

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

**ГРИГОРОВ АНДРІЙ БОРИСОВИЧ**



УДК 665.765 : 621.89.017

**НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ПЛАСТИЧНИХ  
МАСТИЛ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ**

Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161- Хімічні технології та інженерія)

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дніпро – 2020

Дисертація є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, с. н. с.

**Чешко Федір Федорович,**

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»,  
вчений секретар

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор

**Бойченко Сергій Валерійович,**

Національний авіаційний університет,  
професор кафедри хімії і хімічної технології,  
науковий керівник Українського науково-дослідного та навчального центру хіммотології та сертифікації ПММ і ТР;

доктор технічних наук, професор

**Гринишин Олег Богданович,**

Національний університет «Львівська політехніка»,  
професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу

доктор технічних наук, доцент

**Малий Євген Іванович,**

Національна металургійна академія України (НМетАУ),  
професор кафедри металургійного палива та вогнетривів

Захист відбудеться «11» лютого 2021 р. о 11<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4.

Факс: +38(056) 745 41 96, e-mail: d0808405-nmetau@metal.nmetau.edu.ua.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національної металургійної академії України (м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4).

Автореферат розісланий «28» березня 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 08.084.05,  
к.т.н., доцент

М.С. Чемеринський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Пластичні мастила (ПМ) завдяки здатності виконувати свої функції у специфічних умовах експлуатації (на вертикальних поверхнях тертя, при значних навантаженнях та швидкостях обертання, тощо) належать до числа нафтопродуктів, які користуються значним попитом. Сучасний ринок нафтопродуктів України, зокрема ПМ, головним чином (до 80-90 %) складається з матеріалів закордонного виробництва, що пов'язано насамперед з гострим дефіцитом нафтової сировини для виробництва дисперсійного середовища мастил та значною вартістю металевих мил – їх дисперсної фази.

У зв'язку з цим особливої актуальності набувають роботи, що присвячені розширенню сировинної бази процесу виробництва ПМ на нафтохімічних виробництвах України, підвищенню їх конкурентоспроможності за рахунок зниження собівартості та підвищення рівня експлуатаційних властивостей. Це можливо при залученні до процесу виробництва ПМ замість класичних сировинних компонентів вторинної сировини, яка характеризується значними об'ємами накопичення та потенціалом властивостей. А зважаючи на те, що вона представлена, насамперед, рідкими і твердими промисловими та побутовими відходами, то в такий спосіб додатково вирішується і питання зменшення екологічного навантаження на навколишнє середовище.

На сьогоднішній день для виробництва ПМ можна використовувати широкий спектр вторинної сировини, але це неможливо без застосування глибокого очищення вихідних матеріалів, яке потребує впровадження складних багатостадійних процесів, залучення вартісного спеціального технологічного обладнання та компонентів, розробки технологій утилізації значних обсягів побічних продуктів. Спростити технологію виробництва ПМ з вторинної сировини та одночасно з тим зберегти позитивний потенціал її властивостей для отримання конкурентоспроможної продукції високої якості, можливо за рахунок розробки критеріїв щодо вибору основної сировини для виробництва ПМ та розробки спрощених технологічних прийомів її переробки, придатних для впровадження безпосередньо на підприємствах-виробниках та споживачах паливно-мастильної продукції.

Для цього необхідно вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються при виробництві ПМ, і впливу на їх властивості обраної сировини та параметрів технологічного режиму її переробки. Також необхідна розробка та впровадження кількісних критеріїв оцінювання властивостей отриманого ПМ, в першу чергу, однієї з його найважливіших характеристик – адгезійних властивостей.

Впровадження простих способів рециклінгу вторинної сировини безпосередньо на промислових майданчиках основних виробників і, головне, споживачів мастильних матеріалів, дозволяє вирішити важливу науково-практичну проблему забезпечення стрімко зростаючого попиту на мастильні матеріали дешевими та якісними ПМ вітчизняного виробництва.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку (рециклінг відпрацьованих нафтопродуктів, дослідження і технологія виготовлення товарних нафтопродуктів) кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «ХП» і здійснювалася відповідно до Закону України «Про наукову і науково-технічну діяльність» №848-VIII від 16.07.2019.

Робота виконувалась у відповідності до Енергетичній стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» (редакція від 18 серпня 2017 р.) №605-р.

Робота пов'язана з виконанням ініціативних договорів «Інтенсифікація масообмінних процесів переробки нафти і отримання очищених нафтових дистилатів» №0118U003968 та «Дослідження процесів переробки промислових та побутових відходів у будівельні та мастильні матеріали» №0120U100597.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є вирішення важливої науково-практичної проблеми: розширення теоретичних уяв, дослідження та розробка процесу отримання пластичних мастил на заміну імпортованим з наявної доступної сировини.

Для досягнення поставленої мети визначені такі завдання:

1. На основі критичного аналізу та розвитку наявних теоретичних уявлень щодо взаємозв'язку властивостей пластичних мастил, природи вихідних компонентів та технологічних параметрів їх переробки виробити науково-технологічні принципи застосування альтернативних матеріалів для отримання пластичних мастил, здатних замінити імпортовані змащувальні матеріали.

2. Розробити науково-практичні критерії вибору основних компонентів для отримання якісних пластичних мастил за альтернативною технологією, придатною до поточних вітчизняних умов.

3. Визначити наукові та технологічні засади підготовки (обробки) обраних матеріалів для отримання дисперсійного середовища та дисперсної фази з метою досягнення необхідної структури та наперед заданого рівня експлуатаційних властивостей.

4. Теоретично обґрунтувати і розробити наукові засади диспергування та усереднення дисперсної фази у дисперсійному середовищі, що дозволить отримати пластичні мастила, які за своїми якісними характеристиками будуть відповідати існуючим промисловим зразкам.

5. Розробити дослідницькі методики, що дозволять кількісно оцінювати експлуатаційні властивості отримуваних мастил, зокрема – адгезійну стійкість, температуру самозаймання дисперсійного середовища та ін.

6. Сформулювати теоретичні уявлення щодо можливих фізико-хімічних механізмів взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища пластичних мастил під час утворення їх як дисперсної системи з застосуванням різних технологічних прийомів.

7. Дослідити та експериментально обґрунтувати вплив технологічних параметрів на властивості отримуваних пластичних мастил, взаємозв'язок між

основними експлуатаційними характеристиками пластичних мастил, отриманих за розроблюваними принципами.

8. Встановити закономірності зміни властивостей пластичних мастил, отриманих на базі розроблених науково-практичних засад, від властивостей сировини та основних технологічних параметрів виробництва та застосування.

9. На підставі проведених досліджень розробити раціональну технологічну схему виробництва пластичних мастил з вихідних матеріалів, оптимальних для вітчизняних умов.

10. Дослідити та визначити екологічно безпечні способи утилізації відпрацьованих пластичних мастил, отриманих за розробленими технологіями.

**Об'єкт дослідження** – вплив властивостей сировинних матеріалів та технологічних параметрів їх переробки на експлуатаційні властивості пластичних мастил.

**Предмет дослідження** – процес спрямованого формування властивостей пластичних мастил на оливо-полімерній основі.

**Методи дослідження.** У процесі вивчення стану питання по темі дисертаційної роботи застосовувався такий метод дослідження, як критичний аналіз, узагальнення та порівняння. При теоретичних дослідженнях використовувався аналітичний метод, що базується на фундаментальних законах хімії, фізики, механохімії, матеріалознавства та нормативно-гіпотезотворчий метод, який дефіцит емпіричного чи теоретичного матеріалу компенсує гіпотезами. В експериментальній частині дисертаційної роботи властивості сировини та кінцевого продукту – пластичного мастила визначалися за показниками, передбаченими ДСТУ 4106-2002 «Оливи мастильні. Номенклатура показників» та ДСТУ 4310:2004 «Мастила. Номенклатура показників якості», відповідно. При цьому використовувалися наступні стандартизовані (ГОСТ, ДСТУ, DIN, ASTM) та дослідницькі методи: визначення температури самозаймання, визначення зовнішнього вигляду, фур'є-ІЧ спектроскопія, мікроскопічні дослідження, визначення захисних властивостей за поляризаційними залежностями, визначення адгезійних властивостей у центрифугі. Обробка отриманих експериментальних даних здійснювалася первинними та вторинними методами математичної статистики з використанням програм STATISTICA 10.0. та MS Excel.

### **Наукова новизна отриманих результатів**

В дисертаційній роботі вперше:

- теоретично обґрунтовано і визначено наукові засади спрямованого формування властивостей пластичного мастила, котрі полягають у збереженні позитивного потенціалу властивостей дисперсійного середовища, шляхом визначення методу попередньої підготовки та типу дисперсної фази; визначення способу диспергування дисперсної фази і технологічних параметрів подальшої переробки отриманої дисперсної системи;

- теорію гіперрадікалізації при термомеханічній молекулярній деструкції частинок дисперсної фази застосовано для визначення типів матеріалів, придатних для використання у якості дисперсної фази пластичних мастил а

також розробки технологічних засад процесів отримання пластичних мастил. Зокрема, вперше визначено придатність полімерних матеріалів типу ПНТ, ПВТ та ПП з температурою плавлення 100-170 °С в якості дисперсної фази для отримання стійких композитів на основі вуглеводневого дисперсійного середовища мінеральної та синтетичної природи;

- сформульовано теоретичні уявлення щодо хімізму взаємодії активних радикалів частинок дисперсної фази, отриманих при її термомеханічній деструкції в інтервалі температур 130-180 °С, з реакційно активними групами продуктів окиснення дисперсійного середовища пластичних мастил (альдегіди, кетони, спирти, вільні органічні кислоти), що від нього залежать адгезійні властивості і колоїдна стабільність пластичних мастил;

- встановлено, що для дисперсної системи на основі вуглеводневого дисперсійного середовища і полімерної дисперсної фази незалежно від масового співвідношення фаз, температура утворення дисперсної структури, що дорівнює 200 °С є критичною бо за неї досягається мінімальне значення колоїдної стабільності (в залежності від групи дисперсійного середовища на рівні 5,0-7,0 %) та максимальне значення адгезійних властивостей (в залежності від групи дисперсійного середовища на рівні 3100-4700 об/хв.) а при подальшому нагріванні ці властивості стрімко погіршуються;

- теоретично обґрунтовано і доведена можливість отримання висококиплячих фракцій термічної деструкції полімерної сировини, що характеризуються високим потенціалом властивостей (пенетрація у межах 156-245 мм×10<sup>-1</sup>, температура краплепадіння у межах 56-110 °С, адгезійні властивості у межах 5000-8000 об/хв., висока водостійкість), і можуть використовуватися у якості високоефективних консерваційних однокомпонентних пластичних мастил;

- доведено, що оливо-полімерні дисперсні системи можуть бути умовно сумісними з мастилами на основі кальцієвих солей жирних кислот; за вперше розробленому методу кількісної оцінки адгезійних властивостей та стандартному методу визначення температури краплепадіння умовна сумісність розроблених дисперсних систем досягається при масових співвідношеннях відповідно 90:10 та 50:50 %.

Набуло подальшого розвитку:

- дослідження впливу величини в'язкості та індексу в'язкості дисперсійного середовища на показники, що характеризують стабільність пластичного мастила, отриманого на його основі, а також його реологічні та адгезійні властивості;

- визначення впливу концентрації полімерної дисперсної фази на основні властивості пластичного мастила (пенетрацію, колоїдну стабільність, температуру сповзання та крапання) та обґрунтовано її оптимальне значення, в залежності від групи базової оливи і типу полімеру.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

1. Вперше розроблено науково-технологічні засади виробництва пластичних мастил з вторинної сировини - промислових та побутових відходів, які репрезентовані рідкими та твердими вуглеводневими матеріалами.

2. Вперше розроблено та апробовано у лабораторних умовах метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил, який враховує вплив на результати дослідження тих чинників (як температура, та товщина шару нанесення), котрі виникають при реальній експлуатації мастила у вузлі агрегату.

3. Вперше розроблено принципові технологічні схеми виробництва одно- та двокомпонентних пластичних мастил з вторинної сировини, промислове впровадження яких, дозволяє отримати продукти з експлуатаційними властивостями, що відповідають вимогам нормативної документації до антифрикційних, ущільнюючих та консерваційних пластичних мастил.

4. Вперше запропоновано напрями утилізації відпрацьованих пластичних мастил з вторинної сировини, реалізація котрих дозволяє отримувати що технологічне паливо, то й будівельні матеріали широкого спектру застосування.

5. За результатами проведених досліджень оформлено 4 патенти України на корисну модель: змащувальна композиція (№125355), консерваційне пластичне мастило (№133435), спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил (№137396), спосіб переробки поліпропіленових відходів (№139688).

