

УДК 52.45.19

DOI: 10.15372/ChUR2019183

Очистка отработанных моторных масел методом озонирования

С. А. СЕМЕНОВА, Ю. Ф. ПАТРАКОВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)**E-mail: semlight@mail.ru*

Аннотация

Исследовано влияние озонирования на компонентный состав и химические свойства отработанного минерального моторного масла. Показано, что в результате озонолитической обработки в составе отработанного масла уменьшается относительное содержание ароматических и непредельных соединений и увеличивается доля легкокипящих компонентов в виде алкильных, алкилэфирных и алициклических структур. Также возрастает содержание алифатических карбоновых кислот, простых и сложных эфиров линейного и циклического характера, лактонов и ангидридов, которые пополняют состав смолистых продуктов. Выявлена возможность очистки отработанного масла от механических примесей и смолистых продуктов озонированием, определены оптимальные условия процесса, которые соответствуют расходу озона около 11 г/кг. Продукты озонирования отработанного моторного масла – очищенные масла, смолы, минеральные осадки – могут повторно использоваться в химической, нефтехимической и строительной отраслях промышленности в качестве исходного сырья или его компонентов.

Ключевые слова: отработанное моторное масло, регенерация, озонирование, кислородсодержащие смолы

ВВЕДЕНИЕ

Развивающаяся в современном мире тенденция рационального использования природных ресурсов и обострение экологических проблем, связанных с отсутствием контролируемого сбора отходов нефтепереработки, ставят задачи их утилизации или повторного использования. В России, где ежегодно производится 2.8–3.2 млн т смазочных масел, дальнейшей переработке подвергается <50 % собранных отходов; учет и контроль сбора практически не ведется [1]. В западных странах, США и Австралии основная масса (>80 %) собранных отработанных моторных масел (ОММ) утилизируется путем сжигания в качестве компонентов или заменителей котельных топлив либо повторно вовлекается в производство с получением новых базовых масел путем смешения с сырой нефтью [2].

В меньших объемах ОММ могут перерабатываться в качестве: добавки к полимерам для

получения жидких углеводородных продуктов методом пиролиза [3]; заменителей битума совместно с полимерами при производстве связующих [4]; компонентов асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве; смазки грубых узлов трения, железобетонных пресс-форм; а также использоваться для обработки угля против смерзания и выветривания при перевозке, для укрепления песчаного слоя почвы и т. д. [2, 5] или регенерироваться.

Регенерация – наиболее технологически сложный процесс переработки ОММ, который позволяет получать на их основе как новые смазочные масла, так и топлива, аналогичные по составу нефтяным. Производство углеводородных продуктов на основе масляных отходов экономически более выгодно, чем переработка сырой нефти. Например, 1 кг смазочного масла можно получить, переработав 1.6 кг отходов нефтепродуктов или 79 кг сырой нефти [5]. Таким образом, после удаления загрязняющих примесей

(частиц пыли, углерода, металлов, продуктов окисления) и восстановления эксплуатационных качеств ОММ можно рассматривать как сырьевую базу для получения ценных углеводородных продуктов.

Для регенерации ОММ используют технологии, основанные на различных физических, физико-химических и химических принципах. Наиболее часто применяются физические методы очистки: отстой, центрифугирование, фильтрация, отгон топливных фракций, промывка водой, вакуумная перегонка. Из физико-химических методов для очистки ОММ используются коагуляция загрязнений, контактная очистка отбеливающими глинами и активированными адсорбентами, селективная очистка пропаном, фенолом и др. [6]. К химическим способам очистки ОММ относят сернокислотную и щелочную обработки, основные недостатки которых – образование трудно утилизируемых отходов (кислых гудронов, шламов, сточных вод).

Озонирование – один из окислительных методов, надежно зарекомендовавших себя в нефтехимии и химии органических соединений. В отличие от широко применяемых классических окислителей (минеральных кислот, пероксида водорода, перманганата калия, молекулярного кислорода и др.), озон обладает реакционной активностью и селективностью к определенным типам связей и гетероатомам [7]. При озонировании не требуются высокая концентрация окислителя, присутствие катализаторов, повышение температуры или давления и др. [8, 9].

