязкости. Для этой цели предложен метод термодиффузионного разделения (ТДР) масел группы МИО, основанный на образовании градиента концентраций в многокомпонентных смесях вследствие наличия температурного градиента в термодиффузионных колонках аппарата АТР-3. Для предварительной очистки МИО от механических примесей и воды применяют отстаивание в течение 24 ч или центрифугирование ( $6000 \text{ мин}^{-1}$ ; 0,5 ч) [76,91]. Серьезный недостаток очистки масел методом ТДР - низкая производительность процесса. Ее можно повысить, увеличив высоту колонок и конструктивно оформив их в виде кожухотрубчатого теплообменника. Предложена технология регенерации любых смесей отработанных нефтепродуктов, основанная на радиационной обработке. Эффективность достигается за счет способности излучения одновременно инициировать реакции деструкции продуктов старения, полимеризации углеводородных соединений и адсорбции продуктов старения и механических примесей образующимся нерастворимым полимерным осадком [92]. Выход очищенных и регенерированных продуктов достигает 90 - 95%. Данная технология позволяет получить смеси моторных масел, очищенных от смол и промывочных средств без применения химических реагентов. Наиболее широко распространенным использованием отработанных нефтяных масел является вовлечение их в производство

топлив. По своему объему такая переработка значительно превосходит вторичную с получением базовых масел.

Использование отработанных нефтяных масел в качестве топлива возможно по нескольким направлениям:

- использование масел как таковых в виде низкокачественного топлива;
- использование в смеси с другими нефтяными топливами;
- переработка по достаточно сложным современным технологиям с получением высококачественных топлив [26,31,93].

## **2.2. Об использовании отработанных масел в производстве смазочных материалов в качестве дисперсионной среды**

Среди различных путей рационального использования отработанных нефтяных масел имеются направления, где эти продукты применяются не по прямому назначению. Это относится к ОМ, которые по каким-либо причинам непригодны для регенерации и переработки к таким направлениям относится использование отработанных масел для смазки грубых узлов трения, например железобетонных пресс-форм; флотационная очистка руд на обогатительных фабриках; уничтожению сорняков в сельском хозяйстве; борьба с пылью на грунтовых дорогах; предотвращение смерзания и прилипания сыпучих грузов к стенкам вагонов при низких температурах и т.д. Имеются работы, где специальные поверхностно-активные вещества (ПАВ) для получения эмульсий заменяют отработанными нефтепродуктами, в частности использованными моторными маслами [94-97]. Это можно объяснить тем, что смазочные жидкости (масла) различного назначения содержат поверхностно-активные присадки (соли алкилкарбоновых и алкилсульфоновых кислот) кроме того, в процессе эксплуатации масел образуются и накапливаются в большом количестве смолистые вещества, которые также являются эффективными ПАВ [95]. Нефтеполимерные смолы, полученные из отходов производства

пропилена, и особенно смолы с модифицированной структурой, благодаря своим уникальным свойствам (присутствие в структуре лиофильных и лиофобных центров) могут быть связующим звеном между маслом и водой в стабилизации эмульсий, В данной работе [95] приведены результаты получения водомасленных эмульсий на основе использованных моторных масел, исследования их вязкости и стабильности в присутствии небольших добавок (1% йТПс.) нефтеполимерных смол.

Согласно экономическим расчетам [94] утилизация отработанных масел в нефтеперерабатывающей отрасли рациональнее, чем их регенерация, поэтому, очевидно, очищенные или базовые масла вторичной переработки все шире применяются в производстве пластичных смазок [98]. В странах СНГ также ведутся работы в направлении расширения сырьевой базы и вовлечении в производство пластичных смазок продуктов вторичной переработки отработанных масел. Полученные смазки представляют смесь отработанных нефтяных масел, растительных или животных жиров и жирных кислот. Жирные кислоты (4-30%) являются жировым сырьем для приготовления мыльного загущения при производстве смазки. В качестве омыляющих агентов можно использовать оксиды, гидроксиды или карбонаты натрия, лития, бария, алюминия и других металлов. Для улучшения качества полученных пластичных смазок в качестве компонентов дисперсионной среды используют в составе и свежие нефтяные или синтетические масла и различные присадки. Учитывая, что профилактическая смазка представляет собой смесь, состоящую из базового продукта - легкой газойлевой фракции и адгезионной присадки высокоароматизированного концентрата нефтяного происхождения или экстракта, полученного при селективной очистке масляных дистиллятов, авторы работы [99] рекомендуют использовать в качестве профилактической смазки смесь основы нефтехимического происхождения (в котором можно использовать отработанные масла) и адгезионной присадки — тяжелого каталитической крекинга.

При составлении смазок работающих в режимах граничного или смешанного трения с использованием отработанных масел, наиболее перспективно использовать маслорастворимые модификаторы трения на основе соединений молибдена, среди которых наиболее известны диалкилдитиофосфаты и диалкил-дителиокарбонаты молибдена [100]. В работе описаны синтез и трибологические свойства маслорастворимых модификаторов трения на основе поверхностно модифицированных (лиофилизированных) наночастиц трисульфида молибдена (Нано - MoS<sub>2</sub>). После очистки отработанных масел в основном от механических примесей и воды, перед использованием в составе смазочных материалов, целесообразно использовать принципы нанотехнологии, заключающиеся в создании устойчивой структуры (дисперсии) коллоидных образований (КО) наноразмеров в очищенных маслах). Наносистемы по принятой в коллоидной химии классификации, относятся к ультрадисперсным коллоидным системам с размерами частиц, лежащими в диапазоне от 1 до 100 нм [101-102]. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой коллоидная система еще сохраняет еще одно из главных своих свойств - гетерогенность. По оценкам [103] предельно малый размер фазовых дисперсных частиц составляет 1 нм (3-5 молекулярных размеров) [100].

В работах [103,104] в качестве противоизносных, противоокислительных и антикоррозионных присадок к маслам и смазкам использованы дитиофосфаты цинка ДФ-11; ДФБ их эффективность связана с способностью сорбироваться на поверхности металла с образованием адсорбционных слоев и тем самым снижать коэффициент трения; образовывать при высоких температурах или нагрузках химически активные соединения, вступающие во взаимодействие с металлом с образованием хемосорбированных слоев, и тем самым снижать износ и повышать нагрузку заедания; взаимодействовать с продуктами окисления, образующимися в отработанных маслах в процессе эксплуатации.

Основная цель проведенных исследований в работах [101,102] - разработка основ энергосберегающей, экологически чистой технологии приготовления нефтяных масел с присадками, обладающих заданными эксплуатационными свойствами товарных нефтепродуктов, что особенно важно использовать при переработке отработанных масел для получения смазочных материалов. Важное значение для теории практики имели исследования роли ПАВ, в смазках. На примере смазок, изготовленных различных дисперсионных сред и литиевых мыл естественных и синтетических жирных кислот, была найдена универсальная зависимость загущающего эффекта мыла от концентрации ПАВ, органических (мыла, спирты, кислоты, эфиры) или неорганических (щелочи, соли, вода) [105]. Загущающий эффект смесей мыл подчиняется закону аддитивности. Таким образом, изменяя физико-химическую природу дисперсионной среды, загустителей и добавок, можно гибко регулировать объемно-механические, смазочные и другие свойства смазок, при этом особая роль принадлежит ПАВ [106,107]. В работе [105] с целью повышения экологической безопасности смазочных материалов рекомендуется использовать в их составе компоненты с высокой степенью биоразлагаемости, которые по химическому составу исключают образование и накопление токсичных продуктов, как на стадии производства, так и при эксплуатации. Считается перспективным в качестве омыляемого сырья и компонентов дисперсионной среды смазок использование растительных масел, которые характеризуются 100% биоразлагаемостью. Следует особо подчеркнуть, что, повидимому, сбор и утилизация отработавших масел и смазок в широких промышленных масштабах позволят в значительной степени решить проблемы экологической защиты окружающей среды и существенно расширить сырьевые ресурсы для производства смазочных материалов различного назначения. В работе [108] в качестве дисперсионной среды смазок использованы, прошедшие фильтрацию отработавшие моторные масла индивидуального сбора. На основе

отработавших индустриальных масел, очищенных сорбентами, и моторных масел, подвергнутых вакуумной перегонке с последующей обработкой сорбентом удалось получить литиевые и кальциевые смазки общего назначения. Использование в качестве дисперсионной среды отработавших моторных масел, имеющих достаточно высокий уровень защитных свойств дали положительные результаты. Автором работы [108] предложена безотходная технология переработки отработавших натриевых и натриево-кальцевых смазок, обеспечивающих получение дисперсионных средств для пластичных смазок, водных смазочно - охлаждающих технологических средств и коагулянта для переработки отработавших масел на основе мыльно-масляной эмульсии.

В работе [109] для утилизации отработанных масел выделяются три направления:

- вторичная переработка смесей, в основном нефтяных масел, с незначительными примесями синтетических масел с получением базовых компонентов;
- регенерация отдельно по маркам с получением продукта соответствующего назначения, при этом обеспечивается удаление продуктов старения и загрязнений без разрушения и отделения присадок, недостающее количество которых вводят на заключительной стадии приготовления товарных масел;
- переработка смесей или очистка отдельных отработанных продуктов с целью получения котельного топлива.

Наиболее перспективным, очевидно является второй вариант, позволяющий получать масла для пластических смазок. Изучением влияния климатических условий на функциональные свойства смазочных материалов в работе [ПО] сформулированы основные принципы разработки этих материалов в зависимости эксплуатации их в условиях влажных тропиков. Для масел пологая кривая вязко-температурной зависимости в диапазоне 20 до 70°C достигается использованием масел

средней вязкости и загущающих присадок; стабильность в процессе хранения при температурах 25-45°C достигается введением противокислительных присадок; высокая водовытесняющая способность достигается введением в смазочные композиции водовытесняющих присадок. Таким образом, выявленные при натурных испытаниях закономерности позволили авторам работы [ПО] сформулировать новый подход к разработке защитных смазочных материалов и технических требований к ним в условиях влажного тропического климата. Полученные ими результаты представляют значительный интерес при использовании в процессе получения смазочных материалов из отработанных масел. В работах [111-116] использованы адсорбенты для очистки отработанных нефтяных масел. Проведенные работы по адсорбционной очистке отработанных масел по-видимому могут получить дальнейшее развитие при получении смазочных композиций. В работе [117] предложена смазочная композиция на основе глубокоочищенного отработавшего моторного масла с добавлением загустителя и специального полупакета присадок. Авторы работы [2], с определенной долей уверенности, доказывают что уровень эксплуатационных свойств отработавшего очищенного масла выше, чем базового используемого для приготовления свежих (товарных) трансимиссионных масел (из-за присутствия остаточных присадок в очищенном масле). Однако, содержащиеся в отработавшем масле значительное количество загрязнений и продуктов окисления делают отработанное масло непригодным для использования даже в самых малонагруженных узлах. Поэтому для решения этой проблемы наиболее приемлемо использовать адсорбционный метод очистки отработанных масел. При разработке способа получения композиционных материалов в работе [117] возникла необходимость в исследовании вязкостных свойств сырья и продуктов каждой стадии производственного цикла для обеспечения совместимости компонентов, возможности прокачивания и

продавливания, а также оценки коллоидной стабильности товарного продукта на основе тяжелых нефтяных остатков. Для решения возникающих проблем по реологическим свойствам композиционных материалов определенную положительную роль могут сыграть использование в составе композиций отработанных масел.