6. Результати дисертаційної роботи, зокрема технологічна схема виробництва пластичних мастил з вторинної сировини, було реалізовано на виробничому майданчику ТОВ «Сєверодонецький АБЗ». Отримані у результаті виконання дисертаційної роботи пластичні мастила з вторинної сировини були застосовані на ТОВ «Хімконсалтинг Трейд» для змащування вузлів основного та допоміжного устаткування, яке приймає участь у технологічному процесі переробки вуглеводневої сировини у товарні нафтопродукти, що дозволило підвищити верхню температурну границю роботи вузлів технологічного обладнання на 20-35 °С. При реалізації виробничого процесу на підприємстві ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд» замість пластичних мастил марок Солідол «Ж-2» та ПВК гарматне, були використані пластичні мастила, отримані з вторинної сировини, що за даними підприємства, дозволило отримати розрахований сумарний річний економічний ефект, на рівні 40228,65 грн./т.

7. Результати дисертаційної роботи використанні у навчальному процесі на кафедрі «технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» у матеріалах дисциплін «Методи дослідження якості нафти та нафтопродуктів», «Фізика і хімія палив, олив, мастил», «Автомобільні експлуатаційні матеріали», «Рециклінг та ресурсозбереження в галузі», «Сучасні технології в галузі», «Проектування виробництв переробки горючих копалин і використання комп'ютерних технологій» за спеціалізацією 161-05 «Технології переробки нафти, газу та твердого палива»; на кафедрі технічної експлуатації та сервісу автомобілів «Харківського національного автомобільно-дорожнього університету» у матеріалах дисциплін «Основи експлуатації транспортних засобів», «Експлуатаційні матеріали» за спеціалізацією 275 «Транспортні технології (за видами)»; на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу

Національного університету «Львівська політехніка» у матеріалах дисциплін «Технологія переробки нафти і газу. Частина 3», «Сучасні технології переробки горючих копалин. Частина 2» за спеціальністю 161- хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»).

8. Очікуваний економічний ефект від виробництва двокомпонентних пластичних мастил з вторинної сировини, з рівнем експлуатаційних властивостей не нижче ніж у Солідол «Ж-2», складає 15386,5 грн./т, а однокомпонентних пластичних мастил з вторинної сировини, з рівнем експлуатаційних властивостей не нижче ніж у ПВК гарматне - 11310 грн./т.

**Особистий внесок здобувача.** Особисто здобувачем були сформульовані мета і основні завдання дисертаційної роботи; розроблена програма проведення досліджень; обґрунтовані необхідність розширення сировинної бази процесу отримання пластичних мастил за рахунок вторинної сировини; розроблено і скомпоновано лабораторну установку (реактор) для отримання пластичних мастил; проведені лабораторні дослідження по визначенню показників, що характеризують властивості сировини та кінцевого продукту; виконано узагальнення, аналіз та статистичну обробку отриманих в процесі лабораторного дослідження експериментальних даних. Здобувачем разом з науковим консультантом були сформульовано гіпотезу щодо спрямованого формування властивостей пластичного мастила, отриманого з вторинної сировини, що охоплює усі стадії його виробництва. Внесок автора в роботи, опубліковано у співавторстві, полягав у реалізації досліджень, безпосередній участі в аналізі та інтерпретації даних, підготовці публікацій і проведенні дослідно-промислових випробувань.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на 16-ти міжнародних науково-практичних та науково-технічних конференціях: XX Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2012), (м. Харків, 2012 р.); XXI міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2013), (м. Харків, 2013 р.); VII науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2014 р.); XXIV міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD–2016), (м. Харків, 2016 р.); VIII науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2016 р.); VIII міжнародна науково-технічна конференції «Хімія та сучасні технології», (м. Дніпро, 2017 р.); XIX наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії», (м. Одеса, 2017 р.); IX науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів, 2018 р.); I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, (м. Харків, 2018 р.); XXI міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2018», (м. Северодонецьк, 2018 р.); XXVI Міжнародна науково-практична



конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2018), (м. Харків, 2018 р.); XXII міжнародна науково-технічна конференція «Технологія-2019», (м. Сєвєродонецьк, 2019 р.); IX Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», (м. Дніпро, 2019 р.); XXVII Міжнародна науково-практична конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (MicroCAD-2019), (м. Харків, 2019 р.); міжнародна науково-практична конференція «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій, матеріали», (м. Харків, 2019 р.); III Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин, (м. Харків, 2020 р.).

**Публікації.** Основні положення дисертаційної роботи викладені у 47-х наукових працях: розділи у 2 монографіях; 25 статей у наукових фахових виданнях, з яких 11 статей – у наукових періодичних виданнях іноземних держав та публікації у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних, 1 стаття у закордонному періодичному виданні; 4 патенти України на корисну модель, 16 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій. Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора на окремих етапах досліджень і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, шести основних розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 374 сторінки: 176 рисунків за текстом, 35 таблиць за текстом, 386 найменувань використаних літературних джерел на 49 сторінках, 8 додатків на 53 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** висвітлено загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, наведено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів дисертації, апробацію та кількість публікацій де викладені основні положення дисертації, а також її структуру та об'єм.

**У першому розділі** піддано критичному аналізу сучасні уявлення щодо поняття «пластичне мастило», характеристики основних компонентів ПМ (ДС, ДФ, наповнювач та присадки) та зумовлені ними і їх співвідношенням експлуатаційні властивості ПМ; наведено перелік основних показників якості та класифікацій ПМ, які прийняті сьогодні в Україні, країнах ЄС і в США.

Зазначено, що стійкому розвитку галузі виробництва ПМ в Україні буде сприяти зменшення імпортозалежності за рахунок підвищення рівня якості продуктів вітчизняної хімічної промисловості, розширення обсягів виробництва та зменшення собівартості кінцевого продукту. Вирішенню цих питань може посприяти розширення сировинної бази технологічного процесу за рахунок

використання у якості основних компонентів ПМ (дисперсійного середовища, дисперсної фази та наповнювача) вторинної сировини.

Для використання вторинної сировини у виробництві ПМ вона повинна відповідати наступним вимогам: бути наявною у кількості, що забезпечить промислові обсяги її використання; бути безпечною при переробці (мати III або IV клас небезпеки); мати низьку вартість; мати хімічний склад, подібний до складу основних компонентів товарних ПМ; бути придатною до переробки; бути сумісною з іншими компонентами; володіти певним позитивним потенціалом властивостей; зумовлювати можливість інтегрування технології у відповідні діючі промислові схеми з застосуванням наявного обладнання.

Враховуючи ці вимоги, в дисертаційній роботі, з метою отримання ПМ, здатних за своїми експлуатаційними властивостями замінити існуючі промислові аналоги при цьому, виробництво яких, буде сприяти поліпшенню екологічної ситуації в Україні, у якості дисперсійного середовища було обрано відпрацьовані змащувальні оливи (ВЗО) та фракції – продукт термічної деструкції цих олив та нафтового шламу (НШ), отриманих при температурах 420-450 °С та атмосферному тиску.

Сьогодні, у технічній літературі зустрічається ряд робіт, присвячених використанню ВЗО у якості ДС антифрикційних ПМ на кальцієвих милах, але усі вони базуються на здійсненні глибокої очистки ВЗО від залишкової концентрації присадок та продуктів старіння вуглеводнів – органічних кислот, смолисто-асфальтенових речовин. Це пов'язано з негативною дією цих речовин на структуру мильних ПМ. Але слід враховувати, що означені речовини володіють високими захисними та протизносними властивостями, завдяки чому, їх можна розглядати як присадки. Отже, для збереження позитивного потенціалу властивостей сировини, який буде забезпечувати високий рівень властивостей ПМ, необхідно визначити компоненти ДС та ДФ, які будуть сумісними один з одним без складної попередньої підготовки (очистки).

Зважаючи на це, у якості ДФ для отримання двохкомпонентних та сировиною для отримання однокомпонентних ПМ, нами було обрано вторинну поліолефінову сировину (поліетилен низького та високого тиску (ПНТ та ПВТ), поліпропілен (ПП) та полістирол (ПС)), наповнювачами – сиру гуму та целюлозу, вторинний вулканізований каучук (ВВК) та вторинна целюлоза (ВЦ).

**У другому розділі** представлені матеріали щодо характеристики, складу та властивостей обраних компонентів ПМ.

Усі лабораторні зразки ПМ, отримані та досліджені у рамках виконання даної дисертаційної роботи, виготовлені на базі ВЗО мінерального та напівсинтетичного походження різних груп за функціональним призначенням:

- 1) Група I – моторні оливи (класів в'язкості SAE15W-40, SAE10W-40);
- 2) Група II – трансмісійні оливи (марки ТАД-15и, ТАД-17и);
- 3) Група III – гідравлічні оливи (марки НЛР-46);
- 4) Група IV – індустріальні оливи (марки I-40А, I-50А).

В даній роботі у якості дисперсної фази окрім вихідних речовин досліджувалась наступна вторинна поліолефінова сировина: вироби з

поліетилену низького тиску (ПНТ) за ДСТУ 7275:2012; вироби з поліетилену високого тиску (ПВТ) за ГОСТ 16337-77; вироби з поліпропілену (ПП) та полістиролу (ПС) за ТУ У 25.2-35732699-001:2010 та ТУ 14338211.001-95 відповідно.

Були проведені дослідження по отриманню з вторинної сировини, як двохкомпонентних ПМ, так і однокомпонентних ПМ – продуктів термічної деструкції полімерної сировини. Методика отримання двохкомпонентних ПМ, наведена на рис. 1, а схеми лабораторних установок на рис. 2.

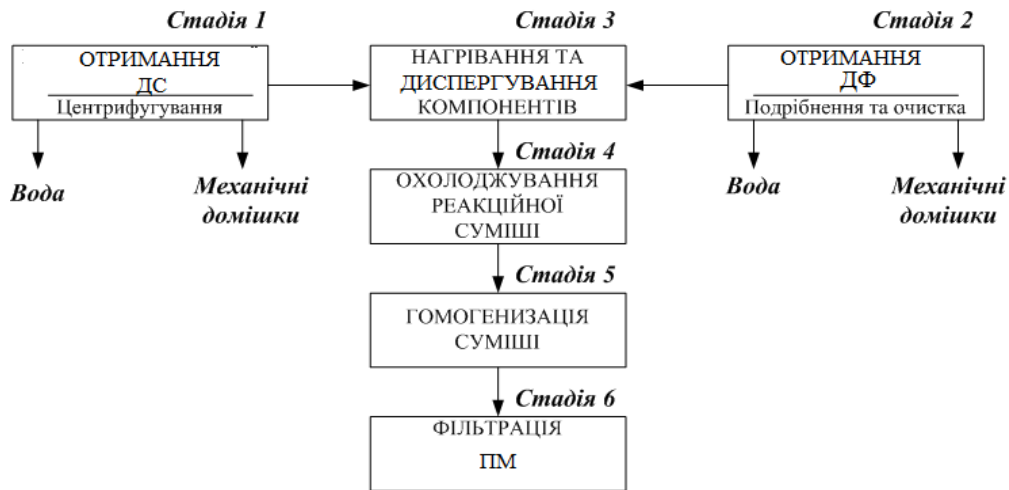


Рис. 1. Методика отримання проб двохкомпонентних ПМ

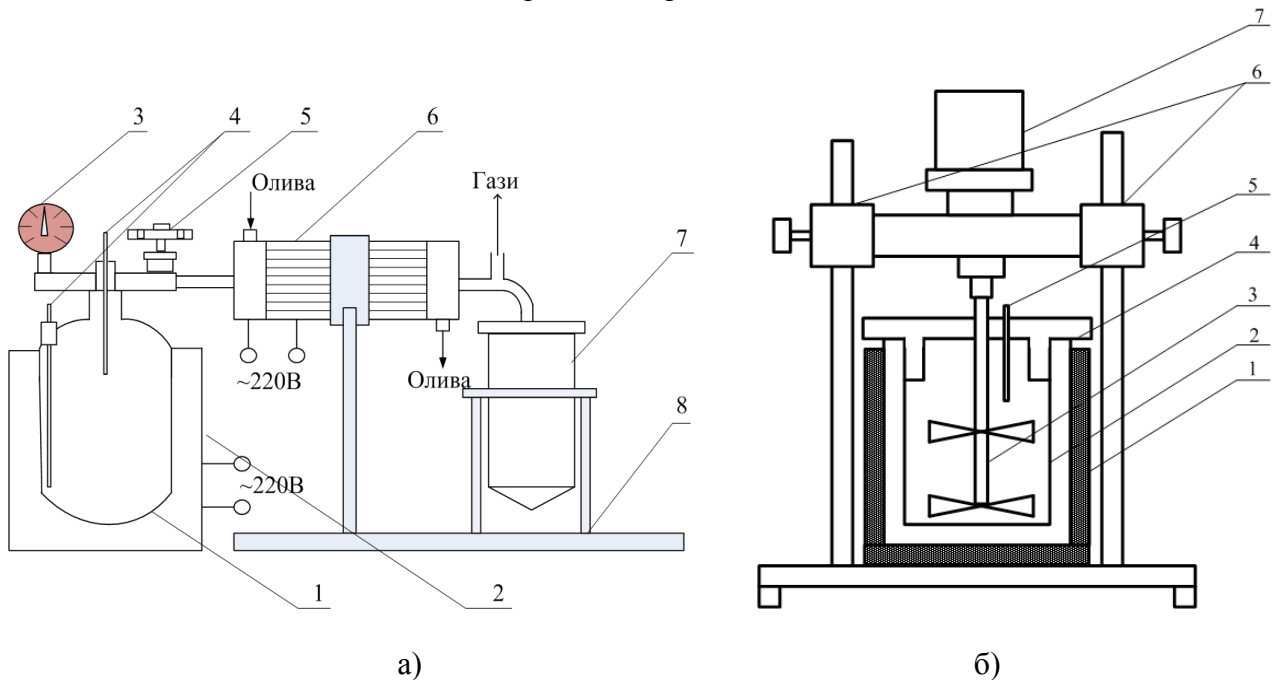


Рис. 2. Схеми установок для лабораторного отримання ПМ:

а) реактор термічного крекінгу сировини: 1 – реактор, 2 – електрична пічка, 3 – манометр, 4 – термопари, 5 – вентиль для регулювання тиску, 6 – конденсатор-охолоджувач, 7 – приймач, 8 – підставка; б) реактор з перемішуючим пристроєм: 1 – електрична пічка, 2 – стакан, 3 – механічний пристрій для перемішування, 4 – кришка стакана, 5 – термопара, 6 – стійки, 7 – електричний двигун

Для отримання дисперсійного середовища ПМ з ВЗО видалялися механічні домішки і вода (відстоюванням при 90-110 °С впродовж 90-180 хв., або центрифугуванням при 5000 об/хв. впродовж 90 хв.) або ВЗО та НШ піддавалися термічному крекінгу у реакторі періодичної дії (див. рис. 2, а) з подальшим фракціонуванням на лабораторній установці у відповідності до ASTM D 86.