Цель работы – исследование возможности очистки ОММ методом озонирования и оценка состава полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали ОММ, отобранные из сливных сборников на угледобывающих разрезах Кузбасса, эксплуатирующих большегрузные самосвалы. Характеристики масла определяли экспериментально в соответствии с утвержденными методиками: плотность при 20 °С (ГОСТ ИСО 3675–2014) – 905 кг/м³, кинематическая вязкость при 50 °С (ГОСТ 33–2016) – 40.9 мкм²/с, содержание воды (ГОСТ 2477–2014) – 1.5 %, зольность (ГОСТ 1461–75) – 1.2 %, механические примеси (ГОСТ 6370–2018) – 1.0 %. По полученным данным исследуемый образец ОММ соответствовал ГОСТ 21046–86 “Нефтепродукты отработанные”.

Озонирование образца ОММ (100 мл) проводили при температуре 25 °С и давлении 1 атм в термостатируемом вращающемся реакторе с помощью лабораторного озонатора фирмы Shenzhen Blueocean Industry Co., Ltd (Китай) с мощностью заряда до 50 Вт. Концентрацию озона регулировали путем изменения мощности озонатора. В качестве озонируемого газа использовали газообразный кислород высокой чистоты марки 4.0. Скорость газового потока – 150 мл/мин. Концентрацию озона определяли с помощью измерителя концентрации озона ИКО-02 (ЗАО “МЭЛП”, Россия) (поглощение озоном в УФ-области спектра при $\lambda = 254$ нм). Суммарная экспериментальная ошибка определения концентрации озона составляла ± 2.5 отн. %. При обсуждении результатов учитывались данные об удельном расходе (УР) озона (г/кг) – количестве озона, фактически вступившего в реакцию с компонентами ОММ.

Образцы ОММ, озонированные при УР более 11 г/кг, после отстаивания разделялись на прозрачный масляный слой и осадок. Исходный и озонированный при малых УР озона образцы ОММ не очищались от механических примесей отстаиванием. Разделение продуктов осуществляли следующим образом: очищенное от механических примесей масло сливали, черный маслянистый осадок промывали *n*-гексаном для удаления углеводородных продуктов и фильтровали. Смесь нерастворимых и смолистых продуктов экстрагировали ацетоном для отделения смол. В результате получали очищенное от смолистых и механических примесей масло, кислородсодержащие смолы и гидрофобный порошкообразный остаток черного цвета. Выход смол в зависимости от УР озона составлял 2–3 мас. %.

С целью оценки фрагментарного состава в качестве образца сравнения для очищенного от смолистых и механических примесей ОММ использовали базовое минеральное машинное масло производства компании “Лукойл”.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Инфралюм-ФТ-801” (Россия) в области 400–4000 см⁻¹. Интенсивности полос поглощения нормировали по полосе при 1460 см⁻¹, характеризующей деформационные колебания C–H-связей алканов. Степень окисленности (K_o) масла рассчитывали из отношения суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения кислородсодержащих спиртовых и эфирных (1240 см⁻¹) и карбоксильных (1710 см⁻¹) групп к суммар-

ной интенсивности полос поглощения C_nH_n -алифатических (1920 см^{-1}) и C_nH_n -ароматических (3040 см^{-1}) групп:

$$K_o = (D_{1240} + D_{1710}) / (D_{1920} + D_{3040})$$

Термический анализ ОММ проводили с помощью термоанализатора Netzsch STA 409 (Германия): масса образца 10–20 мг, нагрев до $600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в среде гелия.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C продуктов получали с использованием спектрометра Bruker Avance AV 300 (Германия) на частоте 75 МГц с применением стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS); растворитель – дейтерированный хлороформ. Расшифровку и количественную интерпретацию спектров проводили в соответствии с методиками [10, 11].