Представляют определенный практический интерес работы [118,119] по получению смазочных композиций, где в составе композиционной смеси вместо минерального масла можно, по-видимому, использовать очищенные от механических примесей и воды отработанная масла. Защитная смазочная композиция по составу, приведенная в работе [119] кроме минерального масла, дисульфида молибдена и графита содержит фракцию 210-3 60°С сланцевой смолы и диалкилдитиофосфата цинка (ДФ-11).

Эффективность противоизносного и противозадирного действия химически активных сред при граничной смазке определяется составом и структурой химически активных компонентов этих сред, используемым маслом, материалом трущихся тел и газовой среды [120], согласно Боудену [121,122] в тяжело нагруженных сопряженных по вершинам отдельных микро-неровностей трущихся тел имеет место непосредственный металлический контакт, локализованный адсорбированными молекулами активного компонента смазочного материала. Сила трения этих тел складывается из сопротивления срезам адгезионных связей на участке металлического контакта и сопротивления сдвигу смазочного слоя, которое во много раз меньше. Следует особо подчеркнуть, что при использовании в смазочной композиции, в качестве дисперсионной среды очищенного отработанного масла, минимальная необходимая для эффективного смазывания толщина граничного слоя зависит от природы трущихся тел, образования солей жирных кислот (мыл) на поверхностях трения активных металлов, играющие согласно химической теории Боудена [122] определяющую роль в смазочном действии этих кислот,

требуют присутствия кислорода и воды и, по-видимому, невозможно без наличия на этих поверхностях оксидных пленок [122,123]. При использовании очищенных отработанных масел в составе пластичных смазок особую положительную роль играют остаточные присадки в связи с тем, что граничная смазка осуществляется в результате взаимодействия металлических поверхностей с активными компонентами смазочной среды. При легких и средних режимах работы узлов трения для надежного разделения контактирующих поверхностей достаточно, чтобы поверхностно-активные компоненты смазочного материала образовали на этих поверхностях прочные адсорбционные слои. При тяжелых режимах необходимо, чтобы в составе смазочных материалов находились присадки, содержащие химически активные элементы - хлор, серу, фосфор или их сочетания [121]. Под действием генерируемого в процессе трения тела, при одновременном каталитическом влиянии свежееобнаженной в процессе изнашивания и активируемая трением поверхности твердого тела молекулы присадок разлагаются. Выделившиеся при этом активные элементы или содержащие их фрагменты присадок вступают в химическое взаимодействие с металлом поверхностных слоев контактирующих тел, образуя на поверхностях трения модифицированные слои, обладающей пониженной, по сравнению с основным металлом сдвиговой прочностью. Вследствие этого коэффициент-трения снижается и интенсивное адгезионное изнашивание сменяется более мягким коррозионно-механическим, что существенно расширяет диапазон температур, в которых работоспособны жидкие и пластичные смазочные материалы [122,123]. Выше приведенный анализ литературных источников касающихся вопросов о граничной смазке в взаимосвязи, с трением и износом позволяет целенаправленно научно-методически подойти к решению задачи получения смазочных материалов с использованием отработанных масел. Вопросу старения пластичных смазок при длительной эксплуатации, с позиций коллоидной химии, уделено

внимание в работе [124], где обосновываются научные выводы, что относительно большие размеры коллоидных образований в структурных элементах смазок, возникающих при изготовлении, и высокая концентрация дисперсной фазы являются объективными факторами старения.

Условия эксплуатации и окружающая среда ускоряют этот процесс. Поэтому процесс старения (отработки смазки) следует рассматривать как продолжение процессов ее образования. Таким образом, следует считать, что процесс старения пластичных смазок происходит в результате увеличения структурных элементов каркаса и изменения прочности их связи между собой и с дисперсионной средой обусловлен технологическим режимом получения, растекаемостью и испаряемостью дисперсионной среды, а также накоплением продуктов окисления и коррозии в процессе эксплуатации.

Следует отметить, что старение смазки обусловлено стремлением диспергированного мыла в определенной степени вернуться в устойчивое состояние, близкое к исходному. Пластичные смазки как лиофобные системы обладают (вследствии большой разности полярностей образующих их веществ и развитой удельной поверхности дисперсной фазы) большим избытком энергии на единицу площади свободной поверхности на границе между фазами и, следовательно, является термодинамически неустойчивыми [125], кинетические зависимости показателей качества пластичных смазок от количества дисперсионной среды и содержания в ней ПАВ позволяют прогнозировать гарантированную длительность эксплуатации [126-135]. Поэтому оптимальный режим и длительность ускоренных испытаний можно эффективно контролировать по динамике изменения термодинамической коллоидной системы смазки. В работе [136] рассмотрены возможные пути утилизации отработанных промышленных моторных масел после их очистки природными адсорбентами. Показана возможность применения

местных сырьевых источников (очищенных масел и природного адсорбента) для производства пластичных смазок и защитных антикоррозионных покрытий. Одним из достоинств проведенной работы является то, что определена возможность снижения расхода природного сорбента до 5-7% (масс) и повышение экономичности процесса очистки отработанного масла, при включении в технологию стадий предварительного коагулирования индустриального масла и вакуумной перегонки моторного масла. В качестве коагулянта использован «маточный раствор» образующийся при солянокислой активации природного бентонита. Выявлена целесообразность исследования очищенных с помощью природного адсорбента отработанных индустриальных и моторных масел для получения литиевых пластичных смазок. Замена свежего масла на очищенное в рецептуре литиевых смазок не повлияла на их объемно-механические и противоокислительные свойства, защитную и смазочную способность. Установлено, что отработанные трансмиссионные масла после предварительного центрифугирования, способны защищать сталь от электро-химической и коррозии. Сравнение показало аналогичную эффективность таких масел с широко распространенным консервантом К-17.

Представляет научно - практический интерес разработка полужидких смазок для железнодорожного транспорта [137], обеспечивающие надежную и длительную эксплуатацию редукторов тепловозов редукторов и электровозов, на основе дешевого и доступного сырья. В работе в первые исследовано влияние регенерированных отработанных масел на физико-химические и эксплуатационные свойства полужидких литиевой и углеводородной смазок. По основным показателям качества новые смазки значительно превосходят применяемые в узлах трения смазки СТП и ОТ. Показана возможность замены части дорогостоящего гидравлического масла МГ-22 А, являющегося компонентом дисперсионной среды, на более дешевые моторное и индустриальное регенерированные масла при

сохранении реологических, защитных, антикоррозионных и противоокислительных свойств на уровне, предусмотренном требованиями к смазочным материалам для редукторов тепловозов и электровозов, при значительном улучшении триботехнических свойств. Разработанная железнодорожная полужидкая смазка для редукторов тепловозов ТРС [137] прошла испытания с положительными результатами. Ожидаемый экономический эффект от внедрения составляет 620 тыс. руб. на тонну (данные на 15 февраля 1995). Эффект обеспечивается как за счет снижения себестоимости смазки на 5 % при замене дорогостоящего масла МГ-22А, регенерированными отработанными маслами, так и вследствие анализа повышения эффективности смазочного действия добавок [138-140]. Использование отработанных масел, очевидно возможно с эффективностью использовать в составах смазок [141,142]. Полужидкая смазка для тяжело нагруженных узлов трения, содержащая нефтяное масло и литиевое мыло стеариновой кислоты, отличается тем, что дополнительно содержит осерненный полиизобутилен или алкиловый эфир дитиокарбаминовой кислоты, диалкил дитиофосфат цинка, продукт на основе нитрованного масла, графит и диоктил себацианат [141].

#### **Выводы по II главе.**

1. Обсуждены методы определения бензинов и масел. Анализированы эффективные пути определения состава бензинов и масел.

## **ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЧАСТИ**

### **3.1. Исследование состава прямогонного бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода методом газо-хромато-масс спектрофотометрий. Изучение мониторинга прямогонного бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода.**

Использование топливного бензина Аи-91 имеет определенную актуальность с точки зрения долговечности мотора автомобилей, при этом своевременное проведение мониторинга состава бензина Аи-91 современными инструментальными приборами обеспечивает ликвидацию нежелательных последствий. В настоящей работе приводятся результаты газо-хромато-масс спектрофотометрического анализа прямогонного бензина Аи -91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

**Условие хроматографирования.**

**Прибор НPGC/MS 6890/5973;**

**Колонка HP5 MS 5-Phenyl Methyl Siloxone 30m x 250  $\mu$ m x250mm nominal;**

**Подвижная фаза - Гелий;**

**Температура печи от 40°C 5°C/min 270 °C в течение;**

**Режим колонки 10 мин;**

**Компьютерная база Библиотека Willey 275.L;**

**Инжекция 1мкл;**

**Разрешения 20:1;**

**Температура испарителя 270 °C;**

**Детектор МСД (масс-селективный детектор).**

**Идентифицированный состав прямогонного бензина Аи-91  
Ферганского нефтеперерабатывающего завода.**

№	RT	Наименование компонентов	Процент содержания (%)
1	1,28	Гексан	13,94
2	1,72	Циклогептан	5,28
3	1,87	Бензол	4,08
4	2,11	Нонан	4,75
5	2,35	1,4-диметилциклогексан	1,08
6	2,71	Толуол	10,71
7	3,26	2-метилдекан	0,82
8	3,69	Метиллаурат	4,54
9	4,00	1,3-диметилбензол	11,94
10	4,38	Изопропилбензол	1,18
11	4,59	1,2-диметилбензол	5,68
12	4,95	Пропилбензол	1,44
13	5,29	1-этил-4-метилбензол	3,78
14	5,68	1,3,5-триметилбензол	2,07
15	6,11	1,2-диэтилбензол	0,59
16	6,46	1,3,5-триметилбензол	2,57
17	6,92	1-метил- 3-пропилбензол	0,66
18	7,10	1,2,3,4,5,8- гексагидронафталин	0,22
19	7,42	1-этил -3,5-диметилбензол	0,17
20	7,65	1,2,4-триметилбензол	1,18
21	8,10	1-этил-3,5-диметилбензол	0,14
22	8,26	1-метил -2-(1-метилэтил)бензол	0,21
23	8,42	1-метил- 2-(1-метилэтил)бензол	0,13
24	9,30	Пара кумен	0,07
25	9,51	1,3 -диэтилбензол	0,12
26	10,25	1-метил- 2-(1-метилэтил)бензол	0,09
27	10,52	N-тетрадекан	0,09
28	11,59	1,2,4,5 -тетраметилбензол	0,14
29	18,46	Метилизовалериановая кислота	0,10

Получена хроматограмма прямогонного бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Обнаружен 41 компонент с содержанием 100%. Из них 29 компонентов имеют наличие вероятности, которые составляют не менее 60%. В таблице 1 предоставлены значения нумерации, RT, процентных содержаний компонентов и наименование идентифицированных компонентов. Среди идентифицированных

компонентов наибольшее содержание -46,88% имеют 19 компонентов ароматических соединений. Циклические, алифатические и кислородсодержащие органические соединения имеют 10 компонентов с содержанием 5,86%. Таким образом проведенный мониторинг бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода показал наличие различных органических соединений, в зависимости от природы фрагментов ароматических, циклических и алифатических углеводородов.