Крім того, для отримання ДС використовувалася вакуумна дистиляція ВЗО, у відповідності до ASTM D 86. Підготовка дисперсійного середовища за рахунок вакуумної дистиляції здійснювалася при залишковому тиску 1,33-1,99 кПа до температури, при якій відганяється близько 95,0 % вихідної сировини.

Термічний крекінг проводився при атмосферному тиску до кінцевої температури 450 °С з подальшим розділенням продуктів крекінгу по фракціям. Далі для дослідження, використовувалася фракція, що мала температуру початку кипіння > 360 °С. Далі отримане ДС подавалося у лабораторний реактор, у стакан 3 (див. рис. 2,б), куди також після попередньої підготовки (2 стадія) – механічного подрібнення до розміру часток 2×2 мм, очистки та осушки – подавалася ДФ.

На 3-й стадії відбувалося диспергація ДФ та її рівномірний розподіл у ДС за допомогою механічного пристрою (чотирилопатевої мішалки пропелерного типу, швидкість обертання до 1000 об/хв.) при нагріванні реакційної суміші до температури 130-180 °С за допомогою електричної пічки (2). Контроль нагрівання реакційної суміші здійснювався за допомогою терморпарі (6). Також, для диспергації ДФ використовувався ультразвуковий диспергатор УЗД-22/44 при частоті оброблення 44 кГц. На стадії диспергування ДФ у ДС в суміш при отриманні ущільнюючих ПМ, після попередньої підготовки (кріоскопічне подрібнення або обробка 10 % розчином NaOH), додавалися наповнювачі – сира гума, ВВК та ВЦ.

Після диспергування ДФ та її усереднення у ДС впродовж 60 хв. переходили до стадії 4, на котрій реакційна суміш поступово охолоджувалась до робочої температури. На цій стадії починала формуватися структура ПМ.

Стадія 5 – гомогенізація суміші для отримання ПМ однорідної структури. На даній стадії здійснюється продавлювання ПМ під тиском крізь отвір діаметром 0,20 мм головки лабораторного пристрою для гомогенізації, який складався з лабораторного гідравлічного пресу МР24А та гомогенізуючої головки.

Стадія 6 – пропускання ПМ крізь фільтруючий елемент, є не обов'язковою, і необхідна у тих випадках, коли виникають порушення технологічного процесу на попередніх стадіях.

Також, для отримання двокомпонентних ПМ нами використовувався метод кип'ятіння ДФ (полімерного загущувача) у ДС (базовій оливі) при температурі 240-270 °С впродовж 90-120 хв. з використанням лабораторного зворотного холодильника. Це, у свою чергу, дозволяло збереження певного співвідношення компонентів у реакційному об'ємі, за рахунок охолодження

парів, які утворювалися у результаті кипіння ДС, їх конденсування і повернення у загальний реакційний об'єм.

Однокомпонентні ПМ отримували шляхом термічної деструкції при тиску 0,1-0,12 МПа та кінцевої температури 280-360 °С, попередньо підготовленої (відмитої та просушеної) полімерної сировини (ПНТ, ПВТ, ПП та ПС). Деструкція здійснювалася у реакторі періодичної дії, схема якого зображено на рис. 2, а. Отримані продукти деструкції фракціонувалися на лабораторній установці у відповідності до ASTM D 86. При цьому, в залежності від типу полімеру, отримували фракції з температурами початку кипіння у межах 200-320 °С.

Після проведення, описаних вище стадій, отримані фракції та ПМ піддавали лабораторному дослідженню, згідно методів, що встановлені у нормативно-технічній документації у відповідності до методик ДСТУ, ISO, ASTM, DIN) та авторських методів визначення властивостей сировини і отриманих з неї ПМ.

Слід зауважити, що на теперішній час відсутній кількісний метод визначення адгезійних властивостей ПМ, котрий необхідне для досягнення мети нашої роботи. Зважаючи на це, у дисертаційній роботі адгезійні властивості ПМ визначалися за допомогою авторського, розробленого нами прямого методу кількісного визначення зчеплення ПМ з робочою поверхнею, який дозволяє адекватно оцінювати їх експлуатаційні властивості незалежно від складу, з урахуванням температури та товщини шару нанесення ПМ на металеву поверхню. Цей метод базується на визначенні кутової критичної швидкості обертання ротору лабораторної центрифуги ( $\omega_{кр}$ , об/хв.) при якій залишкова маса ПМ ( $A$ , % мас.), що нанесене на спеціально підготовлені (промиті розчинником та висушені) металеві пластини (див. рис. 3, а), дорівнює 50%. Причому, величина  $A$  розраховується за формулою наступного вигляду:

$$A = \frac{m_0 - m_1}{m_n} \times 100\% . \quad (1)$$

де  $m_0$  – маса металевієї пластини з пробєю ПМ до випробування, г;

$m_1$  – маса металевієї пластини з пробєю ПМ після випробування, г;

$m_n$  – маса навіски, г.

Для забезпечення постійності вимірювання (постійні зусилля при нанесенні ПМ на поверхню та товщина шару ПМ), у запропонованому нами методі для нанесення ПМ на металеву поверхню використовуються спеціальні пуанسونи сталої товщини (див. рис. 3, б).

Значення  $A=50\%$  є межею між раціональним (штатним) та екстремальним режимом експлуатації вузла де застосовується ПМ. Перевищення визначеної за цим значенням  $\omega_{кр}$  є не припустимим в умовах реальної експлуатації підшипнику ковзання, тому що виникає загроза стрімкого зниження кількості ПМ у вузлі, що у кінцевому етапі може призвести до змащувального голодування і виходу вузла зі строю.

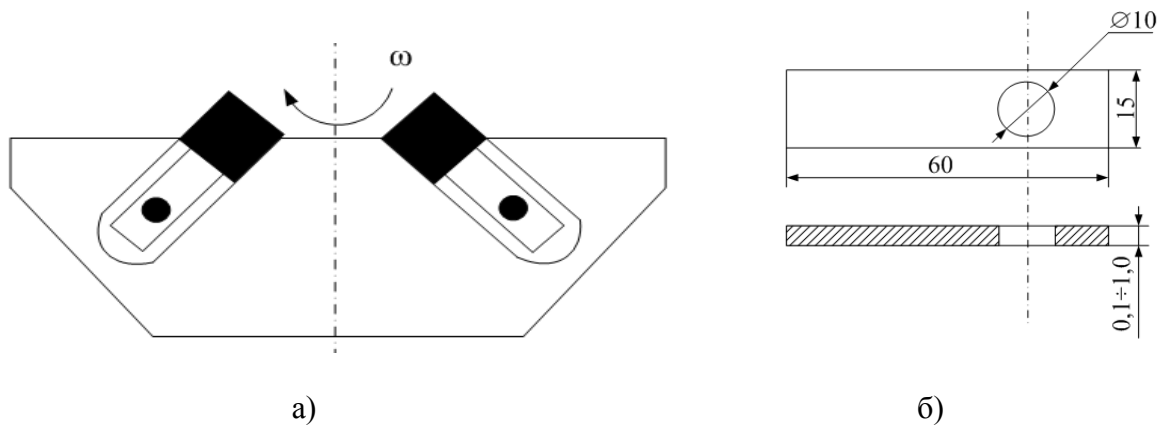


Рис. 3. Обладнання для визначення адгезійних властивостей ПМ:  
 а) – схема розташування пластин з ПМ в гніздах центрифуги; б) – пуансон для нанесення проб ПМ на металеві пластини

До числа авторських методів також відноситься визначення температури самозаймання ( $t_{cz}$ ) ВЗО, яка є показником пожежо- та вибухонебезпечності сировини для ПМ. Даний метод передбачає використання лише металічного обладнання, що сприяє більш рівномірному та швидкому прогріванню проби ВЗО та дозволяє визначити температуру їх самозаймання у досить широкому діапазоні температур (від 100 до 600 °С).

**У третьому розділі** обґрунтовано необхідність впровадження у технологічний процес виробництва ПМ з вторинної сировини, принципів спрямованого формування властивостей.

Першим кроком впровадження цих принципів є застосування алгоритму визначення основних компонентів ПМ (див. рис. 4), що дозволить значно спростити цю процедуру, та може стати основою для розробки певного комп'ютерного забезпечення автоматичного керування технологічним процесом. Зважаючи на те, що оптимальний температурний діапазон виробництва пластичних мастил з відпрацьованих змащувальних олив знаходиться нижче 200 °С (при перевищенні цієї температури починаються термодеструктивні процеси), а наявність у них продуктів окислення вуглеводнів (смолисто-асфальтенових речовин) і присадок є позитивним моментом, то даний алгоритм враховує тільки необхідність попередньої підготовки оливи (див. рис. 4, а). В залежності від вмісту води ( $x_{H_2O}$ ), легких фракцій ( $x_{лф}$ ) та механічних домішок ( $x_{мд}$ ), вміст яких обмежено на рівні 0,05; 1,5 та 0,05 % відповідно, відпрацьована олива спрямовується на спрощену (відстоювання оливи у ємкості при нагріванні до 60-110 °С впродовж 90-180 хв.) або глибоку підготовку (з використанням центрифуг, фільтруючого обладнання, випаровування під вакуумом).

Наразі в Україні основна маса ВЗО є оливоми, які у своєму складі містять присадки. Збереження потенціалу присадок у ВЗО (за літературними даними до 30 % від вихідного значення) при використанні їх у якості ДС ПМ, дозволить знизити виробничі витрати, пов'язані з вводом додаткової концентрації присадок у суміш.

Загальний потенціал присадок будь-якої ВЗО ( $\Pi_{в.о.}$ ) можна представити у наступному вигляді:

$$\Pi_{в.о.} = \Pi_{зал.} + \Pi_{утв.} \quad (2)$$

де  $\Pi_{зал.}$  – залишковий потенціал присадок після експлуатації оливи (за літературними даними складає біля 30 %), %;

$\Pi_{утв.}$  – потенціал присадок, які утворилися під час експлуатації оливи, %.

Відзначимо, що на стадії отримання ДС, збереження загального потенціалу присадок ВЗО буде безпосередньо пов'язаним з вибором методу її отримання. Вибір того або іншого методу отримання ДС пов'язано з впливом хімічного складу ВЗО на ДФ, та, як наслідок, на експлуатаційні властивості кінцевого продукту – ПМ.