Микроанализ элементного состава твердого остатка ОММ осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA (Япония), снабженного в качестве аналитической приставки рентгеноспектральным анализатором JED-2300.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние озонирования

Характеристика исходного и озонированных образцов ОММ приведена в табл. 1. В зависимости от мощности электрического разряда лабораторного озонатора возможно получение реакционного газа с содержанием озона 40–120 мг/л. Максимальная концентрация озона в озон-кислородной смеси достигается при мощности 40 Вт и мало изменяется при дальнейшем ужесточении условий. Увеличение расхода озона на реакцию с углеводородами ОММ достигается путем повышения продолжительности озонирования. С учетом разницы концентраций озона

на входе и выходе из реактора УР озона на реакцию с компонентами ОММ составил 3.5–20 г/кг (см. табл. 1).

По мере повышения количества поглощенного озона увеличивается кислотное число (КЧ) ОММ, значение которого изменяется от 0.35 мг/г у исходного образца до 1.30 мг/г у масла с максимальным УР озона (см. табл. 1). Значения K_o в зависимости от степени озонирования ОММ возрастают в 2–3 раза (см. табл. 1), что свидетельствует об увеличении суммарного количества эфирных, гидроксильных и карбоксильных групп в его составе.

Помимо химического состава в результате озонирования изменяются и реологические свойства ОММ. Так, на начальной стадии озонирования отмечается незначительное повышение кинематической вязкости (КВ) продукта, которое может быть обусловлено образованием в составе ОММ кислородсодержащих соединений с большей молекулярной массой (смола). Далее, до УР озона 7.5 г/кг КВ постепенно уменьшается, при этом масло после отстаивания остается черного цвета, что обусловлено присутствием диспергированных углеродных и металлических включений. При достижении УР озона 11 г/кг образец ОММ становится прозрачным, но еще имеет коричневую окраску из-за присутствия кислородсодержащих ароматических и непредельных соединений. После осаждения механических примесей КВ озонированного масла становится существенно ниже (на ~20 %), чем у исходного образца ОММ. Дальнейшее повышение УР озона уже не оказывает значимого влияния на изменение КВ и отражается лишь в колебаниях КЧ продукта (см. табл. 1).

Можно полагать, что осветлению ОММ при использовании высоких доз озонирования способствуют вторичные окислительные процессы. Инициированные озоном реакции окисления мо-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исходного и озонированных образцов ОММ

Мощность заряда, Вт	Продолжительность озонирования, ч	Удельный расход озона, г/кг	Кислотное число, мг/г	Степень окисленности K_o	Кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$
0	0	0	0.35	0.06	40.9
25.0	1	3.5	0.59	0.12	41.2
30.0	1	5.0	0.65	0.15	40.7
32.5	1	6.5	0.76	0.22	39.9
35.0	1	7.5	0.70	0.18	39.2
30.0	3	11.0	0.73	0.11	32.2
35.0	3	15.0	0.98	0.14	32.7
40.0	3	20.0	1.30	0.12	32.8

гут протекать с разрывом связей и образованием парообразных (H_2O) и газообразных (CO , CO_2) продуктов, а также приводить к формированию меж- и внутримолекулярных С–С- и С–О-сшивок [7] и, как следствие, к увеличению молекулярной массы соединений и появлению смолистых кислородсодержащих продуктов. С течением времени смолистые и нерастворимые в масле продукты осаждаются, агрегируя углеродные и металлические примеси ОММ, что обеспечивает осветление продукта и снижение его КВ (см. табл. 1). Таким образом, использование операции озонирования способствует очистке ОММ от металлических и сажистых продуктов эксплуатации автомобильных двигателей.

ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах ОММ начальной стадии озонирования (УР озона до 6 г/кг) снижается интенсивность полос поглощения ароматических СН-связей (3040 см^{-1}), при этом увеличивается интенсивность полос поглощения метильных, метиленовых (2920 , 1380 , 720 см^{-1}) и алициклических (970 см^{-1}) фрагментов. Также возрастает интенсивность полос поглощения кислородсодержащих групп: О–Н спиртов и фенолов (3400 см^{-1}), С=О лактонов и ангидридов (1770 см^{-1}), С=О алифатических (1730 см^{-1}) и ароматических (1710 см^{-1}) кислот, ароматических кетонов (1650 см^{-1}), С–О эфиров, фуранов и лактонов (1260 см^{-1}), S=O сульфоксидов (1300 , 1150 , 1050 см^{-1}) (рис. 1, табл. 2). Рост интенсивности полос при 1600 см^{-1} , характеризующей поглощение ароматических С=C-связей, возможно, обусловлен наложением поглощения от образующихся в условиях озонлиза сопряженных с ними С=О-групп, а также дикетонов в енольной форме [7].

При УР озона 6.5–7.5 г/кг значения интенсивностей полос поглощения отмеченных выше структурных групп и связей в ОММ проходят через экстремум и далее с определенной монотонностью изменяются в обратном порядке (рис. 1). Образцы высокой степени озонирования (УР озона более 11 г/кг) не отличаются выраженными изменениями интенсивностей полос поглощения.

В ИК-спектре смол обнаружены следующие особенности, характеризующие фрагментарный состав продуктов окисления ОММ (см. табл. 2): выраженные интенсивности полос поглощения валентных (2920 , 2850 см^{-1}), деформационных (1460 , 1380 см^{-1}) и скелетных (720 см^{-1}) колебаний CH_n -групп алифатического типа, повышен-

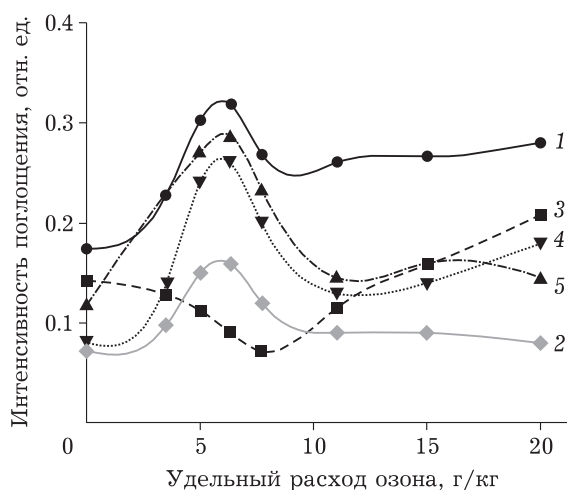


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах ОММ $(CH_n)_n$ -групп алканов D_{720} (1), CH_2 -групп циклоалканов D_{970} (2), СН-ароматических групп D_{3040} (3), С=О-групп алифатических кислот D_{1710} (4), С–О-групп эфиров и спиртов D_{1240} (5) от условий озонирования. Все интенсивности нормированы по полосе 1460 см^{-1} .

ТАБЛИЦА 2

Нормированная интенсивность характеристических полос поглощения некоторых групп и связей в ИК-спектрах образцов ОММ (D/D_{1460}), отн. ед.

Параметр	3400	3040	2920	2670	1770	1710	1600	1380	1240	1150	970	720
	–ОН	$C_{ар}H$	$C_{ал}H$	–ОН	С=О	С=О	С=C _{ар}	CH_3	С–О	С–О	$C_{нафт}H$	CH_2
Удельный расход озона, г/кг:												
0	0.03	0.14	3.01	0.11	0.01	0.08	0.06	0.56	0.12	0.11	0.07	0.17
5.0	0.05	0.11	2.19	0.24	0.07	0.24	0.24	0.71	0.27	0.26	0.15	0.30
11.0	сл. ^а	0.16	2.29	0.04	0.02	0.13	0.06	0.55	0.15	0.16	0.09	0.28
Смолы	1.50	0.10	1.82	0.13	–	0.20^{1710} 0.30^{1650}	0.18	1.04	0.67	6.17	0.77	0.18

Примечание. Прочерк обозначает отсутствие поглощения в этой области спектра.

^а слабая интенсивность полос поглощения.