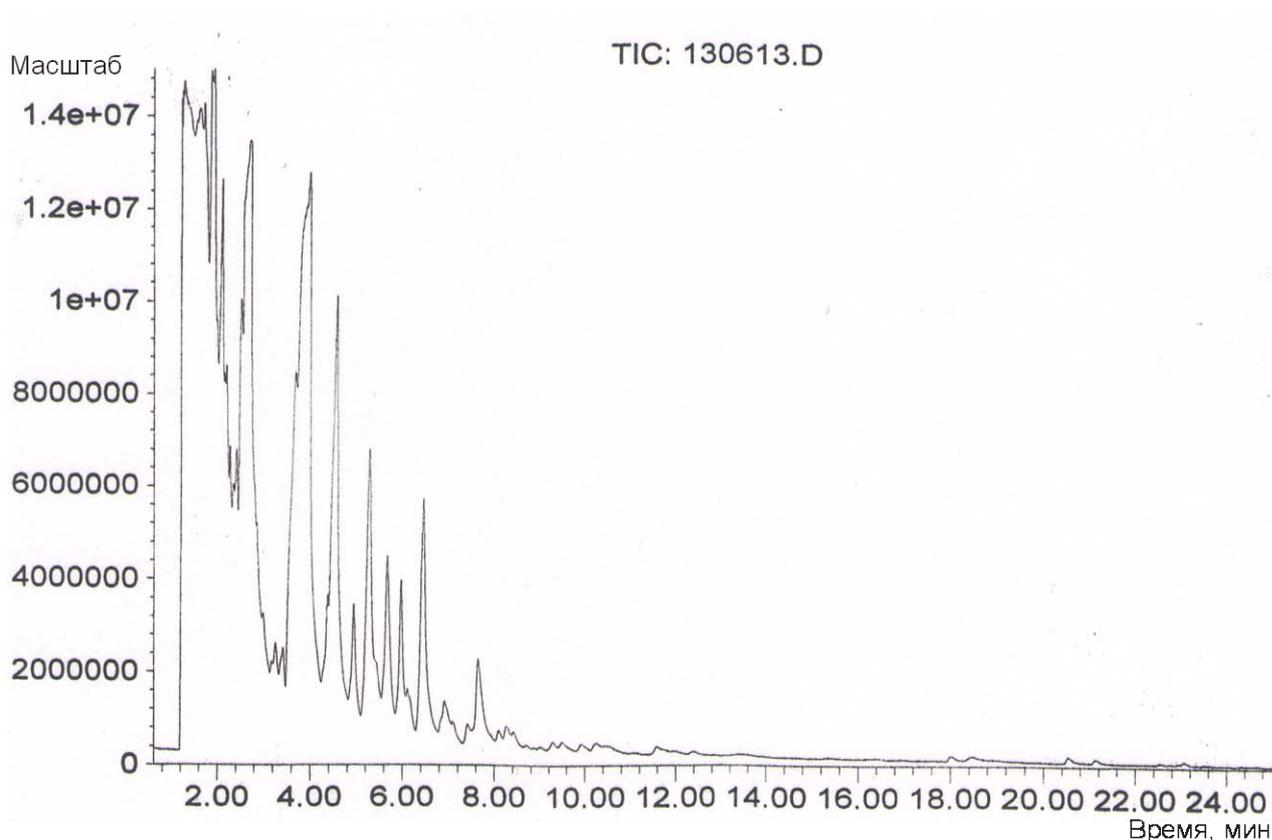


Рис. Хроматограмма бензина 91-Аі Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

На рисунке 1 приведена хроматограмма прямогонного бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Обнаружены 41 компонента с содержанием 100%. Из них 29 компонентов имеет наличие вероятности, составляет не менее 60%. В таблице 1 представлены значения нумерации RT, процентных содержаний компонентов и наименование идентифицированных компонентов. Среди идентифицированных компонентах наиболее 18 наименование имеет ароматические соединения.

Циклические, алифатические и кислородсодержащие органические соединения имеют 11 наименований. Таким образом, проведенный мониторинг бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода показал наличие различных органических соединений, в зависимости от природы фрагментов ароматических, циклических и алифатических углеводородах соединений.

### **3.2. Изучение некоторых ароматических углеводородов в составе бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода с квантохимическим методом.**

Изучение состава бензинов нефтеперерабатывающих заводов нашей Республики инструментальными приборами обеспечивает установление присутствующих компонентов в бензинах. При этом использование современных приборов способствует определению всех компонентов с данной точностью.

Данная работа посвящена проведению мониторинга прямогонного бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода методом газ-хроматомасс-спектрометрией со следующими условиями хроматографирования:

- Прибор HP GC/MS 6890/5973;
- HP-5 MS 5-Phenyl Methyl Siloxane 30mx250mx250mm nominal;
- Подвижная фаза- Гелий;
- Температурный режим печка от 40° С 5°С/мин 270°С в течение 10 мин;
- для идентификации полученных веществ использовали библиотеку Willey 2751;
- Инжекция -1 мкл;

Разрешения 20:1; температура испарителя 270°С .

Хроматографические данные приведены в последовательности нумерации, времени удерживания, наименования компонентов и их процентных содержаний: 1- 1,28 гексан – 13,94%; 2- 1,56- октан- 2,26%; 3- 1,62- циклогептан- 4,56%; 4- 1,72- циклогептан- 5,28%; 5- 1,87- бензол-

4,08%; 6- 1,93- бензол- 4,28; 7- 2,11- нонан- 4,75%; 8-2,20- 1,4-демитилциклогексан- 1,28%; 11-2,42-1- хлортетрадекан- 1,48%;12-2,52-метилбензол- 2,82%; 13-2,71- метилбензол- 10,71%; 14- 2,99-м- метан- 1,26%; 15-3,17-2- гексил- 1- деканол- 0,41%; 16-3,26-2- метилдекан-0,82%; 17-3,42- циклогексан-3,42%; 18-3,69- метиллаурат-4,54%; 19-4,00-1,3-демитилбензол-11,99%; 20-4,38-изопропелбензол-1,18%; 21-4,59-1,2-диметилбензол- 5,68%; 22-4,95- пропелбензол-1,44%; 23-5,29-1-этил-4-мителбензол- 3,78%; 24-5,68-1,3,5- тримителбензол-2,07%; 25-5,98-1- этил-4 мителбензол-1,36%; 26-6,11-1,2-диэтелбензол-0,59%; 27-6,46- 1,3,5-тримителбензол- 2,57%%; 28-6,92-1-мител-3- пропелбензол-0,66%; 29-7,10-1,2,3,4,5,8- гексагидронафталин-0,22%; 30-7,42-1-этил-3,5-диметилбензол-0,17%; 31-7,65-1,2,4-тримителбензол-1,18%; 32-8,10- 1-этил-3,5- диметилбензол-0,14%; 33-8,26-1-митил- 1-2-(1-митилэтил) бензол-0,21%; 34-8,42-1-митил-2-(1-митилэтил) бензол-0,13%; 35-9,30-паракумин-0,07%; 36-9,51-1,3-диэтилбензол-0,12%; 37-9,93-1-метил-2-(метилэтилбензол-0,007%; 38-10,25-1-метил-2-(метилэтил) бензол-0,09%; 39-10,52-N-тетрадекан-0,09%; 40-11,59-1,2,4,5-тетрометилбензол-0,14%; 41-18-40-метилизоваериановая кислота-0,10%.

Показано, что среди идентифицированных компонентов наибольшие содержание (46,88%)имеют 19 компонентов ароматических соединений. Циклические, ароматические и кислородсодержащие органические соединения составляют 10 компонентов с содержанием 5,86%. Таким образом, проведенный мониторинг бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода показал наличие различных органических соединений, в зависимости от природы фрагментов ароматических, циклических и алифатических углеводородов.

**3.3. Квантохимический расчет 1,2-диметилбензола, 1,3-диметилбензола, 1,3,5-триметилбензола, 1-этил-4-метилбензола, методом РМЗ с полной оптимизацией.**

В данной главе приводятся результаты Квантохимический расчетов молекул 1,2-диметилбензола, 1,3-диметилбензола, 1,3,5-триметилбензола, 1-этил-4-метилбензола в составе бензина Аи-91 Квантохимического расчеты молекул проведены по методу ССП МО ЛКАО на МОРАС 7 параметризации РМЗ с ионной оптимизацией геометрических параметров.

**Расчет энергетических параметров соединений 1,3-диметилбензол (1), 1,2-диметилбензол (2), 1-этил,4-метилбензол (3), 1,3,5-триметилбензол**

Соединения	1	2	3	4
Теплота образования, ккал/моль	4,8121	6,2341	1,8984	-4,4388
Общая энергия, Эв	-1102,23976	-1102,1781	-1251,6717	-1251,9465
Электронная энергия, эВ	-5279,7721	-5331,6564	-6437,1798	-6472,0002
Потенциал ионизации	9,3067	9,2867	5185,5081	5220,0538
Энергия межъядерного отталкивания, эВ	4177,5324	4229,4783	9,2275	9,2666
ВЗМО	-9,3067	-9,2867	-9,2275	-9,2666
НВМО	0,3941	0,3903	0,3553	0,4253
ВЗМО-НВМО	-9,7008	-9,677	-9,5828	-9,6919

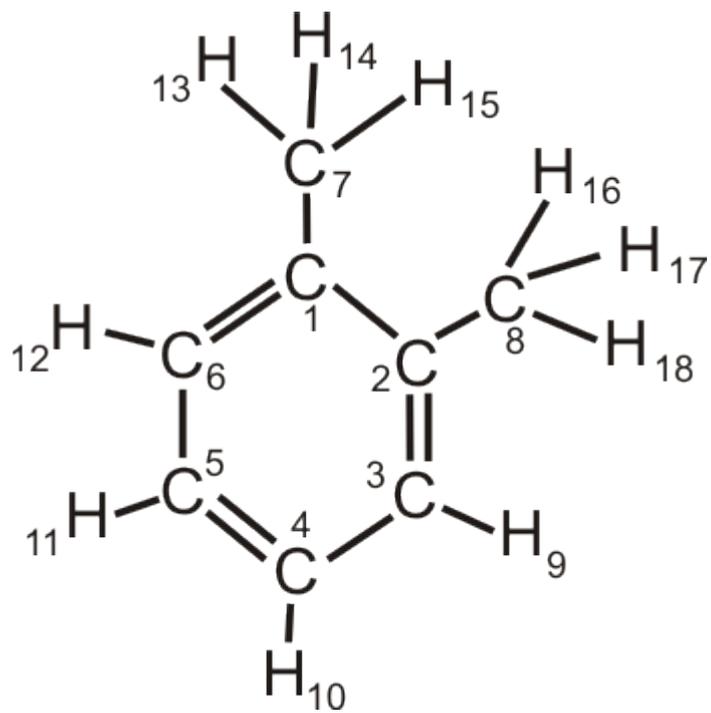


Рис. Схема молекулы 1,2-диметилбензола.