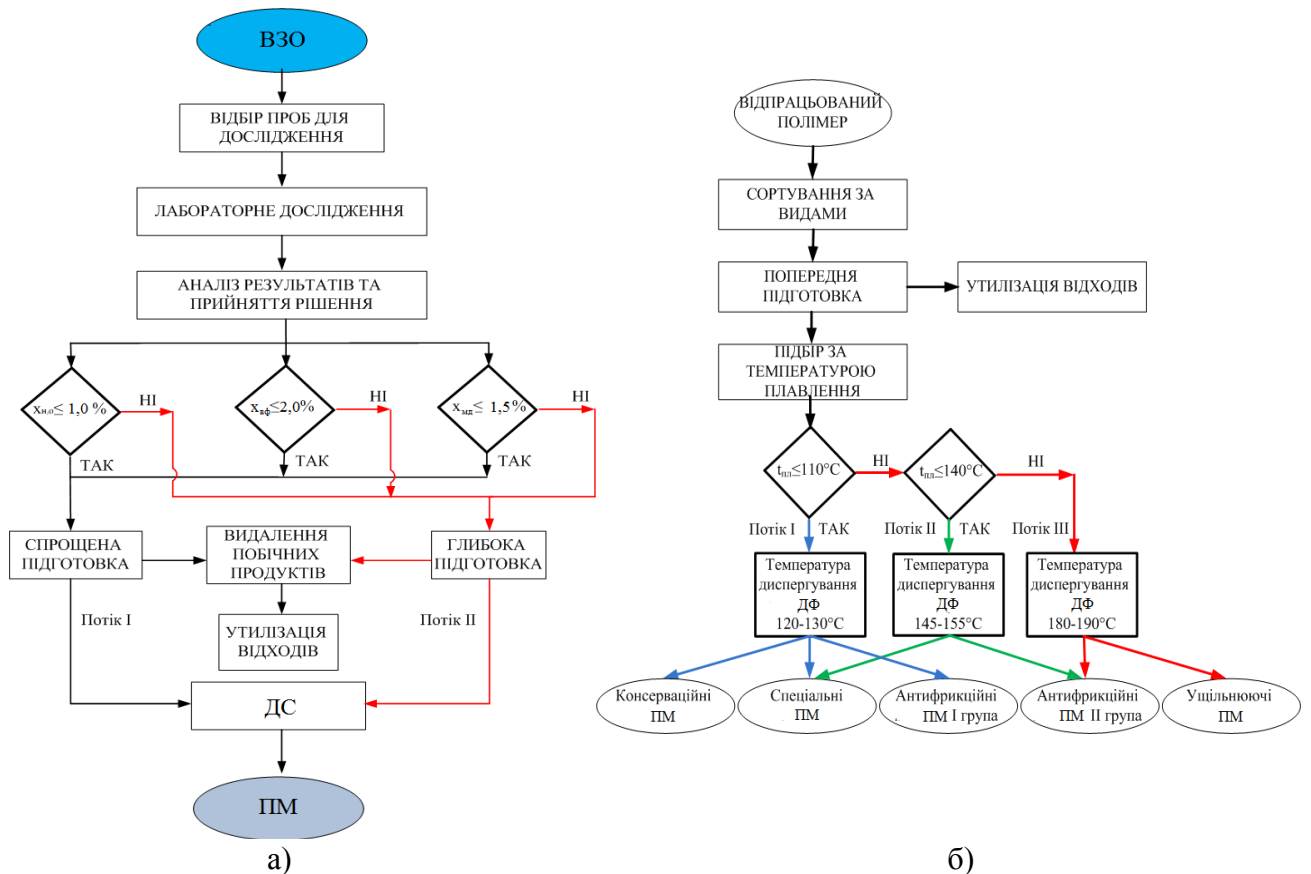


Рис. 4. Алгоритм визначення компонентів для виробництва ПМ:  
а) для ДС; б) для ДФ

Запропонований нами підхід щодо отримання ДС базується на збереженні  $\Pi_{утв.}$  ВЗО за рахунок використання лише фізичних методів очищення ВЗО (відстоювання, центрифугування та фільтрацію), що в значній мірі спростить технологічну схему процесу, дозволить виключити витрати, пов'язані з використанням хімічних реагентів та знешкодженням шкідливих викидів,

скоротити витрату присадок, що необхідно вводити в склад ПМ. Такий підхід стає можливим при використанні у якості ДФ вторинної полімерної сировини.

Зважаючи на це, нами був запропонований алгоритм визначення ДФ, який базується на температурі плавлення ( $t_{пл}$ ), від якої буде залежати температура диспергування ДФ у ДС та верхня температурна межа застосування отриманих ПМ (рис. 4, б). Значення  $t_{пл}$ , що дорівнює 110 і 140 °С було взято у відповідності до максимального значення  $t_{пл}$  для ПНТ та ПП.

Що стосується визначення наповнювачів для ПМ, то їхній вид та концентрація у ПМ визначається лише умовами їх застосування. Так, каучукові та целюлозні матеріали здатні підвищувати ефективну динамічну в'язкість ПМ, його стабільність та герметизуючі властивості, тому вони можуть використовуватися при виробництві ущільнюючих ПМ.

Основними ключовими питаннями щодо формуванні стабільної структури ПМ є питання розміру та геометричної форми частинок ДФ, способу їх диспергації у ДС та виникнення між ними взаємодії. У стабільних ПМ частинки ДФ утворюють структурний каркас, у середині якого, капілярними силами утримується ДС. Для цього частинки ДФ повинні мати розміри не набагато вище від 1 мкм, мати витягнуту мікро- та субмікрокрісталичну стрічкоподібну, голчасту, пластинчасту форми, а питому поверхню не більше 1 м<sup>2</sup>/г.

Щодо способу диспергації ДФ у ДС нами було розглянуто диспергацію механічним та ультразвуковим перемішувачами пристроями, кип'ятіння ДФ у ДС та екструзією. При диспергуванні ДФ механічними перемішувачами пристроями, утворюються частинки анізотричної, у даному випадку – волокноподібної форми, котра максимально сприятиме формуванню просторової структури ПМ та підвищенню його стабільності.

Тобто, керуючи потужністю та швидкістю обертання механічного перемішувача пристрою, можна досягти спрямованого формування упорядкованої структури ПМ з певними властивостями. На відміну від цього методу, при застосуванні ультразвукової диспергації спостерігається переподрібнення макромолекул полімеру, причому геометрична форма, утворених часточок, у своїй більшості, буде відповідати ізотричній, що зумовить певні складності в формуванні просторового каркасу ПМ. Наступним негативним моментом є вірогідність видалення з об'єму ПМ сірковмісних сполук, котрі є основними елементами присадок. Також відбувається руйнування високомолекулярних сполук в'язкостних присадок та смолисто-асфальтенових речовин – природних протизносних та адгезійних присадок. При цьому існує небезпека накопичення у реакційній суміші вуглеводнів з низькою молекулярною масою, які, у свою чергу, сприятимуть підвищенню пожежо- та вибухонебезпеки процесу виробництва ПМ.

При застосуванні методу кип'ятіння ДФ у ДС існує можливість некерованого руйнування макромолекул полімеру, що призведе до стрімкого падіння величини ефективної динамічної в'язкості ПМ; ускладнюється технологічний процес за рахунок використання системи охолодження та конденсації випарів вуглеводнів з низькою молекулярною масою; відбувається



підвищення енергозатрат, пов'язаних з витратою теплової енергії на підтримання процесу кипіння ДС.

При диспергуванні ДФ методом екструзії виникають високі витрати енергії, які пов'язані з подоланням спротиву суміші при продавлюванні її крізь отвори гомогенізатора; не можливо отримати частинки ДФ колоїдних розмірів. Зважаючи на це, у даній роботі основним методом диспергації ДФ у ДС обрано метод з використанням механічного перемішувального пристрою.

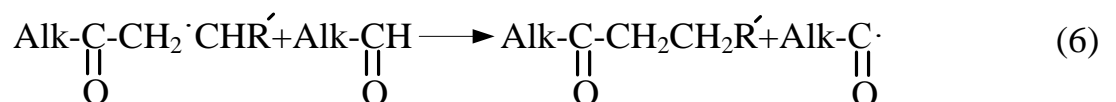
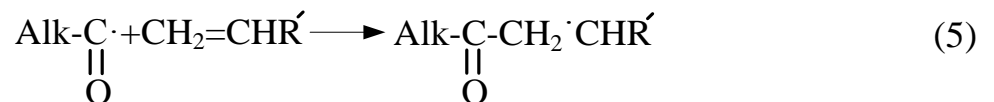
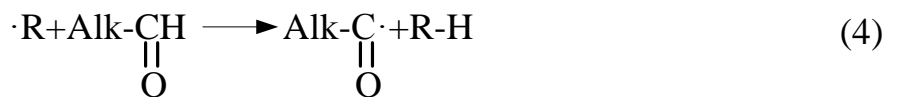
При диспергації полімерної ДФ, під впливом напруги, що перевершує енергію хімічних зв'язків в основних ланцюгах макромолекул, полімер зазнає механодеструкції. При цьому відбувається гіперрадикалізація ДФ, тобто на частинках ДФ утворюються макрорадикали, котрі характеризуються високою реакційною здатністю.

У загальному вигляді, згідно Ейринга и Уотсона, механічну деструкцію полімеру лінійної будови, можна представити у наступному вигляді



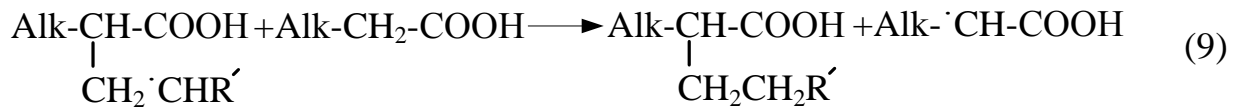
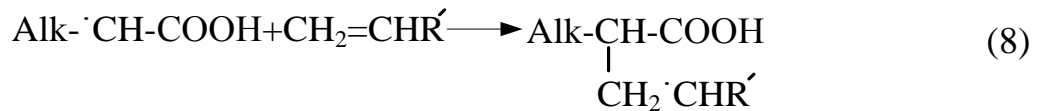
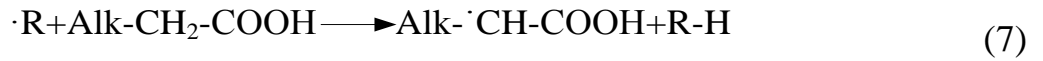
Утворені активні радикали ( $\dot{R}'$ ,  $\dot{R}''$ ) ініціюють реакцію полімеризації мономеру з утворенням блоку сополімеру. Але при диспергуванні полімеру у середовищі оливи, паралельно з реакціями полімеризації мономерів створюються умови для взаємодії активних радикалів з речовинами (кисневмісними сполуками), що знаходяться у ДС, які здатні дезактивувати активні радикали. Кількість активних радикалів, буде тим більшою, чим інтенсивніше протикатиме процес механічної деструкції полімеру, який залежить від способу і інтенсивності його диспергування у оливі. При цьому процес зв'язування молекулами оливи активних радикалів макромолекул полімеру неодмінно сприятиме підвищенню стабільності ПМ та його адгезійних властивостей.

Так, механізм взаємодії альдегідів, що містяться у ДС, з активними радикалами, може бути репрезентовано наступним чином:

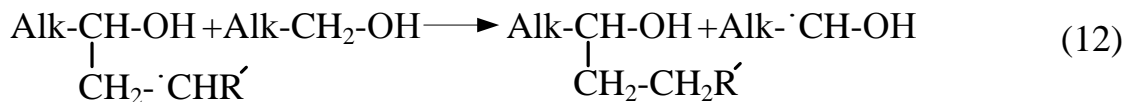
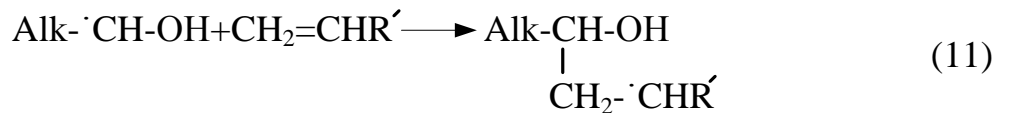


де R – суміш вуглеводневих радикалів C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> для ПНТ, ПВТ та C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> для ПП; Alk – аліфатичні вуглеводневі радикали.

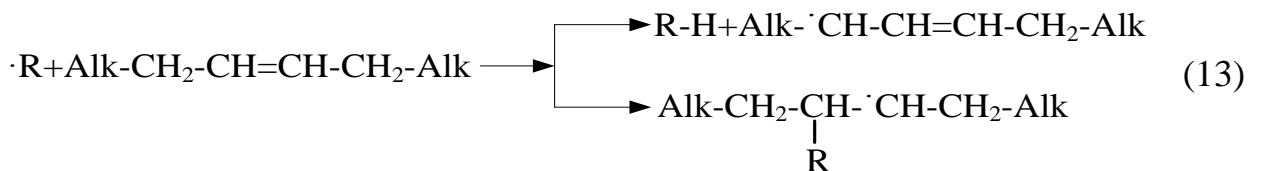
Механізм взаємодії аліфатичних кислот ДС з активними радикалами – продуктами деструкції полімерів, представимо наступним чином:



Механізм взаємодії первинних спиртів з активними радикалами можна представити наступним чином:



Механізм взаємодії активних радикалів від деструкції ПП з ненасиченими вуглеводнями ДС матиме наступний вигляд:



Наведені схеми загальних хімічних реакцій показують, що внесення у ДС навіть незначних концентрацій ПНТ, ПВТ, ПП (4,0-8,0 % мас.), подальше їх нагрівання та диспергування має призводити до суттєвих змін групового хімічного складу системи. При цьому, утворюється продукт, який за своїми властивостями (динамічною в'язкістю, температурою краплепадіння, температурою сповзання, водостійкістю та адгезійними властивостями), буде відповідати вимогам нормативно-технічної документації щодо ПМ.