ные интенсивности полос поглощения цикланов (2990–3015, 1030, 990, 910 см^{-1}), а также слабоинтенсивное поглощение в области колебаний СН- и С=C-связей ароматических колец (3040, 1610 см^{-1}). Это указывает на высокое общее содержание в смолистых продуктах соединений алифатического и/или алициклического характера. Кислородсодержащие структуры представлены, главным образом, циклическими простыми эфирами, кеталями и ацеталями (1080, 1030, 980, 950, 880 см^{-1}), свободными ОН-группами в полимерных структурах (3370 см^{-1}), енольными и хелатными ОН-группами (3200, 2760, 2720 см^{-1}), алифатическими и ароматическими (1730–1650, 1350, 880–860 см^{-1}) кислотами и димерами кис-

лот, а также сложными эфирами и лактонами (1770, 1650, 1240, 1190 см^{-1}).

ЯМР-спектроскопия

В табл. 3 и 4 приведены данные по относительному распределению атомов водорода и углерода в структурных фрагментах углеводородов масел и смол. На основании анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C определены значения нормализованных интегральных интенсивностей основных типов протонов и атомов углерода компонентов продуктов озонирования ОММ в сравнении с базовым минеральным маслом. Видно, что доминирующими компонентами в составе минеральных

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментарного состава нефтепродуктов по данным спектров ЯМР ^1H

Диапазон химических сдвигов, м. д.	Распределение атомов водорода по структурным фрагментам	Образец, отн. %		
		Базовое минеральное масло	ОММ, очищенное от механических примесей и смол	Смолы
0–1.0	СН ₃ -группы насыщенных соединений и СН ₃ -группы в γ - и более дальних положениях по отношению к ароматическому кольцу	30.51	22.87	14.5
1.0–2.0	СН ₂ -группы парафиновых цепей и цикланов, СН ₃ -группы в β -положении к ароматическому ядру	67.74	70.98	4.81
2.0–2.25	СН-группы парафиновых и нафтеновых фрагментов	0.46	1.54	0.15
2.25–2.8	СН ₃ -группы в α -положении к ароматическим фрагментам	0.48	2.24	0.21
2.8–4.5	СН- и СН ₂ -группы в α -положении к ароматическим фрагментам, СН ₂ - и СН ₃ -группы при альдегидных и эфирных группах, СН-группы при спиртах и эфирах	0.28	1.18	75.17
4.5–6.0	Атомы водорода олефиновых фрагментов	0.10	0.06	3.84
6.0–7.3	Атомы водорода моноароматических соединений	0.23	0.74	0.71
7.3–8.0	Атомы водорода конденсированных ароматических колец	0.07	0.35	0.31
8.0–8.6	Атомы водорода полициклических и гетероатомных ароматических колец	0.05	0.05	0.10
8.6–10.0	Н–С=О	0	0	0.12
10.0–12.0	О=C–ОН	0	0.01	0.07

ТАБЛИЦА 4

Параметры фрагментарного состава нефтепродуктов по данным спектров ЯМР ^{13}C

Образец	Диапазон химических сдвигов, м. д.								
	0–25	25–51	67–51	67–93	93–148	148–170	170–185	185–205	205–215
	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %								
	СН ₃	СН ₂	СН ₃ О	С _{alk} О	С _{ar} Н + С _{ar}	С _{ar} О	СООН, СОО–	СОН	С=О
Базовое минеральное масло	22.6	75.0	0	1.2	0.7	0.4	0	0	0.1
ОММ, очищенное от механических примесей и смол	20.8	75.9	0.3	1.2	1.2	0.4	0.1	0.1	0
Смолы	13.6	2.3	14.4	66.1	0.3	1.0	0.5	1.1	0.7

масел являются алифатические и нафтеновые углеводороды с химическими сдвигами сигналов в диапазоне 0–2.3 м. д. (см. табл. 3). Доля атомов водорода в составе алифатических фрагментов в базовом масле достигает 98 отн. %. У образца ОММ, очищенного от механических примесей и смол (УР озона 11 г/кг), этот показатель несколько ниже (95 отн. %) за счет распределения части протонов в составе ароматических (6.0–8.6 м. д.), в том числе алкилзамещенных (2.3–4.5 м. д.), фрагментов. Основными структурными единицами углеводородов масел являются CH_2 -группы парафиновых цепей и циклоалканов (68–71 отн. %); доля протонов в составе CH_3 -групп равна 25–31 отн. %. Содержание атомов водорода в ароматических (6.0–8.6 м. д.) и олефиновых (4.5–6.0 м. д.) структурах весьма незначительно – менее 1 отн. %.