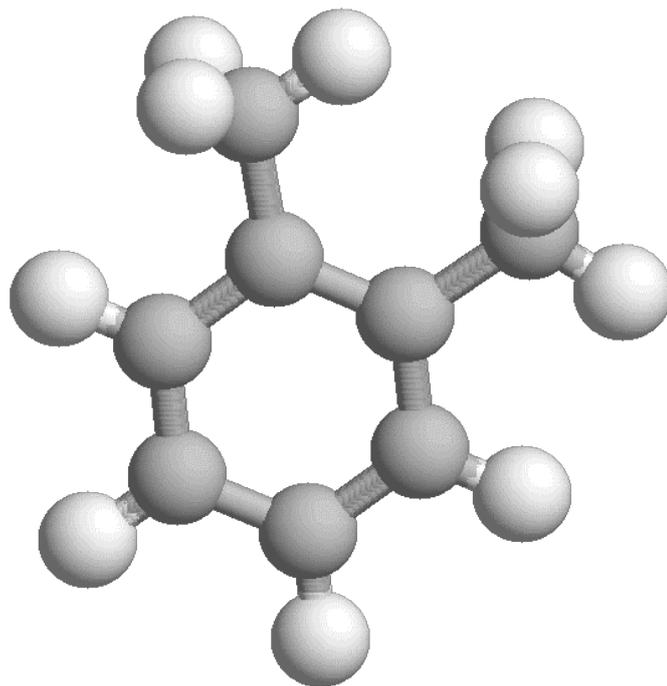


Рис. Пространственный модель молекулы 1,2-диметилбензола.

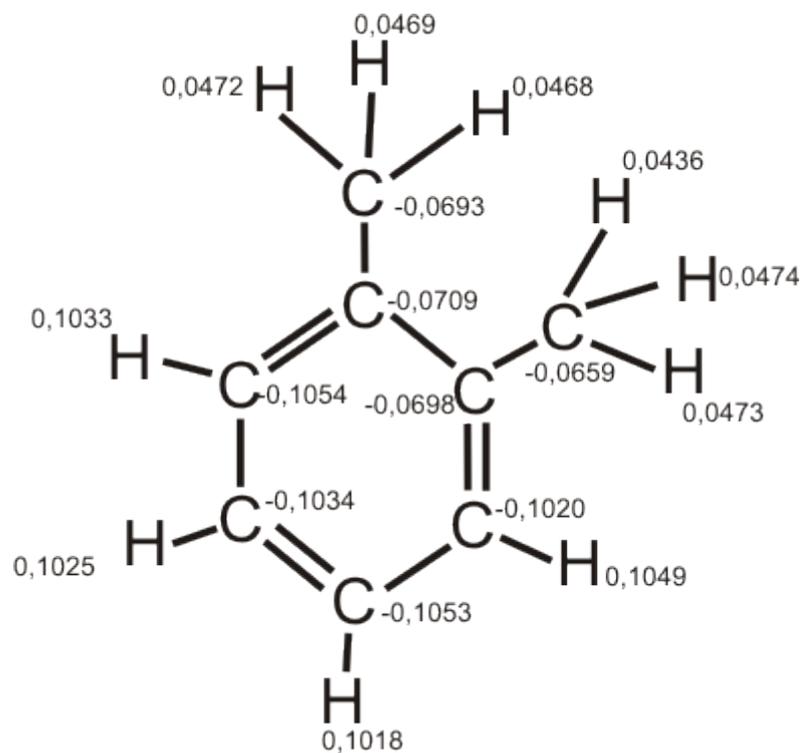


Рис. Заряды на атомах молекулы 1,2-диметилбензола.

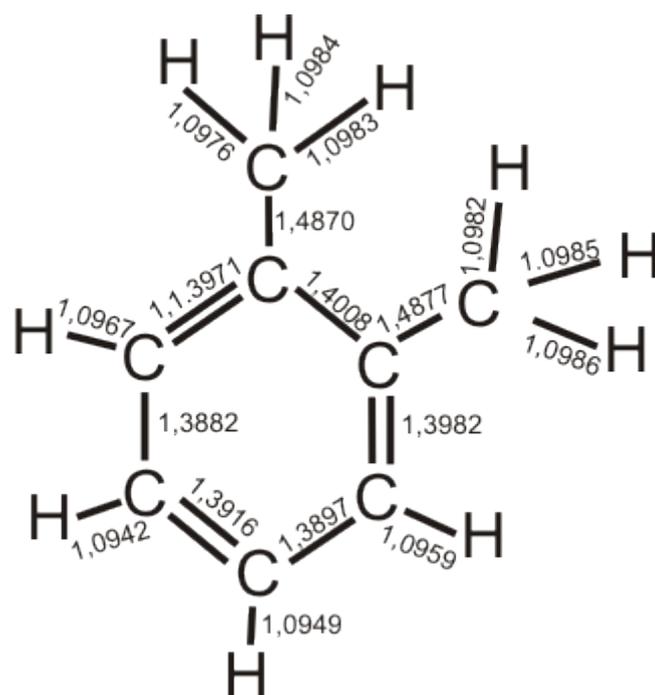


Рис. Длины связей молекулы 1,2-диметилбензола.

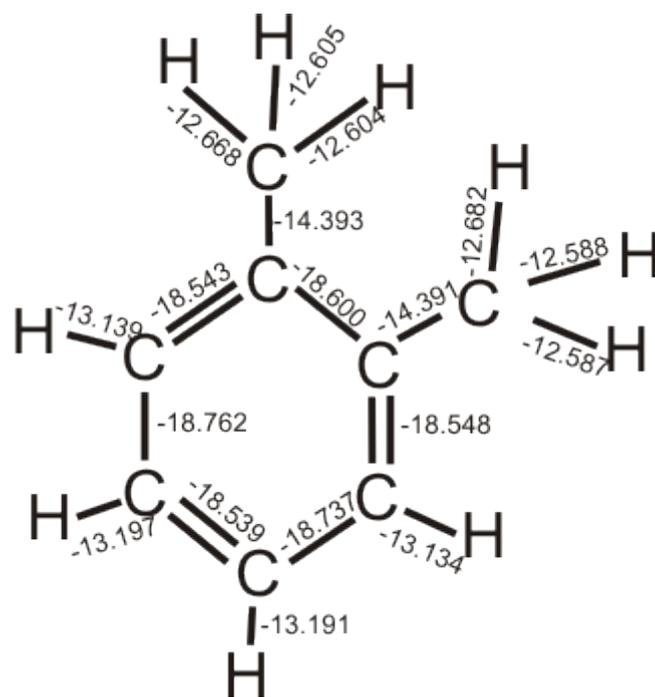


Рис. Энергия связей молекулы 1,2-диметилбензола.

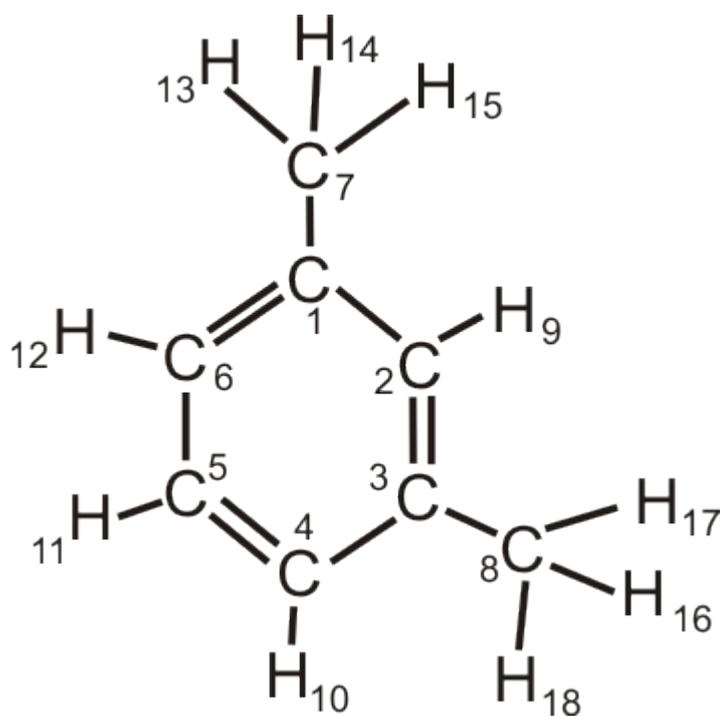
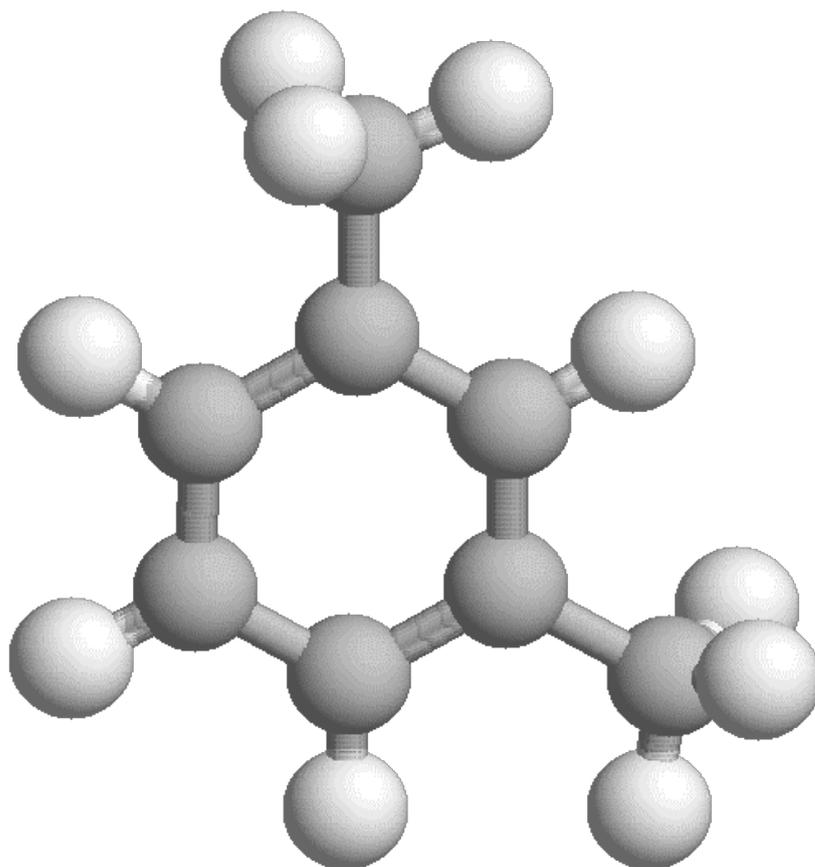


Рис. Схема молекулы 1,3-диметилбензола.