Спираючись на, представлену вище інформацію, запропонуємо наступну схему спрямованого формування властивостей ПМ (див. рис. 5). Ця схема дозволяє формувати властивості ПМ під час проведення технологічного процесу виробництва, без додаткового поліпшення властивостей завдяки додаванню присадок, а лише за рахунок підбору сировини з певним потенціалом властивостей та формування необхідної структури і властивостей ПМ варіюванням технологічними параметрами.

Що стосовно технології отримання однокомпонентних ПМ з вторинної сировини то слід зауважити, що найбільш придатною сировиною для цього є

полімери (ПНТ, ПВТ, ПП та ПС), які при термічній деструкції (при температурах 280-360 °С) утворюють фрагменти макромолекулярного ланцюга різної довжини (рідкі фракції) і незначною кількістю мономеру (гази). Ці фракції за своїми властивостями (пенетрація, температура сповзання та краплепадіння, захисні властивості, адгезія) можуть бути використані як ПМ.

У якості основного критерію при виборі фракції, можна рекомендувати показник температури початку кипіння фракції ( $t_{п.к.}$ , °С), який обмежує наявність в фракціях вуглеводнів (з температурою кипіння до 200-320 °С, в залежності від типу полімерної сировини), які мають негативний вплив на бажані властивості ПМ та ускладнюють їх виробництво.

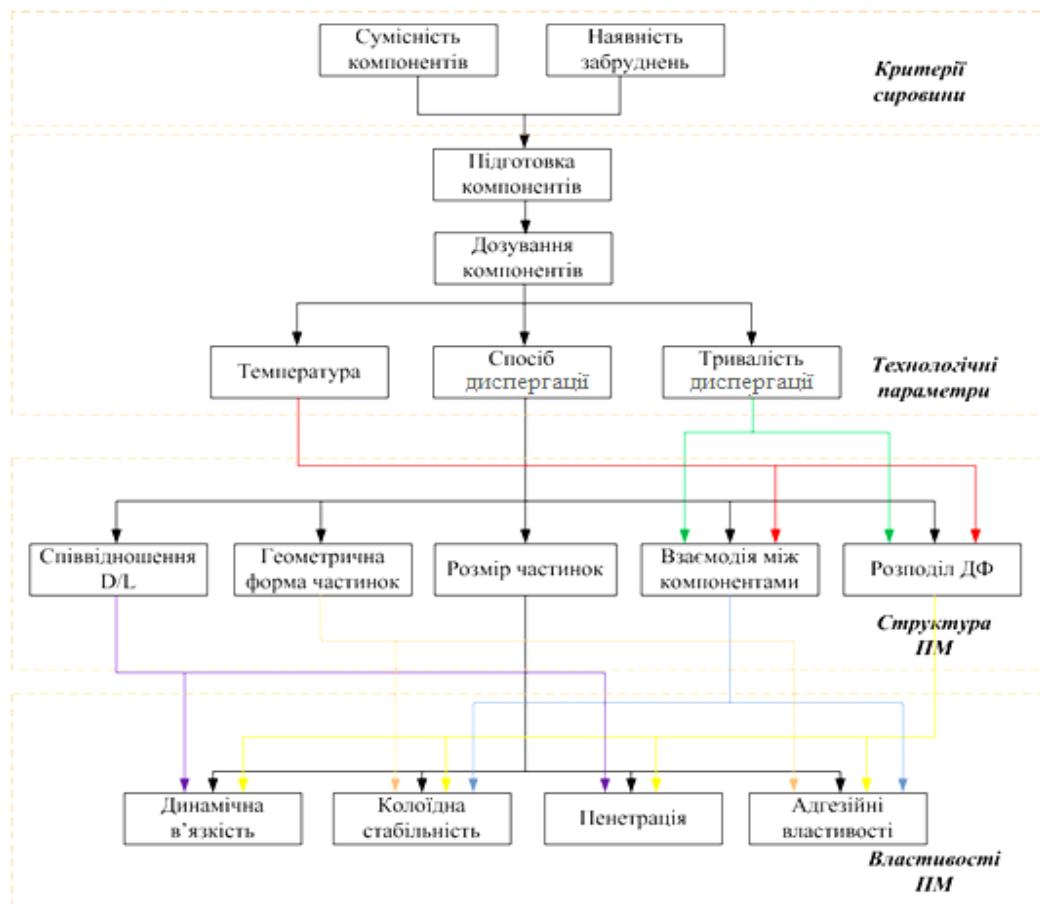


Рис. 5. Схема спрямованого формування властивостей ПМ з вторинної сировини

У четвертому розділі наведено результати експериментальних досліджень властивостей ДС та отриманих на їх базі ПМ, що підтверджують раніше висунуту гіпотезу про можливість спрямованого формування останніх.

Дослідження термічної стійкості ВЗО виражені у залежності втрати маси зразка ( $m$ , %) та кінематичної в'язкості ( $\nu^{100}$ , мм<sup>2</sup>/с) в залежності від температури термообробки ( $t_{обр}$ ) наведено на рис. 6.

Так, при нагріванні ВЗО до 200 °С (див. рис. 6, а), що відповідає області І спостерігається поступова втрата їх маси ( $m$ , %). Це пов'язано з випаровуванням домішок (вода і легкі вуглеводневі фракції), які можуть

накопичуватися в процесі експлуатації змащувальних ВЗО, їх подальшому зберіганні і транспортуванні.

При  $t_{обр} > 200$  °С, область II, спостерігається більш значна втрата маси ( $m$ , %) ВЗО, що свідчить про початок деструкційних процесів, що відбуваються з вуглеводнями ВЗО, які будуть поглиблюватися з ростом температури.

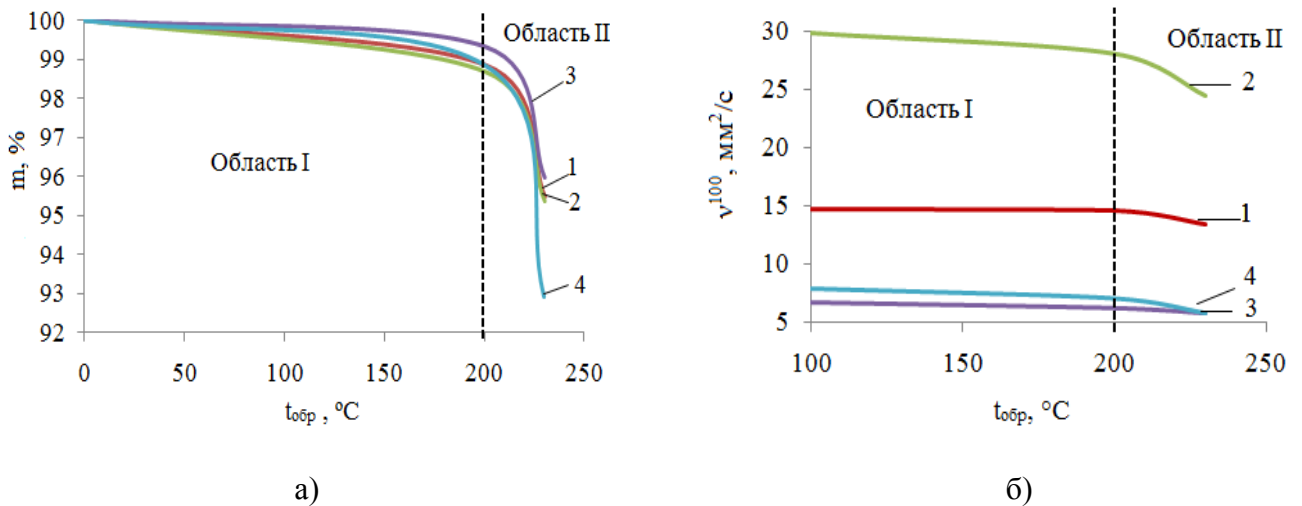


Рис. 6. Залежність  $m$  (а) та  $v^{100}$  (б) від  $t_{обр}$ : 1 – група №1; 2 – група №2; 3 – група №3; 4 – група №4

Використовуючи метод ІЧ-спектроскопії було встановлено наявність у ВЗО таких сполук, як аліфатичні ефіри ( $1180-1120$   $\text{cm}^{-1}$ ) та сполуки з карбонільною групою  $\text{C}=\text{O}$  ( $1750-1720$   $\text{cm}^{-1}$ ). Їх наявність повністю підтверджує висловлене нами вище припущення про можливість виникнення взаємодії між продуктами термоокиснювальної деструкції ВЗО та термомеханічної деструкції ДФ, за механізмом, який наведено у Розділі 3.

Отже, результати, отримані методом ІЧ-спектроскопії, дослідженнями залежностей втрати маси та середнього значення кінематичної в'язкості проб ВЗО від температури обробки, підтверджують досить незначну, а в деяких випадках, повну відсутність термодеструктивних процесів, що протікають у оливах при їх нагріванні до  $200$  °С. У зв'язку з цим цю температуру можна рекомендувати, як кінцеву, при отриманні ПМ.

Досліджені показники пожежо-, вибухонебезпечності ВЗО (температура спалаху, займання та самозаймання), за своїми значеннями близькі до значень, характерних для вихідних дистильатних або товарних олив, які сьогодні досить широко використовуються у виробництві ПМ ( $t_{сп} = 205-240$  °С;  $t_3 = 225-240$  °С;  $t_{сз} = 325-380$  °С). А це свідчить про можливість інтегрування технології виробництва ПМ на базі ВЗО у відповідні діючі промислові схеми з застосуванням наявного обладнання.

Досліджуючи методи диспергації відмітимо, що при диспергуванні ДФ механічним перемішувачем (швидкість обертання до  $1000$  об/хв.) спостерігається рівномірний розподіл часточок ДФ за об'ємом ДС, а їх розмір коливається в межах  $7-10$  мкм. Застосування ультразвукової диспергації безумовно, дозволяє домогтися, кращої диспергації ДФ за об'ємом ПМ і

зменшити розмір її часток до 3-5 мкм, що впливає на поліпшення колоїдної стабільності ПМ в залежності від групи ВЗО (для ПМ з ПНТ (до 3,4-11,9 %), для ПМ з ПВТ (до 5,13- 15,7 %) та для ПМ з ПП (до 6,0-16,7 %).

Диспергація ДФ ультразвуком також, призводить до покращення адгезійних властивостей ПМ ( $\omega_{кр}$ , більша на 100-150 об/хв.) в порівнянні з пробами ПМ, де здійснювалася диспергація механічним пристроєм. Але при цьому, величина динамічної в'язкості цих ПМ в залежності від в'язкості ДС та типу ДФ, характеризується меншими значеннями (на 2,0-15,0 Па·с) ніж ПМ, отриманих з використанням механічного перемішуючого пристрою. Це, разом зі зменшенням густини ДС при обробці ультразвуком (828-856 кг/м<sup>3</sup>), у порівнянні з механічною обробкою (832-863 кг/м<sup>3</sup>), пояснюється виникненням локальних термічних та кавітаційних ефектів, які згідно висловленій нами гіпотезі спричинюють деструкцію високомолекулярних смолисто-асфальтенових компонентів ДС та в'язкостної присадки. Низькомолекулярні продукти деструкційних процесів, відіграючи роль розріджувачів, викликають зниження в'язкості та густини системи в цілому. При зберіганні таких проб ПМ в продовж 30 діб спостерігається деяке погіршення їх колоїдної стабільності. Причому, це погіршення значно більше ніж у ПМ, отриманих при диспергації ДФ механічним перемішуючим пристроєм, що, у свою чергу свідчить про більшу кількість частинок ДФ, які мають макрорадикали та впродовж певного часу піддаються силам міжмолекулярної взаємодії.

При отриманні ПМ, з використанням кип'ятіння ДФ у ДС, незважаючи на їх високі концентрації (20-50 % для ПНТ та 50-75 % для ПП), вони відрізняються більш високим значенням випаровуваності (1,94-4,0 %) в порівнянні з ПМ, отриманими при температурах, що не перевищують 200°C. Це можна пояснити тим, що у діапазоні температур 240-270 °C відбувається термічна та кавітаційна (за рахунок кипіння) деструкція вуглеводнів, котрі входять до складу що ДС, то й ДФ. Це супроводжується утворенням легких вуглеводневих фракцій з високою леткістю та порівняно низькою температурою кипіння.

Підсумовуючи наведену вище інформацію відмітимо, що всі ці чинники, призведуть до виникненню додаткових виробничих витрат при промисловому впровадженні ультразвукової диспергації ДФ та її диспергації шляхом кип'ятіння у ДС, що у остаточному підсумку, сприяє використанню для диспергування ДФ у ДС, механічних перемішуючих пристроїв, які дуже добре зарекомендували себе у виробництві ПМ на протязі багатьох років.

Зважаючи на ідентичний характер впливу природи ДФ на властивості ПМ, незалежно від групи ДС, далі наведемо результати дослідження зміни середнього значення показників якості (колоїдна стабільність ( $\overline{x_{кc}}$ , %), пенетрація ( $\overline{x_{п}}$ , мм×10<sup>-1</sup>), випаровуваність ( $\overline{x_{в}}$ , %), температура сповзання ( $\overline{t_{c}}$ , °C) та краплепадіння ( $\overline{t_{кр}}$ , °C)) ПМ, від змінення у них концентрації ДФ (k, % мас.), для ДС групи №1 (див. рис. 7).