По данным ^1H ЯМР-спектроскопии, распределение компонентов смолистых продуктов принципиально различается. Доля атомов водорода в составе парафиновых и нафтенных фрагментов (0–2.3 м. д.) в смолах значительно ниже, чем в маслах, при этом заметно возрастает относительное содержание протонов в составе олефиновых структур (4.5–6.0 м. д.). Основная доля протонов (75 отн. %) приходится на CH_3 -, CH_2 - и CH -группы при альдегидных, эфирных и спиртовых группах (2.3–4.8 м. д.). В ЯМР-спектрах смол наблюдается химический сдвиг протонов в составе карбонильной (8.6–10.0 м. д.) и карбоксильной (10.0–12.0 м. д.) групп (см. табл. 3, рис. 2).

Анализ данных спектров ЯМР ^{13}C масел показал, что по распределению атомов углерода

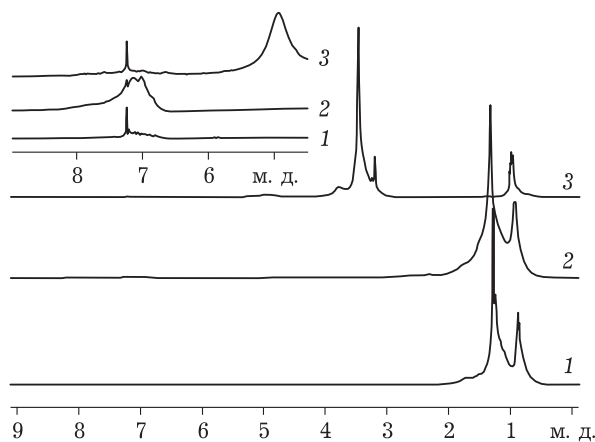


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H базового минерального масла (1), очищенного методом озонирования ОММ (2) и кислородсодержащих смол (3). На врезке область спектра в интервале 4.5–9.0 м. д.

образцы базового масла и ОММ, очищенного от механических примесей и смол (УР озона 11 г/кг), идентичны по составу, что свидетельствует о сохранении углеводородного состава масел после их эксплуатации, озонирования и отделения побочных продуктов. Основная доля атомов углерода (~98 отн. %) масел имеет алифатическую природу (0–51 м. д.). В смолистых продуктах большая доля атомов углерода (66 отн. %) входит в состав С–О-связей алифатических (алициклических) структур (67–93 м. д.), что согласуется с данными ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии (см. табл. 2, 3). Небольшая часть (~2 отн. %) атомов углерода входит в состав периферийных карбоксильных, альдегидных и кетонных групп (170–215 м. д.) (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 5

Результаты термического анализа ОММ и продуктов его озонирования

Образец	$(T_n - T_k)$, °С	T_{\max} , °С	V_{\max} , %/мин	Δm , %		
				в интервале температур, °С		
				25–340	340–600	25–600
ОММ исходный	340–480	419.6	11.9	15.7	83.0	98.7
ОММ, очищенный от механических примесей и смол	285–445	381.0	10.0	31.8	67.1	98.9
Смолы	120–287	197.7	4.6	59.4	35.0	94.4
	287–325	297.6	1.3			
	325–420	382.9	6.5			
Базовое минеральное масло	370–470	445.2	18.5	3.7	95.8	99.5

Примечание. $T_n - T_k$ – температурный интервал начала (T_n) и окончания (T_k) основного выделения летучих продуктов; T_{\max} – температура максимального выделения летучих продуктов; V_{\max} – максимальная скорость выделения летучих продуктов; Δm – потеря массы образцов в соответствующем температурном интервале.