Рис. Пространственный модель молекулы 1,3-диметилбензола.



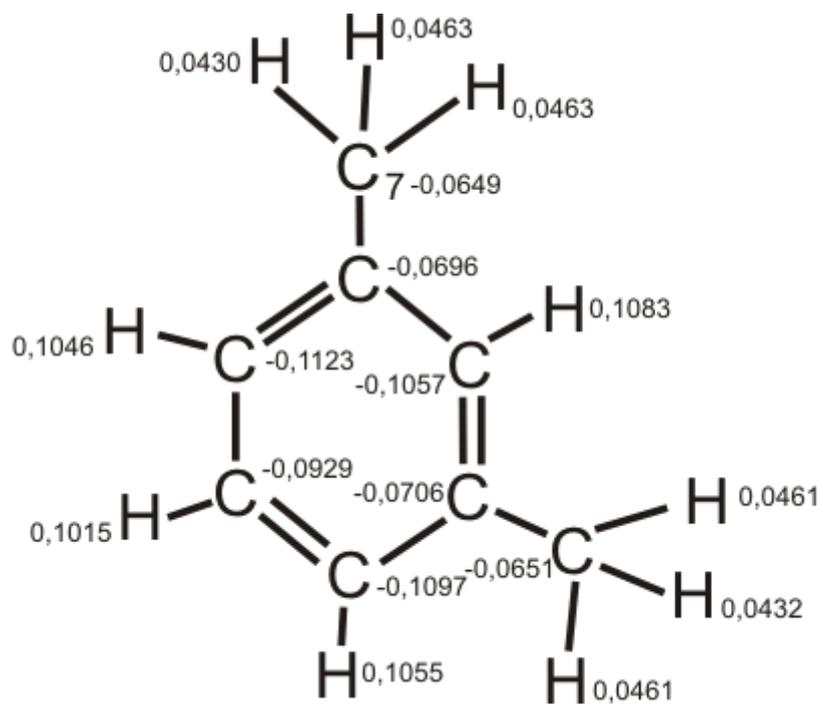


Рис. Заряды на атомах молекулы 1,3-диметилбензола.

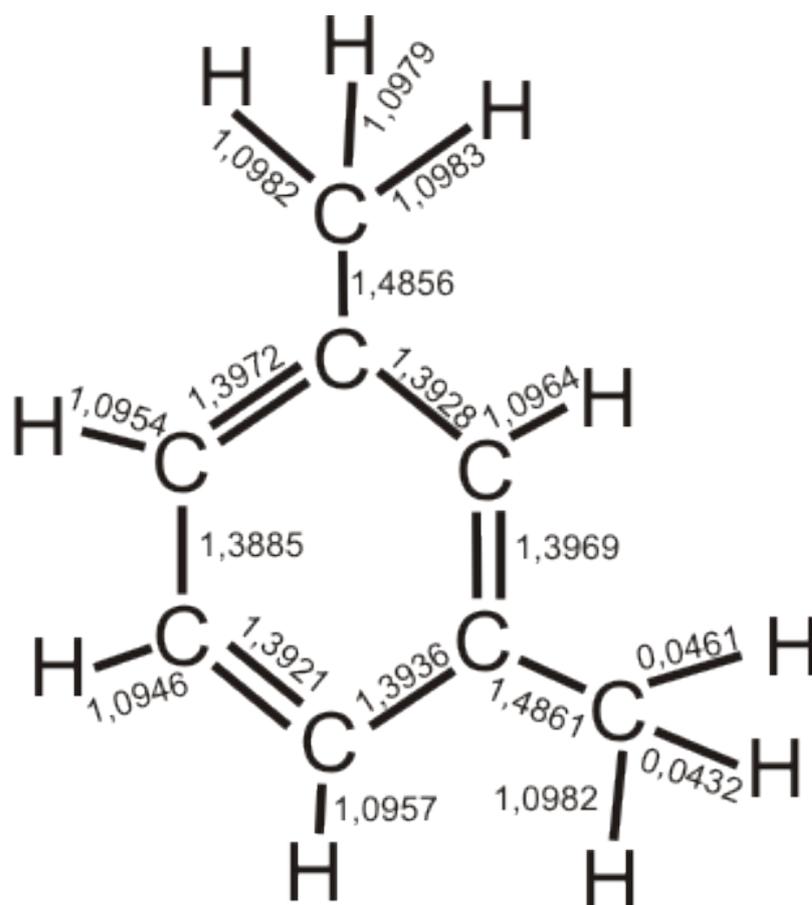


Рис. Длины связей молекулы 1,3-диметилбензола.

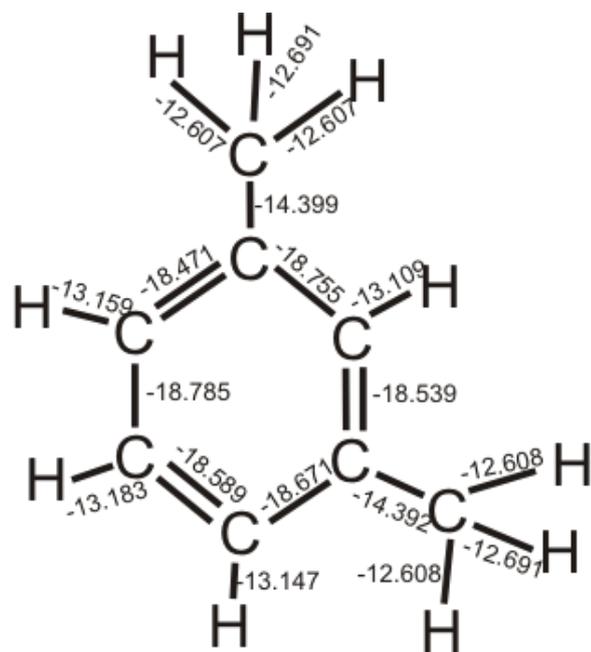


Рис. Энергия связей молекулы 1,3-диметилбензола.

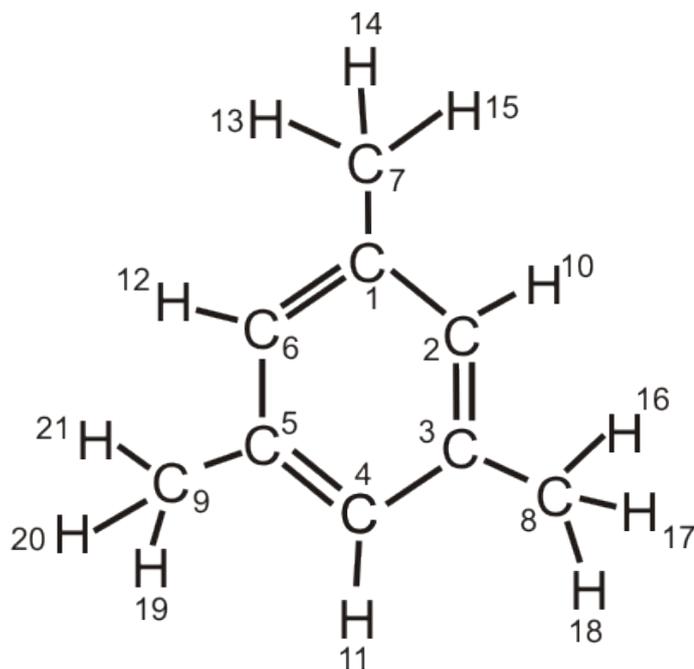


Рис. Схема молекулы 1,3,5-триметилбензола.

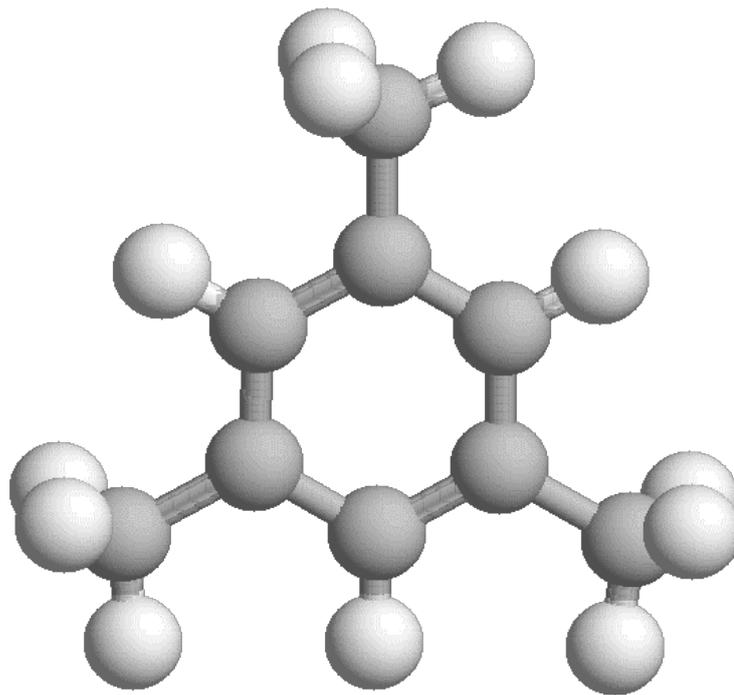


Рис. Пространственный модель молекулы 1,3,5-триметилбензола.

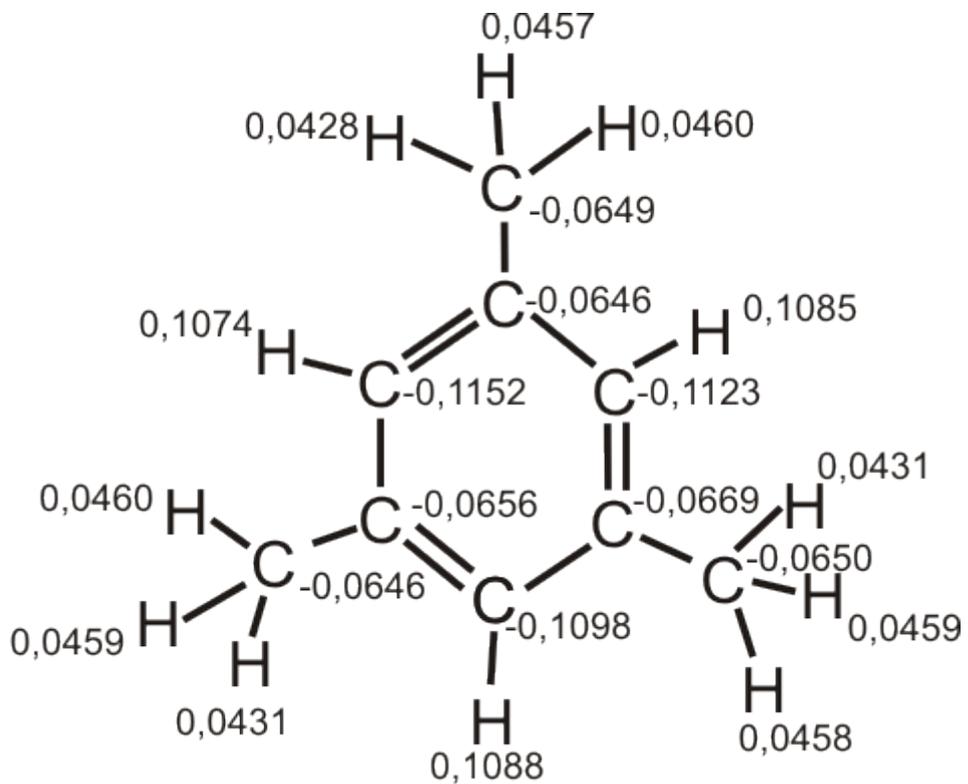


Рис. Заряды на атомах молекулы 1,3,5-триметилбензола.