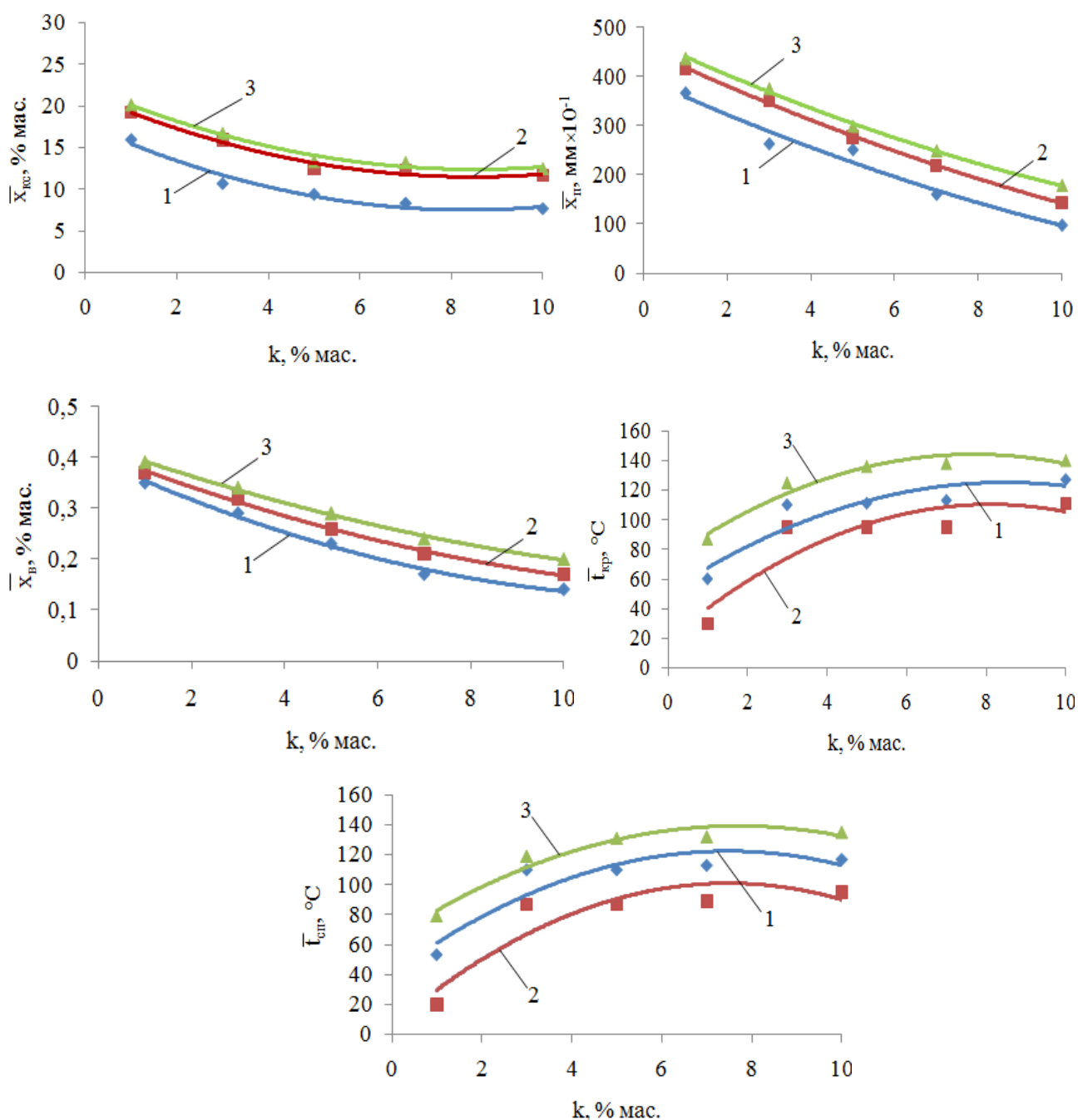


Рис. 7. Залежності показників якості ПМ на базі ДС групи №1 від величини  $k$ :  
1 – ПНТ; 2 – ПВТ; 3 – ПП

Зі збільшенням концентрації ДФ від 1,0 % мас. до 10,0 % мас. спостерігається зменшення величин  $x_{rc}$  і  $x_{np}$ , що свідчить про поліпшення колоїдної стабільності та змінення консистенції досліджуваних проб ПМ незалежно від групи ДС. У середині кожної групи ДС найменші значення величини  $x_{rc}$  і  $x_{np}$  спостерігаються у проб ПМ з ПНТ, найбільші – у ПМ з ПП, а ПМ з ПВТ займають проміжні значення. Порівнюючи різні групи ДС між собою, слід зазначити, що зі збільшенням величини в'язкості ДС спостерігається значне поліпшення колоїдної стабільності та зміцнення структури ПМ, що зумовлює їх перехід до більш високих класів за класифікацією NLGI.

Збільшення величини  $k$  до 10,0 % мас. призводить до зменшення величини  $\bar{x}_v$  для усіх досліджуваних ПМ. Найменші значення величини  $\bar{x}_v$  спостерігаються у ПМ з ПНТ, найбільші – у ПМ з ПП, а ПМ, з ПВТ, займають проміжні значення між ПМ з ПНТ та ПП. На це, також, впливає здатність ДФ набувати та утримувати ДС, зокрема легкі вуглеводневі фракції. Найбільші значення  $\bar{x}_v$  спостерігаються у ПМ на базі ДС групи №2, найменше – у ПМ на базі ДС групи №3.

Незалежно від групи ДС величини показників  $\bar{t}_{кр}$  і  $\bar{t}_{сп}$  ПМ, зростає зі збільшенням величини  $k$ , і поступово наближається до температури плавлення ДФ. Зі збільшенням в'язкості ДС спостерігається деяке збільшення величини  $\bar{t}_{кр}$  і  $\bar{t}_{сп}$ , що зумовлено підвищенням колоїдної стабільності ПМ.

Припустимо, що при  $k \rightarrow \infty$  ПМ втрачає свої властивості та набуває властивостей ДФ (полімеру), що неодмінно буде відображатися на зміні властивостей, зокрема на погіршенні адгезійних властивостей, які залежать від наявності полярних груп. Тоді, для визначення оптимальної концентрації ДФ у ПМ, нами були використані максимальні значення  $\omega_{кр}$  (при  $A=50\%$ ), функції  $\omega_{кр}=f(k)$ . Відповідна їй величина  $k$ , є оптимальним значенням для розглянутого діапазону значень (див. табл.1).

Таблиця 1

Оптимальні значення величини  $k$ , для різних компонентів ПМ

ДС	Числове значення $k$ , % мас. для типу ДФ		
	ПНТ	ПВТ	ПП
Група №1	5,0	7,0	7,5
Група №2	4,3	5,2	6,2
Група №3 та №4	6,3	7,4	8,0

Далі наведені залежності адгезійних властивостей ПМ від товщини шару та температури. У зв'язку з ідентичністю характеру отриманих залежностей для усіх груп ДС та типів ДФ, нижче, у якості прикладу, наведено результати досліджень для ДС групи №1, що містить 5% ПНТ (див. рис. 8).

Аналізуючи отримані данні, зазначимо, що всі досліджувані проби ПМ до  $\omega$ , рівній 2000 об/хв., практично повністю зберігаються на металевих пластинках. Значення  $A$  для проби ПМ на базі ДС групи №1 (див. рис.8, а) з товщиною шару 0,1 мм досягає граничного значення 50 % (мас.) при  $\omega_{кр}$ , рівній 3950 об/хв., а для проби з товщиною шару 0,5 і 1,0 мм  $A$  досягає цього значення при 2600 об/хв. Ці проби, у порівнянні з пробами ПМ на базі ДС групи №3 та №4, мають ліпші адгезійні властивості.

При підвищенні  $\omega$  понад 2000 об/хв., у проб ПМ на базі ДС групи №3 спостерігається стрімке зменшення залишкової кількості ПМ на пластинках (з 2950 об/хв. до 2450 об/хв.). Аналогічна картина спостерігається і для ПМ на базі ВЗО групи №4, але з дещо більшими значеннями  $\omega_{кр}$ . Проби ПМ на базі ДС групи

№2, не залежно від типу ДФ та товщини шару нанесення на металеву поверхню, мають найвищі значення  $\omega_{кр}$ , отже, володіють найліпшими адгезійними властивостями. Розглядаючи тип дисперсної фази, зауважимо, що незалежно від групи ДС, найбільшими значеннями  $\omega_{кр}$  характеризуються ПМ, що містять ПНТ, найнижчими – ПП, а ПМ з ПВТ, займають проміжне значення між ними, що зумовлено здатністю полімеру утримувати ДС у загальному об'ємі ПМ.

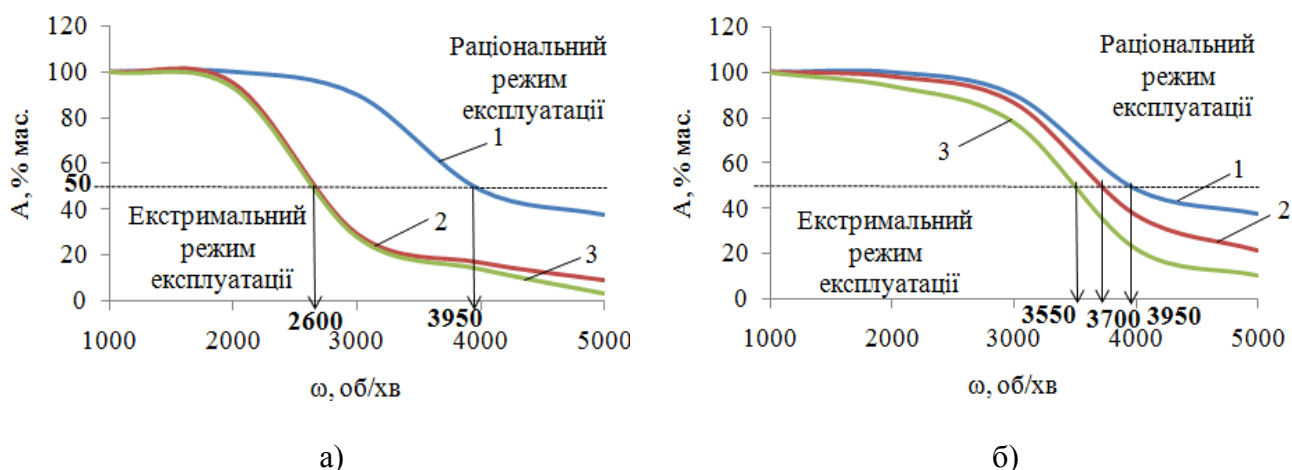


Рис. 8. Залежність величини А ПМ від  $\omega$ :  
а) при товщині шару: 1- 0,1 мм, 2 – 0,5 мм, 3 – 1,0 мм; б) при температурі:  
1 – 20 °С; 2 – 50 °С; 3 – 100 °С

Дослідження впливу температури здійснювалося при товщині шару ПМ, що дорівнював 0,1мм. Для ПМ на базі ДС групи №1 (див. рис. 8, б) при переході від температурі 20 °С до 100 °С відбувається зменшення його  $\omega_{кр}$  при досягненні  $A=50$  %. Аналогічна ситуація спостерігається у ПМ на базі інших груп ДС. Розглядаючи різні типи ДФ, слід відзначити, що найменше зниження величини  $\omega_{кр}$  спостерігається у ПМ, з ПНТ, найбільше – у ПМ, з ПП. ПМ, з ПВТ, займають проміжне значення, але все ж, знаходяться досить близько до ПМ з ПП.

Змашувальні властивості отриманих нами ПМ (показник зносу при постійному навантаженні  $196\text{Н}$  ( $D_{z(196)}$ , мм); навантаження зварювання ( $P_z$ , Н); критичне навантаження ( $P_k$ , Н)) визначалися на чотирьохкульковій машині тертя (ЧКМ) при  $(20 \pm 5)$  °С. Так, для ПМ з ДС №1  $D_{z(196)} = 0,45-0,50\text{мм}$ ),  $P_z = 2550-2600$  Н),  $P_k = 910-915$  Н; для ПМ з ДС №2  $D_{z(196)} = 0,45-0,45\text{мм}$ ),  $P_z = 3450-3550$  Н),  $P_k = 1000-1020$  Н; для ПМ з ДС №3  $D_{z(196)} = 0,60-0,65\text{мм}$ ),  $P_z = 2100-2200$  Н),  $P_k = 770-790$  Н; для ПМ з ДС №4  $D_{z(196)} = 0,55-0,60\text{мм}$ ),  $P_z = 2400-2450$  Н),  $P_k = 840-870$  Н. Проведені дослідження показали, що трибологічні характеристики ПМ з вторинної сировини у більшому ступені залежать від властивостей ДС та наявності у ньому присадок, у меншому – від типу ДФ. Найліпші трибологічні характеристики спостерігаються у ПМ, які отримані на базі ДС груп №1-№2, що володіють більшою в'язкістю та містять у своєму складі протизносні, протизадирні і антифрикційні присадки у порівнянні з ПМ на базі ДС груп №3-№4.