^a 340 °С – предел отгона легких фракций для ОММ (ГОСТ 21046–86).

Очевидно, что особенности состава смолистых продуктов, выделенных из озонированных ОММ, обусловлены влиянием окислительных преобразований масел в условиях их эксплуатации и под действием озона. Окисление масел сопровождается деструкцией реакционноспособных связей углеводов, частичным дегидрированием, образованием как маслорастворимых кислородсодержащих соединений, так и более высокомолекулярных, циклизированных, сшитых через углерод-углеродные и углерод-кислородные мостики структур, слагающих основу смолистых продуктов.

Термический анализ

Наблюдаемые по результатам ИК- и ЯМР-спектроскопии преобразования структурных фрагментов компонентов озонированных масел неизбежно сопровождаются преобразованием их фракционного состава, который косвенно может быть оценен по данным термического анализа (табл. 5).

У осветленного озонированного образца ОММ (УР 11 г/кг) в интервале отгона легких фракций (<340 °С) существенно увеличивается (вдвое) количество выделившихся продуктов по сравнению с исходным ОММ. Интервал основного выделения летучих продуктов расширяется (на 20 °С) и сдвигается в низкотемпературную область процесса; также снижаются температура (T_{\max}) и скорость (V_{\max}) максимального выделения продуктов. Данные изменения свидетельствуют о том, что состав очищенного от смол и механических примесей ОММ представлен большей долей соединений с относительно низкой температурой кипения (T_k). Это могут быть как кислородсодержащие вещества, образованные в результате реакций окисления, деструкции ароматических и непредельных соединений [7], так и легкие углеводородные соединения, доля которых возрастает в результате осаждения высокомолекулярных смолистых продуктов.

Кислородсодержащие смолы, выделенные из озонированного образца ОММ, в условиях термолиза в инертной атмосфере проявляют признаки как кислородсодержащих соединений (интенсивная деструкция групп –ОН, С–О и –С=О

в низкотемпературной области 120–325 °С), так и углеводородной основы (разложение в интервале 325–420 °С). Основная потеря массы (59.4 %) приходится на низкотемпературную область процесса, что свидетельствует о высокой доле кислородсодержащих групп в составе смол. Широкий интервал разложения, множество плато и слабовыраженных пиков на низкотемпературном максимуме свидетельствуют о разнообразии типов кислородных групп и форм их связей с углеводородными фрагментами смолистых продуктов. Второй максимум выделения летучих веществ при термической деструкции смол совпадает по температуре с основным максимумом термолиза озонированного ОММ, что указывает на однотипность углеводородных фрагментов этих продуктов.

Элементный анализ механических примесей ОММ

Данные элементного состава выделенного из ОММ порошкообразного остатка (табл. 6) свидетельствуют о присутствии в нем углеродистых продуктов (35.3 мас. %), кислорода (23.9 мас. %), по-видимому, в составе оксидов и солей металлов (главным образом, железа (20.9 мас. %) и алюминия (2.4 мас. %)), а также серы (1.5 мас. %), кальция (6.7 мас. %) и кремния (5.6 мас. %). Содержание других металлов (калий, титан, хром, никель, медь, цинк) не превышает 1 мас. %. Происхождение этих компонентов – результат механического износа металлических частей двигателей, нагар, компоненты присадок, песок и глина.

Направления использования продуктов озонирования ОММ

Выполненные нами ранее исследования [12, 13] показали, что ОММ легкой степени озонирования, содержащие диспергированные механические и смолистые продукты, хорошо зарекомендовали себя в качестве эффективных флото-реагентов при флотации коксующихся углей.

Очищенные от механических и смолистых продуктов ОММ могут использоваться в качестве дополнительных углеводородных ресурсов при получении новых базовых масел широкого назначения [2].