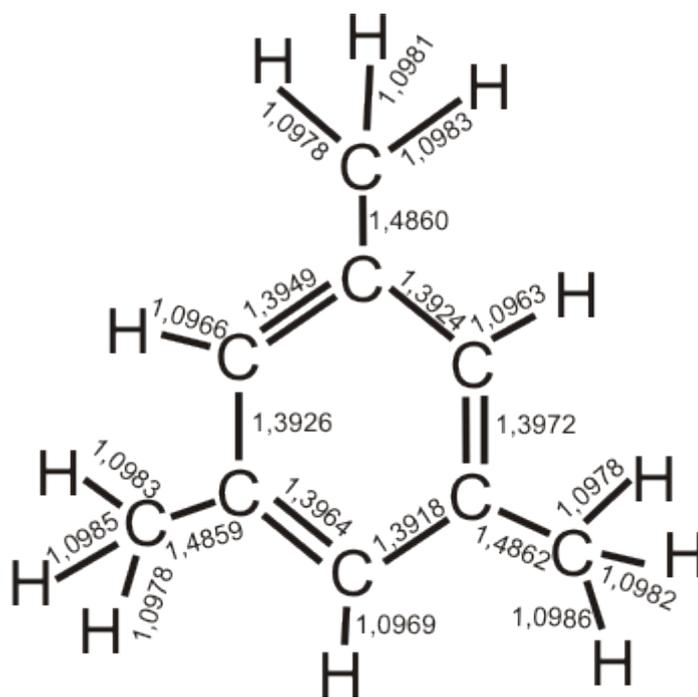


Рис. Длины связей молекулы 1,3,5-триметилбензола.

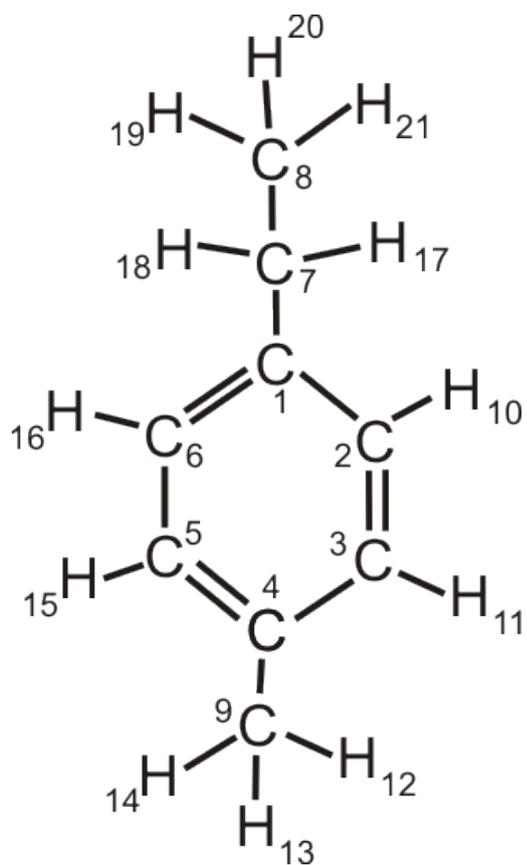


Рис. Схема молекулы 1-этил-4метилбензола.

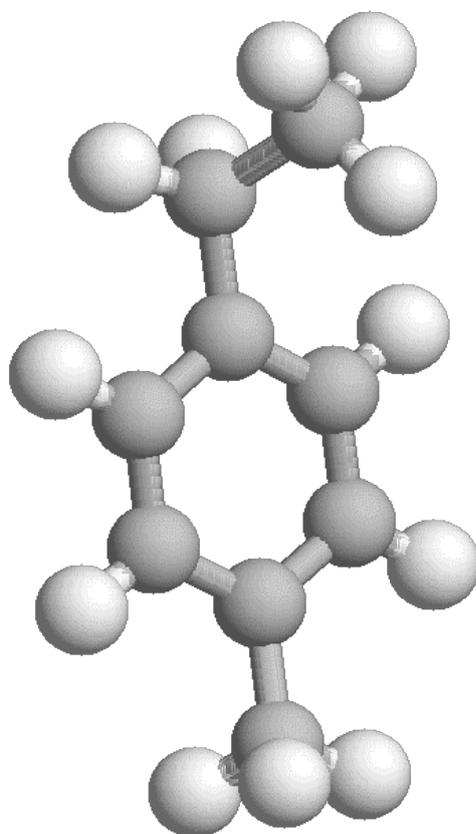


Рис. Пространственный модель молекулы 1-этил-4метилбензола.

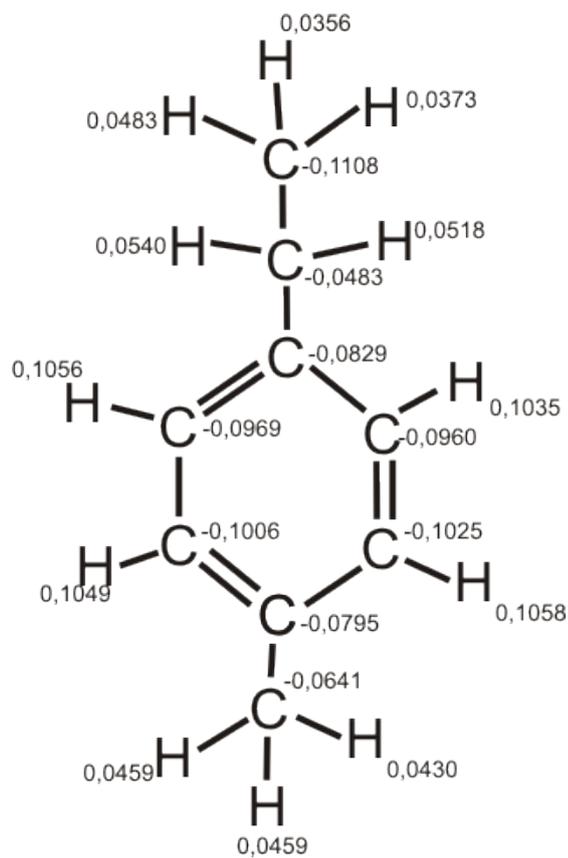


Рис. Заряды на атомах молекулы 1-этил-4метилбензола.

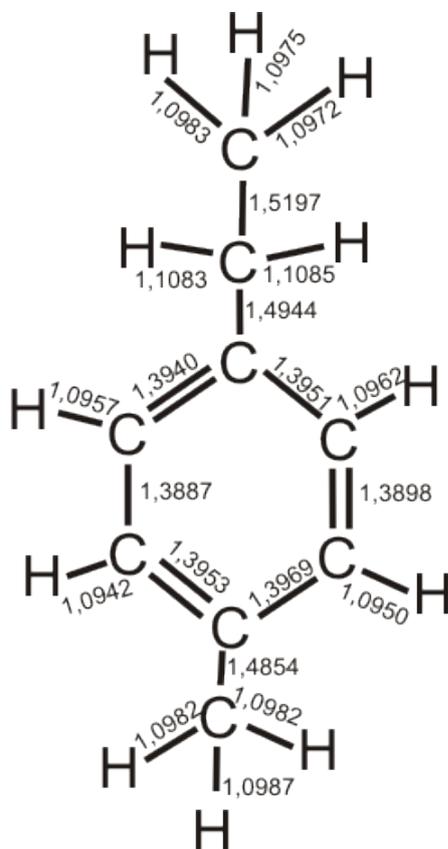


Рис. Длины связей молекулы 1-этил-4метилбензола.

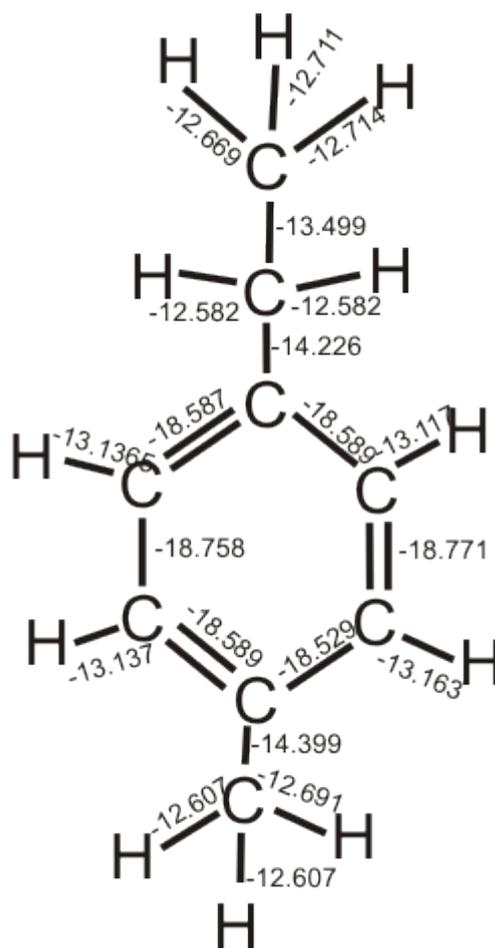


Рис. Энергия связей молекулы 1-этил-4-метилбензола.

#### Выводы по III главе.

1. Исследованы составы прямогонного бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода методом газо-хромомасс-спектрофотометрии.
2. Изучены электронные структуры и реакционные способности молекул. 1,2-диметилбензола, 1,3-диметилбензола, 1,3,5-тиреметилбензола, 1-этил-4-метилбензола в составе бензина Аи-91.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен мониторинг прямогонного бензина Аі- 91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода методом газо- хроматомасс спектрометрией. Обнаружены 41 компонент с содержащим 100% из них 29 компонентов имеют наличие вероятности составляют не менее 60% . Среди идентифицированных компонентов наибольшее содержание- 46,88% имеет 19 компонентов ароматических соединений. Цеклические , алифатические и кислородсодержащие органические соединения 10 компонентов, с содержащим 5,86% .

Полуэмпирических методом проведен квантовохимических расчет молекул 1,3- диметелбензола, 1,2- диметелбензола, 1-этил-4- мителбензол и 1,3,5- триметтилбензола.