Стабільність ПМ з вторинної сировини досліджувалась нами по таким показникам як колоїдна стабільність ( $\bar{x}_{кc}$ , %) та випаровуваність ( $\bar{x}_b$ , %),



що залежать від структури ПМ та здатні змінюватися під дією зовнішніх факторів, під час експлуатації або тривалому зберіганні. У зв'язку з ідентичністю характеру отриманих залежностей для усіх розглянутих типів ДФ, нижче, у якості прикладу, наведено результати досліджень показників стабільності ПМ з ПНТ в залежності від робочої температури ( $t$ , °C) (див. рис. 9).

В інтервалі досліджуваних температур 20-100 °C (див. рис. 9, а), краща колоїдна стабільність, в порівнянні з іншими, спостерігається у ПМ на базі найбільш в'язких ДС групи №2 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °C, дорівнює 26,20 мм<sup>2</sup>/с). ПМ на базі мало в'язких ДС груп №3 та №4 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °C становить 6,8 та 7,95 мм<sup>2</sup>/с), мають найгіршу колоїдну стабільність, серед усіх досліджуваних ПМ.

Також відзначимо, що тангенс кута нахилу ( $\text{tg}\alpha$ ) отриманих залежностей (див. рис. 9, а) суттєво залежить від такого показника якості ДС, як їх індекс в'язкості (ІВ). Встановлено, що ПМ на базі ДС групи №1, характеризується найменшим значенням  $\text{tg}\alpha$  (0,1223-0,1823) і найвищим значенням  $\overline{\text{ІВ}}$  ДС (127 од.) в порівнянні з іншими ПМ. ПМ на базі ДС групи №4, мають найбільше значення  $\text{tg}\alpha$  (0,2297-0,2660) і найменшим значенням  $\overline{\text{ІВ}}$  ДС (94 од.). Отже, чим вище величина ІВ, тим менш стрімко в'язкість ДС зменшується з ростом температури, і в кінцевому підсумку, тим менше його виділяється з об'єму ПМ.

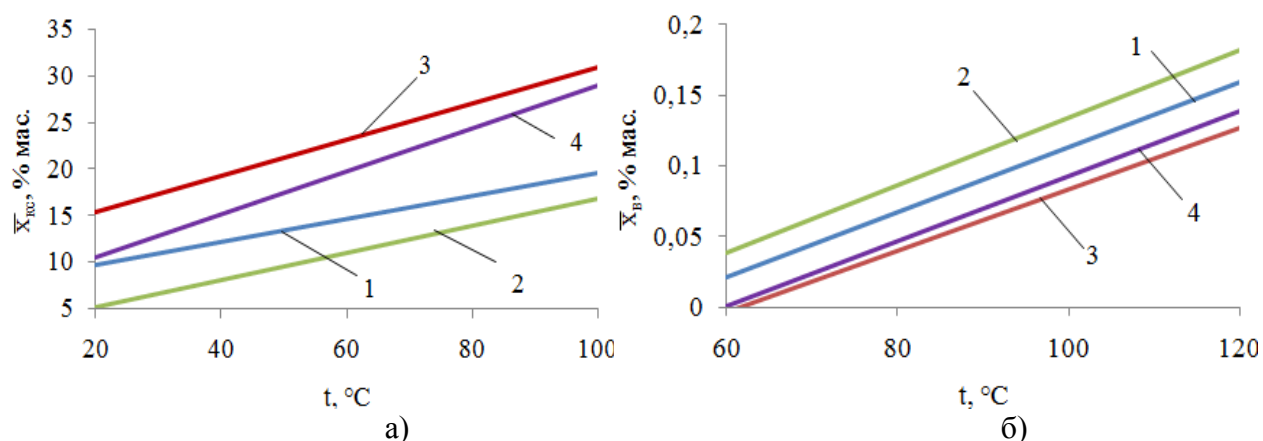


Рис. 9. Залежності  $\overline{X}_{\text{к}}$  (а) та  $\overline{X}_{\text{в}}$  (б) ПМ з ПНТ від  $t$ : 1 – ДС група №1; 2 – ДС група №2; 3 – ДС група №3; 4 – ДС група №4

Розглядаючи різні типи полімерної ДФ, слід зазначити, що найліпшою колоїдною стабільністю володіють ПМ з ПНТ, а найгіршою – з ПП. Це можна пояснити здатністю ДФ утримувати ДС у ПМ.

Випаровуваність ПМ визначалася в тонкому шарі ( $l = 1$  мм) у діапазоні температур 60-120 °C. З підвищенням температури з 60 до 120 °C, менша випаровуваність спостерігається у ПМ на базі ДС груп №3 та №4, найбільша – у ПМ на базі ДС груп №1 та №2. Такі значення випаровуваності можна пояснити накопиченням легкокиплячих фракцій в ДС групи №2 та ДС групи №1, а також їх гіршою термічною стійкістю, у порівнянні з ДС №3 та ДС №4.

Однією з основних проблем, яка виникає при розробці нових видів мастильних матеріалів, є їх сумісність з аналогами, які вже успішно використовуються у промисловості.

Проведені нами дослідження показали, що у межах використання одного типу ДФ (ПНТ, ПВТ або ПП) незалежно від ДС, за адгезійними властивостями та температурою краплепадіння, у концентраціях 10:90, 50:50 та 90:10, досліджувані ПМ, можна вважати повністю сумісними. При змішуванні ПМ з однаковою групою ДС (наприклад, група №1) і різними типами ДФ, в залежності від типу ДФ та співвідношення компонентів, можуть бути сумісними, умовно сумісними або взагалі не сумісними. Встановлено, що ПМ з ПНТ, ПВТ та ПП у співвідношеннях 90:10 та 50:50 з Солідолом «Ж-2» можна вважати умовно сумісними, а у співвідношенні 10:90 – не сумісними. Зважаючи на це, домішки Солідолу «Ж-2» до досліджуваних ПМ є технологічно припустимими, якщо вони не перевищують 50 % за масою.

Для перевірки висунутої нами гіпотези щодо можливості отримання однокомпонентних ПМ з полімерної сировини шляхом її термічної деструкції при атмосферному тиску нами, були отримані фракції, властивості котрих наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Значення показників якості фракцій, отриманих шляхом термічної деструкції полімерів

Найменування показника	Фактичне значення показників			
	ПНТ	ПВТ	ПП	ПС
Тип полімеру	ПНТ	ПВТ	ПП	ПС
Температура термічної деструкції, °С	360	350	320	280
Початок кипіння фракції, °С	320	330	300	200
Вихід фракції від сировини, % об.	40	37	28	35
Відповідність класифікації NLGI	5	5/4	4	3
Пенетрація при 25°С, мм×10 <sup>-1</sup>	156	169	189	245
Температура краплепадіння, °С	64	61	56	110
Водостійкість	Стійка			
Адгезійні властивості, об/хв.	6000	6000	8000	5000
Корозійний вплив на метали	Витримує (мідь, сталь)			

Результати досліджень показали, що фракції, отримані шляхом термічної деструкції полімерної сировини, за своєю однорідністю, здатністю до нанесення на металеву поверхню та показниками якості, можуть бути використані як однокомпонентні ПМ для захисту металевих поверхонь від різних видів корозії.

**У п'ятому розділі** на підставі проведених лабораторних досліджень запропоновані технологічні засади виробництва ПМ з вторинної сировини.

Встановлено, що зі збільшенням температури та тривалості термічної обробки ПМ, незалежно від групи ДС, в діапазоні температур 150-200 °С, з одного боку поліпшується експлуатаційні властивості ПМ, з іншого – виникають

значні витрати енергоносіїв та зниження масового виходу (m, %) ПМ, що, безумовно, сприяє підвищенню його собівартості. Термічна обробка ПМ при  $t > 200$  °С призводить до погіршення колоїдної стабільності та адгезійних властивостей, збільшення величини penetрації та підвищення випаровуваності.

Розглядаючи безпосередньо технологію отримання ПМ з вторинної сировини зауважимо, що при незначному вмісті забруднюючих домішок (вміст механічних домішок не більше від 0,1 % мас., вміст води не більше від 1,0 % мас.), коли ВЗО відібрана безпосередньо з вузла де вона експлуатувалася або пункту централізованого збору, отримання ДС для ПМ може проводитися за спрощеним методом – відстоювання або центрифугування.

При значному забрудненні ВЗО, коли вони містять понад 10 % мас. продуктів глибокого окиснення вуглеводнів (смолисто-асфальтенових речовин, органічних кислот), з'єднань сірки, значну кількість механічних домішок і води (понад 3% мас.), можна використовувати більш складну технологію контактної очистки або вакуумну дистиляцію. Але цей підхід сприяє видаленню зі складу ВЗО залишкового потенціалу присадок та потребує використання складного обладнання та системи захисту навколишнього середовища. Також, поряд з наведеними вище методами, для отримання ДС, можна застосовувати технологію легкого термічного крекінгу при температурах 420-450 °С та тиску, що дорівнює 0,12-0,15 МПа. За лабораторними даними, при термічному крекінгу ВЗО груп №1 та №2, отримані оливні фракції, які за основними фізико-хімічними показниками (густина при 20 °С, дорівнює 852 кг/м<sup>3</sup> та 867 кг/м<sup>3</sup>; кінематична в'язкість при 100°С, дорівнює 5,42 мм<sup>2</sup>/с та 9,96 мм<sup>2</sup>/с; температура застигання, дорівнює -13 °С та -10 °С) можуть бути використані у якості ДС для виробництва ПМ. Отримання ДС, шляхом термічного крекінгу ВЗО груп №3 та №4, з огляду на низьке значення їх в'язкості є економічно не доцільним. Сировинну базу цього процесу можна істотно розширити за рахунок залучення такої сировини, як нафтовий шлам (НШ). При цьому буде утворюватися фракція, що википає при температурах  $> 360$  °С, яка за величиною кінематичної в'язкості  $v^{40} = 50-80$  мм<sup>2</sup>/с, може бути використана в якості ДС для виробництва ПМ.

Запропонована нами промислова технологія отримання двокомпонентних ПМ з вторинної сировини, впроваджена на ТОВ «Севєродонецький АБЗ» та реалізується за принциповою схемою, що наведена на рис. 10 та дозволяє отримати ПМ, які за своїми властивостями відповідатимуть даним, наведеним у табл. 3-4. За цією схемою, на стадії I, отримане за одним з наведених вище методів ДС надходить в сировинні резервуари (11) і (12). З метою отримання однорідної маси, в апараті (1) відбувається подрібнення відсортованої за видами полімерної вторинної сировини до частинок розміром не більше 2×2 мм. Далі подрібнені полімери по стрічковому конвеєру (2) надходять в апарат (3), що виконує функцію відмивання від забруднень з подальшим видаленням вологи з полімерів. Після чого, подрібнені, очищені від органічних та неорганічних забруднень і зневоднені полімерні матеріали – ДФ, надходять на стрічковий конвеєр (4) і далі в бункери-накопичувачі (5), (6), (7) для різних видів полімерів (ПНТ, ПВТ, ПП).