ТАБЛИЦА 6

Элементный анализ порошкообразного остатка ОММ, мас. %

С	О	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
35.3	23.9	0.7	2.4	5.6	0.3	1.5	0.5	0.5	6.7	0.1	0.2	20.9	0.2	0.2	0.8

Смолы, выделенные из озонированных ОММ, могут быть задействованы для производства битумов, разновидностей нефтяного углерода, природных депрессаторов, для изоляции трубопроводов и т. д. [5, 6].

Компоненты твердого порошкообразного остатка ОММ также являются ценными вторичными материальными ресурсами благодаря наличию органических и минеральных компонентов, отсутствию токсичных примесей, поэтому могут найти применение в качестве исходного материала или добавок в основные смеси при производстве асфальто- и цементно-бетонных материалов технического назначения [5, 6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены основные особенности озонирования ОММ и закономерности преобразования структурных фрагментов их компонентов, которые заключаются в следующем:

1) озонолитическая обработка ОММ с целью отделения механических и смолистых продуктов более эффективна при удельном расходе озона ~11 г/кг;

2) в реакциях с озоном участвуют главным образом непредельные соединения и алкильные заместители ароматических структур, что способствует увеличению в составе ОММ соединений с *n*- и циклоалкильным углеводородным каркасом;

3) озонирование нефтепродуктов способствует появлению в их составе кислородсодержащих соединений различной функциональности: альдегидов, кислот, линейных и циклических эфиров, которые пополняют состав смолистых продуктов;

4) фрагментарный состав ОММ после озонирования и отделения механических и смолистых продуктов становится близким к базовым минеральным маслам;

5) продукты озонирования ОММ – очищенные масла, смолы, минеральные осадки – могут быть вторично использованы в качестве исходного сырья или компонентов в нефтехимической и других отраслях промышленности.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФИЦ УУХ СО РАН А. В. Шиляеву, Ю. А. Харлампенковой, Р. И. Фурега, С. А. Созинову, С. Ю. Лырщикову, Л. М. Хицовой за помощь в выполнении работы и проведении физико-химических методов анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Обзор российского рынка смазочных материалов, 2015 год [Электронный ресурс]. URL: [https://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY-russian-lubricants-market-rus/\\$FILE/EY-russian-lubricants-market-rus.pdf](https://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/EY-russian-lubricants-market-rus/$FILE/EY-russian-lubricants-market-rus.pdf) (Дата обращения 30.10.2018).
- 2 Pawlak Z., Urbaniak W., Kaldonski T., Styp-Rekowski M. // *Ecological Engineering*. 2010. Vol. 36. P. 1761–1764.
- 3 Ucar S., Özkan A. R., Karagöz S. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016. Vol. 119. P. 233–241.
- 4 Fernandes Sara R. M., Silva Hugo M. R. D., Oliveira Joel R. M. // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 160. P. 714–724.
- 5 Pawlak Z., Urbaniak W., Kaldonski T., Styp-Rekowski M. // *Ecological Engineering*. 2010. Vol. 36. P. 1761–1764.
- 6 Jafari A. J., Hassanpour M. // *Resources, Conservation and Recycling*. 2015. Vol. 103. P. 179–191.
- 7 Zaikov G. E., Rakovsky S. K. *Ozonation of Organic and Polymer Compounds*. Shawbury, Shropshire: Smithers Rapra. 2009. 412 p.
- 8 Лихтерова Н. М., Лунин В. В., Торховский В. Н., Сазонов Д. С., Васильева Е. С., Кириллова О. И. // *Химия и технология топлив и масел*. 2006. № 4. С. 18–21.
- 9 Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Клейн М. С. // *Кокс и химия*. 2018. № 8. С. 24–28.
- 10 Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича*. М.: Мир, Бином, 2006. 438 с.
- 11 Садыков Б. Р., Стариков В. П., Садыков Р. Х., Калабин Г. А. // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 1. С. 25–30.
- 12 Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Клейн М. С., Авид Б. // *Кокс и химия*, 2018. № 9. С. 2–7.
- 13 Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Клейн М. С. // *Химия тв. топлива*. 2018. № 4. С. 41–46.