Определении значения энергетических параметров такие как теплота образования, полная энергия, электронная энергия, потенциальная энергия, энергия отталкивания ядер, потенциальное ионизации, энергия ВЗМО , энергия НВМО.

Обсуждени значения зарядов на атомах молекулы, длиное связей, энергии связей, энергии верхних и нижних вакантных молекулярных орбиталей.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Мировой финансово - экономический кризис, пути и меры по его преодолению в Узбекистане. - Ташкент: Узбекистан. 2009 г. 48с.
2. Остриков В.В., Тупотилов Н.Н., Корнев Л.Ю., Власов СВ. Смазочная композиция на основе отработавшего моторного масла // ХТТМ, 2006, №4, с. 35-37. -
3. Котова Г.Г., Зимина К.И., Кобызева К.С. Срабатываемость присадок в моторных масла. Труды ВНИИ НИ, Выпуск XIV Улучшение качества смазочных масел. М. Химия, 1976, с. 163-168.
4. Фукс И.Г., Шибряев СБ., Богдасаров Л.Н., Стерхов А.В. Смазочные материалы на смешанной основе // ХТТМ, 2000, №2, с. 40-43.
5. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н. Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах. Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2003, Т. ХЬУИ, № 2, с. 45-50.
6. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М. Химия, 319 с.
7. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М. Химия, 1978, 448 с.
8. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Лашхи В. Л. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов. - М.: Нефть и газ, 1993, 161 с.
9. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. 2-е изд., пер. и доп. - М.: Гостоптехиздат, 1959, 416 с.
10. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. - М.: Химия, 1978, 319 с.
11. Черножуков Н.И., Крейн С.Э. Окисляемость минеральных масел. 3-е изд., пер. и доп. - М.: Гостоптехиздат, 1955, 372 с.
12. Мир-Бабаев М.Ф. Нефтяные смолисто-асфальтеновые вещества // Химия и технология топлив и масел, 1996, № 6, с. 43-46.

13. Папок К.К., Виппер А.Б. Нагары, лаковые отложения и осадки в автомобильных двигателях. - М: Машгиз, 1956, 153 с.
14. Сиренко Т.М., Лебедевская В.Г., Бродский Е.С. и др. Смолисто-асфальтеновые соединения глубооокисленных масел // Химия и технология топлив и масел, 1978, № 3, с.9-12.
15. Теоретические основы химмотологии. / Под ред. А.А. Браткова. -М.: Химия, 1985,316 с.
16. Семенидо Е.Г. О механизме действия моющих присадок // Нефтяное хозяйство, 1952, № 6, с. 54-58.
17. Непогодьеv А.В. Механизм окисления масла в поршневых двигателях // Химия и технология топлив и масел, 1977, № 4, с. 34-37.
18. Альтушер М.А., Журба А.С, Виппер А.Б., Кириллова Л.И. Кинетическое исследование и прогнозирование срабатываемости щелочных свойств моторных масел II Химия и технология топлив и масел, 1979, №9, с. 22-24.
19. Альтушер М.А., Виппер А.Б., Журба А.С. Срабатываемость щелочных присадок в двигателях и моделирование этого процесса // Химия и технология топлив и масел, 1980, № 10, с. 27 -29.
20. Виппер А.Б., Лисовская М.А. Метод ускоренной оценки срабатываемости щелочных присадок к моторным маслам // Химия и технология топлив и масел, 1982, № 9, с. 33-35.
21. Григорьев М.А., Бунаков М.Б., Долецкий В.А. Качество моторного масла и надежность двигателей. - М.: Издательство стандартов, 1981,231 с.
22. Погорелов В.С, Гуреев А.А. Исследование термоокислительной стабильности масел под давлением // Химия и технология топлив и масел, 1981, № 10, с.44-46.
23. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. - М.: Наука, 1965, 375 с.

24. Папок К.К. Химмотология топлив и смазочных масел. - М: Воениздат, 1980, 192 с. 25. Гуреев А.А. Экологические проблемы химмотологии // Химия и технология топлив и масел, 1989, № 8, с. 2-7.
26. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.И. Смазочные материалы и проблемы экологии. - М: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000, 282 с.
27. Уап Иопкекаг Р. ТпЪоло§ле ипс! 8сптлетпф51еспшк, 1989, Вс1. 36, N.4,5. 198-203.
28. №\\г:оп Г 1пс!изта1 Ыьпсагюп апс! ТпЪоло§у, 1989, V. 31, N 1-2. -р. 13-15.
29. Натапп \У. ТпЪоло§ле ипё 8сптлетп§51:еспгнк, 1989, Вё. 36, N. 1.-5.29-37.
30. Юзефович В.И., Школьников В.М., Петросова М.Р., Гордукалов Л.А. Организация сбора отработанных смазочных материалов в странах ЕЭС и России. - В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2003, с. 33.
31. Гордукалов А.А., Школьников В.М. и др. Рынок отработанных смазочных материалов в России // Мир нефтепродуктов, 2003, № 3, с. 2-5.
32. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г. и др. Комплексная схема переработки отработанных масел и смазок // Нефтепереработка и нефтехимия, 1990, № 1, с. 23-31.
33. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г. Использование отработанных смазочных материалов в капиталистических странах. - М: ЦНИИТЭИМС, 1989, 51 с.
34. Школьников В.М., Гордукалов А.А. Юзефович В.И., Петросова М.Р. Рынок отработанных смазочных материалов в России. - В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М: РЭФИА, НИА-Природа, 2003, с. 14.

35. Тутубалина ^Л.А., Грачева Н.К. Экологические аспекты использования отработанных масел в качестве сырья для получения консистентных смазок. — В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. -М: РЭФИА, НИА-Природа, 2003, с. 105.
36. Юзефович В.И. Организация сбора отработанных масел // Мир нефтепродуктов, 2003, № 3, с. 28-30.
37. Клинский А.В., Красненко А.Ф., Старцев А.А. Технология регенерации селективно и своевременно собранных отработанных технических масел. - В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. -М: РЭФИА, НИА-Природа, 2003, с. 61-62.
38. Ивин Ю.Ф., Смолин А.Н., Голенищева Э.В., Киряков СМ., Брагин В.Б. Разработка установки для регенерации отработанных моторных масел. - В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М.: РЭФИА, НИЛ-Природа, 2003, с. 89-90.
39. Коваленко В.П., Пирогов Е.Н., Улюкина Е.А., Гусев С.С. Использование ПГС-полимеров для регенерации отработанных смазочных материалов. - В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М: РЭФИА, НИА-Природа, 2003, с. 101-102.
40. Ефимов В. А. К вопросу очистки и осушения отработанных минеральных масел. — В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2003, с. 83.
41. Проблема совершенствования технологии производства и улучшения качества нефтяных масел. Сборник трудов. - М.: Нефть и Газ, 1996, с. 98.
42. Ишмаков Р.М. Эколого-экономическое обоснование регенерации отработанных масел на местах применения. Уфим. нефт. ин-т, Уфа, 1993. Рук. деп. В ВИНТИ 10.01.93, № 35, с. 93.

43. Чуршуков Е.С., Коваленко В.П., Турчанинов В.Е. Современные способы и средства регенерации отработанных масел. №4.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987, 75 с.
44. Патент № 20003 18, 1994.
45. Патент №2055863, 1996.
46. Патент №205 1954, 1996.
47. Белоусов Ю.П., Гареев М.М., Юдина Н.В. и др. Установка для очистки масел с помощью мембранных фильтроэлементов // Нефтепереработка и нефтехимия, 1989, № 4, с. 52.
48. Патент №2034910, 1995.
49. Патент №2142980, 1999.
50. Коваленко В.И. Загрязнения и очистка нефтяных масел. М.: Химия, 1978, 305 с.
51. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. - 512 с.
52. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. - М.: Химия, 1970, 304 с.
53. Патент № 2206606, 2003.
54. Патент №2015160, 1994.
55. С1еапт§ о!\* оП\$ соплатта1ес1 \укуп тe1a1 рагисьз. 8\У135 А1шттшп БТБ. Великобритания, заявка№ 1498337,18.01.78.
56. Ке§епагагюп ее МшиС шШзее роиг 1е ггауаН а 1го Ш слез тe1апк. Тье Эо\¥ Сьет1са1 Со. Франция заявка № 2152821, 01.06.73.
57. Патент № 2133262, 1999.
58. Патент № 2023005, 1994.
59. МейЧоё о^Рипгут§ ЫЪпса1т§ оп\$. США, пат. № 3835035.
60. УегГапгеп 2ш Киск§е\У1ппп§ уоп М1пeга1о1e5 аиз ттега1оШаШ§еп 8сЫаттеп. ФРГ, заявка № 2440386, 05.12.78.
61. Патент № 2004584, 1993.

62. Способ обработки отработанных масел. Япония, заявка № 52-3904,03.10.77.
63. ОН зo1иЬе роПтепс йоссикпйз, Са1§оп Со. США, пат. № 4038176.
64. Уеггапгеп гит аигЪегагип^ уоп ёигсН Ыз ги 40% \Уаззег ипс! Фсз^зШгГе уегипгегш§1;еп 8сп2шего1еп Кгирр Нииеп\усгке . АС. ФРГ, заявка №22507270,22.09.77.
65. Тарасович Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. - Киев: Наукова думка, 1975, 351 с.
66. Дмитров Д.Т. Исследования в области расширения производства остаточных масел в Народной Республике Болгарии. Дисс. канд. техн. наук. - М.: МИНХ и ГП, 1972, 145 с.
67. Прасад К. Исследование и сравнительная оценка методов регенерации отработанного масла и выбор наиболее эффективного варианта. Дисс. канд. техн. наук. - М.: МИНХ и ГП, 1984, 160 с.
68. Самих Наиф Вехбе. Регенерация отработанных маловязких масел с помощью природных и синтетических адсорбентов. Дисс. канд. техн. наук. - М.: МИНХ и ГП, 1984, 173 с.
69. Бунеев ИЛ 1. Старение, очистка и регенерация вакуумных масел. Дисс. канд. техн. наук. - М.: МИНХ и ГП, 1989, 132 с.
70. Марван Даюб. Рациональное использование отработанных смазочных масел в Сирийской Арабской республике Дисс. канд. техн. наук. -М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1996, 170 с.
71. Юзефович В.И. Регенерация отработанных смазочных масел и законодательство ГЭС в этой области // Мир нефтепродуктов. 2003, № 2, с. 45-46.
72. Остриусов В.В., Коновалов В.И. Интенсификация обезвоживания отработанных масел при регенерации //Химия и технология топлив и масел, 1998, № 4, с.31-32.

73. Сьаг1ез Р. АгтезШ. ИоуетЬег №\у Ргос1ис1:з // Спепс1а1 Епфепеепп§, 1998, № 11, р. 7\* 74. №спо1аз Ва51а. Ые\у 01гесгюп5 т сепглги§тф // Спегшс1а1 Епфепеегт§, 1994, № 1, р. 6-8.
75. ЕсШопа1 8шгТ. Ргосеззт^ еяшртеп! // Спегшс1а1 Епфепеегт§, 1987, №4, р. 11.
76. Евдокимов АЛЮ. Экологические проблемы утилизации отработанных смазочных материалов. Докт. дисс. - М.: ГАНГ им. И.М. Губкина. 1997, 321 с.
77. Евдокимов АЛЮ., Фалькович И.М., Бунеев И.Н. Старение и регенерация синтетических масел // Химия и технология топлив и масел, 1990, № 3, с. 36-39.
78. Фукс И.Г., Евдокимов АЛЮ., Осипов М.В. Утилизация отработанных пластичных смазок // Химия и технология топлив и масел, 1989. № 1, с. 45-47.
79. Осипов М.В. Пути рационального использования отработанных железных смазок. Дисс. канд. техн. наук. М.: МИНГ им. И.М. Губкина, 1988, 127 с.
80. Эапф Уи С?иапф. НуёгосагЪоп Ргосеззт§, 1976, V. 55, № 12, р. 130-131.
81. ГопШпа А., Вгасктап-Баппеих С, Лтф СО. ];ие1 Ргосеззто Теспло1офу, 1996, V. 48, № 2, р. 107 - 111.
82. НуёгосагЪоп Ргосеззтф. 8есиоп 2. Сопз1;гис1:юп Вохсоге. 1977-1996, р. 3-45.
83. В. ЯетпоЫ, Н. Яо1г\*. Технологии компании Ме1пкеп Еп^теегш\*\*.— 13 кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М.: РЭФИА, НИИ-Природа, 2003, с. 100.

84. Карташев А.К., Чернышев В.П., Круглова Т.Д. Отработанные глины как добавки к кровельным гидроизоляционным материалам // Химия и технология топлив и масел, 1996, № 5, с. 36-37.
85. Марцин И.И.,\* Манк В.В., Могуленко В.О., Абрамов КБ, Очистка отработанных масел с помощью активированных глин // Нефтяная и газовая промышленность, 1998, № 1, с. 45-47.
86. *Еспинал Элат. СР1 ргоёиа зЪоь/сазе // Спегш'са/* Епфеееп'пф, 1986, №8, р. 16-21.
87. Созла Меза. Тъгее гегейшпф тейюсь гог \уаз1:е 1иЪе оПз // Спепйса1 Епфеееппф, 1987, № 07, р. 14-16.
88. Кеп Гошгу. СгесЪз з1але тен\* йгз! шаз1е-оИ гесус1тф р1ат // Спегшса1 Епфеееппф, 1990, № 10, р. 19-22.
89. ОегаЫ Рагктзоп. Тпе иШиу ог" Ыус1гофеп // Спегшса1 Епфеееппф, 2001, №09, р. 19.
90. I 8гш1:п. 1пс1и81па1 ЫиЪпсайоп апа ТпЪолофу. 1985, V. 27, № 5, р. 183-188.
91. Ларин Л.М. Исследование и регулирование состава и свойств нефтяных масел с помощью термодиффузии. Дисс. канд. техн. наук. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000, 111с.
92. Зайкин Ю.Л., Зайкина Р.Ф., Надиров Н.К., Сарсембинов Ш.Ш. Переработка смесей отработанных масел пучками ускоренных электронов. - В кн.: Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Тез. докл. конф. - М.: РЭФИА, ПИА-Природа, 2003, с. 113-114.
93. Лукса Адам. Опыт совершенствования системы сбора и переработки отработанных смазочных материалов в Польше. — в кн.: Смазочные материалы: Тез. докл. конф. - Бердянск.: Львовская политехника, 2006, с. 68-69.

94. Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И., Петросова М.Р., // *мат. между нар. Науч - практ. конф. «Новые технологии в переработки И УТИЛИЗАЦИИ Отработанных масел и смазочных материалов»* Москва, 2003, Рэфид - Природа с. 14.
95. Бондаренко В.Г., Троян А.А., Огородников В.Д., Дмитриева З.Т. «Использование отработанного моторного масла для образования и стабилизации эмульсии» // *Нефтепереработка и нефтехимия* 2005, № 2, с. 34-38.
96. Дмитриева З.Т., Огородников В.Д., Аметов В.А., Саркисов Ю.С., Былина И.В., Бондалетов В.Г., // *Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС-М.ЦНИИТЭнефтехим*, 2003, № 5, с. 23.
97. ПАТ 2079514 РФ // *БИ-1997*, № 4, с. 96.
98. Фукс И.Г., Евдокимов А.Ю., Лашхи В.П., Сайдахмедов И.М. «Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов» М, *Нефть и газ* 1993, с. 162.
99. Фаизов М.Х., Левчук А.Н., Азнабаев Ш.Т., «Расширение ресурсов сырья для производства профилактических смазок» // *Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы. Тез. докл. III Конгресса нефтепромышленников Россия Д*, с. 147-149.
100. Бокарев Д.А., Бакунин В.Н., Кузмина Г.Н., Перенаго СП. «Высокоэффективные модификаторы трения на основе наноразмерных материалов» // *ХТТМ*, 2007, № 4, с. 28-30.
101. Ребиндер Н.А., Фукс Г.И. «Успехи коллоидной химии» М. Наука, 1973, с. 5-7.
102. Еуегеп Э.Н., Вазю Рппс1р1ез огГ со11о1ё 8с1епсе/ Бопёоп Коуа1 8оае1е оГСЪепшЪгу. 1988-877 р.

103. Боршевский С.В., Меджибовский А.С, Левитина И.С, Ивановский В.Л., Рождествина О.Б., Гуцин А.И. «Эксплуатационные свойства дитиофосфатной присадки А-22» // ХТТМ 2000, № 4, с. 32-35.
104. Патент России № 2088636 от 14.05.93.
105. Вайншток В.В., Смирнов Н.С, Скобельцин А.С. «Из истории создания пластичных смазок» // ХТТМ. 2005, № 2, с.47-51.
106. Шибряев СБ., Фукс И.Г. «Технологические ПАВ в мыльных смазках» М., ЦНИИТЭнефтехим, 1983, с. 64.
107. Шибряев СБ., Фукс И.Г., Киташев Ю.Н., «Пластичные смазки на  
на  
смесях нефтяных и синтетических масел» М., ГАННГ им.  
И.М.Губкина, 1991, с. 75.
108. Евдокимов А.Ю. Докт. дис. М., ГАНГ им. И.М. Губкина, 1997.
109. Сайдахмедов Ш.М. «Развитие технологии производство смазочных масел в Узбекистане Ташкент». Фан 2004, с. 112.
110. Биатов Е.С, Карпов В.А., Попов Н.В., Михайлов И.Л. «О влиянии климатических условий на функциональные свойства' смазочных материалов» // ХТТМ, 1996, № 6, с. 24-25.
111. Арипов Э.А., Хамидов Б.Н. Салимов З.С., «Развитие исследований в области нефтехимии в Узбекистане» // ХТТМ, 1996, № 4, с. 13-15.
112. Муродов М.Н. «Технология адсорбционной очистки трансформаторных масел Навбахорским бентонитом». Автореф. канд. техн. наук. Ташкент ИОНХ АН РУз, 2005, 24 с.
113. Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р., Абдурахманова Ф.А., Мурадов М.Н. «Изучение адсорбционной способности местного бентонита при очистке нефтепродуктов» Киме ва кимевий технологияни замонавий муаммолари, Фаргона, 2004, с. 225-226.

114. Муродов М.Н., Нарметова Г.Р. «Адсорбенты для очистки нефтяных масел» В матер. II «Использование химической технологии для решения экологических проблем производств». Тез.докл. Респ. науч.-практ. конф. Карши, 2004, с. 161-163.
115. Муродов М.Н., Нарметова Г.Р., Хамидов Б.Н. «Принципиальная схема очистки отработанного трансформаторного масла». В материалах конференции молодых ученых. ИХРВ АН РУз. Поев. Памяти акад. Юнусова СЮ. Ташкент, 2005, с. 37.
116. Мурадов М.Н., Нарметова Г.Р. «Адсорбенты на основе местных минеральных сорбентов для очистки нефтяных масел». // Узб. хим. журн. Ташкент, 2004, № 5. с. 38-40.
117. Белоконь Н.Ю., Компониц В.Т., Шабакниг Л.Н., Урьев Н.Б. ~ характеристики композиционных материалов в ва 131. «Высококонцентрированные дисперсные системы». М.Химия, 1980,32 с.
132. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.в. «Смешивание и растекание». М. Химия. 1976,232 с.
133. Фукс И.Г., Шибряев СБ. «Состав свойства и производство пластичных смазок». М.МИНГ и ГП им И.М.Губкина, 1993, 157 с.
134. Фролов Ю.Г. «Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы» М. Химия 1989, 462 с.
135. Тимофеева А.Н., Леонтьева С.А., Крахмалев СИ. и др. Труды ВНИИ НП, 1985, №6, с. 88-94.
136. Морван Даюб «Рациональное использование отработанных смазочных масел в Сирийской Арабской Республике». Дисс. канд. техн. наук. М.ГАНГ им.Губкина, 1996, 126 с.
137. Киселева И. А. «Разработка полужидких смазок для железнодорожного транспорта». Дисс. канд. техн. наук. М.ГАНГ им. Губкина. 1996, 134 с.

138. Чихос Х. «Системный анализ в триботехнике». Пер.с англ. под. ред. С А. Харламова. М. , Мир, 1982, 352 с.
139. Костецкий Б.И. Фундаментальные основы поверхностной прочности материалов при трении. Киев, Машиностроение, 1980, 26 с.
140. Лашхи В.Л., Иосебидзе Д.С., Апакидзе Т.М., «Оценка эффективности смазочного действия» // ХТТМ 1997, № 5, с. 30-31.
141. Нестеров А.В., Перекрестова В.В., Енисеев Л.С., Еситашвили В.А., и др. «Полужидкая смазка для тяжело нагруженных узлов трения». Патент России №2059693, Заявка от 28.04.98г. Б.И. Изобретений №13-1996г.
142. Вовинченко П.И., Ярменко А.М., Сенчуров П.П., Лендзел И.В., Любо-мирский А.К., Ганузин В.М., Алиева А.Э., Усталов А.А., Петруха Е.В., Петлиц-кий А.И. «Пластичная смазка» Пат. Украины № 2061740, заявка от 20.10.94г. Б.И. изобретений № 16, 1996г.
143. Кенжаев Н.А. ,Азизов Т. А. , Хамидов Б. Н. , Азизов О. Т. “Исследование состава прямогонного бензина Аи-91 Ферганского нефтеперерабатывающего завода методом газо- хроматомасс спектрофотометрией”.
144. Н. А. Кенжаев, Т. А. Азизов, О.Т. Азизов, Б.Н. Хамидов. Изучение мониторинга прямогонного бензина Аи-91 ферганского нефтеперерабатывающего завода. IV- Республика илмий- амалий анжумани ”Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” илмий мақолалар туплами, II- қисим. Термиз- 2014, С. 146- 148.