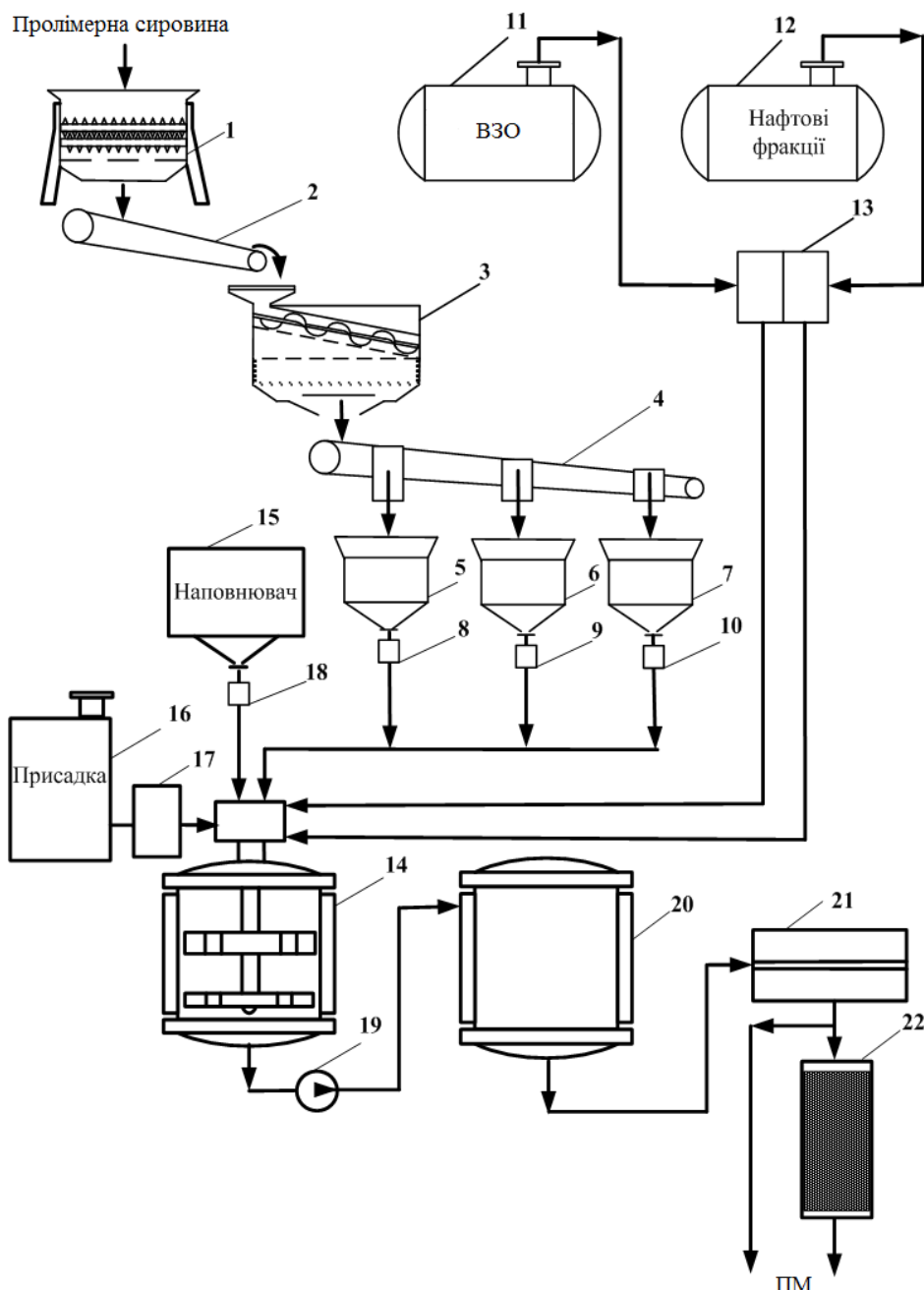


Рис. 10. Принципова схема отримання ПМ: 1 – подрібнювач; 2, 4 – стрічкові конвеєри; 3 – апарат для відмивання і просушування ДФ; 5-7, 15 – бункера; 8-10, 18 – дозатори; 11, 12, 16 – резервуари; 13, 17 – дозувальні пристрої; 14 – реактор; 19 – насос; 20 – ємність-холодильник; 21 – гомогенізатор; 22 – фільтр

Для поліпшення властивостей в ПМ додаються різні наповнювачі, які представлені товарною або вторинною сировиною. Для формування структури ПМ, що буде забезпечувати певний рівень експлуатаційних властивостей (див. Розділ 3), наповнювач слід вводити у реактор (14) при температурі, що перевищує температуру плавлення ДФ.

На стадії II здійснюється подача підготовлених компонентів в реактор (14), їх нагрівання і власне компаундування, за рахунок високошвидкісної лопатевої мішалки, яку обрано нами у Розділі 3.

Таблиця 3

## Властивості ПМ з вторинної сировини та промислових аналогів

Найменування показника	Фактичне значення	
	Отримані ПМ	Солідол «Ж-2»
Дисперсійне середовище	В30	Олива
Концентрація дисперсної фази, % мас.	4,0-8,0	-
Відповідність NLGI	00/0/1/2/3	2/3
Температура краплепадіння, °С, не нижче	95-140	90
Пенетрація при 25°С, мм×10 <sup>-1</sup> , у межах	460-227	230-300
Межа міцності при 50°С, Па, не нижче	120-190	150
В'язкість ефективна при 0°С і середньому градієнті швидкості деформації 10 с <sup>-1</sup> , Па×с, не вище	25-200	330
Колоїдна стабільність, %, не вище	3-13	11
Показник зносу D <sub>з(196)</sub> при (20±5) °С, мм, не вище	0,40-0,65	0,65

Таблиця 4

## Властивості ПМ наповнених ВВК та ВЦ

Найменування показника	Фактичне значення		
	Отримані ПМ		АРМАТОЛ-238
Дисперсійне середовище	В30		Суміш олів
Полімерна ДФ, % мас.	5,0		-
Наповнювач	ВВК	ВЦ	Аеросил/ графіт
Концентрація наповнювача, % мас.	5,0-20,0		≥ 10
Температура краплепадіння, °С, не нижче	135-215	115-190	160
Пенетрація при 25°С, мм×10 <sup>-1</sup> , у межах	125-340	200-320	300-360
Водостійкість	Стійка		
Колоїдна стабільність, %, не вище	1,9-8,0	2,1-10,0	15
Корозійний вплив на метали	Витримує (сталь)		

В реактор (14), через змішувач, за допомогою багатопотокового дозуючого пристрою (13) подається ДС з резервуара (11) або (12). Сюди ж, в залежності від необхідних характеристик кінцевого продукту, з бункерів (5, 6, 7) через дозатори (8, 9, 10) подається ДФ. У реакторі (14) суміш нагрівається до 110-150 °С при постійному перемішуванні. Така температура, обумовлена температурою плавлення ДФ (наприклад, ПНТ та ПВТ). Через 30-120 хв. перемішування в суміш, з бункера (15), через дозатор (18) додають наповнювач, а потім через 30-120 хв. в реакційну суміш з резервуара (16), через дозувальний насос (17) вводять присадку. Після додавання останнього компонента, температуру в реакторі (14) підвищують до 170-200 °С і починається термообробка реакційної суміші, яка триває біля 120 хв.

Далі здійснюється стадія ІІІ – охолодження отриманої суміші в ємності-холодильнику (20). Процес охолодження, в залежності від необхідних властивостей кінцевого продукту, може здійснюватися протягом  $\leq 300$  хвилин. За цей час, отриманий продукт набуває властивостей ПМ.

Гомогенізація ПМ відбувається під механічною дією (продавлювання під тиском крізь отвори розміром 30-50 мкм) у клапанах або гомогенізаторах з обертовою щілиною. При цьому, спостерігається поліпшення колоїдної стабільності, отриманих ПМ. Далі, за необхідністю, ПМ піддають фільтруванню в апараті (22).

За представленими фізико-хімічними показниками (див. табл. 3-4) отримані нами ПМ, близькі до антифрикційного ПМ Солідол «Ж-2», а при додаванні до суміші наповнювачів (сира гума та целюлоза, ВВК і ВЦ) можна отримати ущільнюючі ПМ типу АРМАТОЛ-238.

При використанні у наведеній вище схемі фракцій, отриманих крекінгом НШ при диспергуванні у них 5,0-10 % мас. полімерної ДФ, нами були отримані ПМ з penetрацією при 25 °С -  $135-360 \text{ мм} \times 10^{-1}$ , температурою краплепадіння 94-139 °С і адгезійними властивостями 3900-4950 об/хв., які виступають аналогами ПМ ЗЕС та ПВК гарматне.

Використовуючи технологію отримання однокомпонентних ПМ, яка базується на некаталітичній деструкції при атмосферному тиску вторинної полімерної сировини, нами були отримані продукти, які за своїми властивостями (див. табл. 5) не поступаються мастилу ПВК гарматне та NYCO 65 VASELINE.

Таблиця 5

## Властивості однокомпонентних ПМ та промислових аналогів

Найменування показника	Фактичне значення показників		
	Отримана фракція	NYCO 65 VASELINE	ПВК гарматне
Зовнішній вигляд	Однорідна паста, бежевий колір	Однорідна паста, коричневий колір	Однорідна паста, коричневий колір
Температура краплепадіння, °С, не нижче	56-110	50	60
Температура спалаху, °С, не нижче	270-285	272	270
Корозійний вплив на метали, 24 години при 100°С	1b		
Пенетрація при 25°С, $\text{мм} \times 10^{-1}$ , у межах	156-245	150-275	90-150
Адгезійні властивості, об/хв.	5000-8000*	3700*	3950*

\* дані отримані з використанням розробленого нами методу визначення адгезійних властивостей.

**У шостому розділі** наведено основні принципи та технології утилізації відпрацьованих ПМ з вторинної сировини. До числа найпростіших способів утилізації відпрацьованих нафтопродуктів, зокрема ПМ з вторинної сировини, відноситься їх спалювання. Відмітимо, що за проведеними нами лабораторними дослідженнями, середнє значення теплоти згоряння ПМ з вторинної сировини знаходиться у межах від 42,2 до 44,5 МДж/кг, що у свою чергу, є вищою ніж у мазуту – 40,0 МДж/кг. При згорянні відпрацьованих двокомпонентних ПМ утворюється менша кількість шкідливих викидів ( $C=0,7-1,2$  %;  $SO_2=18,58-20,92$  %;  $CO=1,53-4,57$  %;  $NO_2=0,86-3,49$  %;  $C_{20}H_{12}=0,07 \times 10^{-5}-0,10 \times 10^{-5}$  %), ніж при використанні паливного мазуту марки М-100 ( $C=1,415$  %;  $SO_2=38,82$  %;  $CO=7,301$  %;  $NO_2=6,250$  %;  $C_{20}H_{12}=0,53 \times 10^{-5}$  %;  $V_2O_5=0,29869$  %). При наявності у ПМ 5,0 % наповнювача у вигляді ВВК, який у своєму складі містить сірку, спостерігається неістотне погіршення складу димових газів ( $C=1,515$  %;  $SO_2=40,11$  %;  $CO=5,89$  %;  $NO_2=4,82$  %;  $C_{20}H_{12}=0,14 \times 10^{-5}$  %) але він все ж залишається близьким до складу димових газів мазуту марки М-100. Тобто, для очищення димових газів можна використовувати ті самі методи, які використовуються при спалюванні паливного мазуту.

Відпрацьовані ПМ можна утилізувати шляхом їх переробки у компоненти котельних палив, використовуючи технології термічного крекінгу при кінцевій температурі 400-420 °С і атмосферному тиску у реакторі періодичної дії. Отримана у лабораторних умовах паливна фракція, зважаючи на невеликий вміст сірки (0,2-1,5 % мас.), у порівнянні з товарними котельними паливами після попереднього відгону легкокиплячих фракцій п.к.-200 °С, може застосовуватися для поліпшення властивостей мазуту. Так, проведені нами дослідження показали, що при додаванні 25-40 % до мазуту фракції 200-350 °С, спостерігається зниження в'язкості суміші до 50-85 мм<sup>2</sup>/с а температури застигання до 10-25 °С, що спрощує його застосування у зимовий період.

Утилізувати відпрацьовані ПМ можна також у виробництві полімервмісних будівельних матеріалів. Так, у лабораторних умовах при температурі 260 °С і тиску 15 МПа, нами було отримано будівельний матеріал, що складався з 30 % мас. відходів, представлених поліетилентерефталатом (ПЕТФ), 63 % мас. піску, 5 % мас. відпрацьованого ПМ, отриманого з вторинної сировини та 2 % мас. барвника. Він за своїми характеристиками (міцність при стисканні, дорівнює 35 МПа; водопоглинення, дорівнює 0,4 % (мас.); коефіцієнт хімічної стійкості, дорівнює 0,56) значно перевищував бетон важкий, класу В35.

Разом з наведеними вище будівельними матеріалами, з відпрацьованих ПМ можна отримувати гідроізоляційні матеріали для захисту від корозії технологічного обладнання, особливо при його розташуванні у ґрунті. Як показали проведені нами лабораторні дослідження, для цього у відпрацьованому ПМ необхідно збільшити концентрацію полімерної ДФ до 10-20 % мас., а в деяких випадках і концентрацію антикорозійної присадки в залежності від вимог до експлуатаційних властивостей кінцевого продукту. Таким чином, нами отримано продукт, який містив 75-85 % ВЗО, 10-20 % ПНТ та 5 % ВВК, характеристики (температура розм'якшення за методом «Кільця та шару», 85-125 °С; penetрація при 25 °С, 10-35 мм $\times$ 10<sup>-1</sup>; розтяжимість при 25 °С, 2-4 см;

водонасичення за 24 години, 0,04-0,10 % ) котрого відповідали або були ліпшими ніж характеристики бітумно-гумових ізоляційних мастик МБР-65 та МБР-75.

Утилізація відпрацьованих ПМ з вторинної сировини може проходити за рахунок їх використання у коксохімічному виробництві, у якості рідкої спікливої добавки до кам'яного вугілля. Слід зауважити, що будь-які оливи та отримані на їх базі ПМ при внесенні в шихту дають позитивний ефект за рахунок обмаслювання зерен шихти. При цьому утворюються умови для їх більш щільного прилягання один до одного внаслідок підвищення насипної щільності. Це, в свою чергу, сприяє збільшенню спікливості вугільної шихти та отриманню міцного коксу. Також, позитивним моментом при використанні відпрацьованих ПМ, у порівнянні з кам'яновугільною смолою та пеком, які сьогодні застосовують у коксохімічному виробництві, є відносна безпечність відпрацьованих ПМ (III-IV клас небезпеки).

## ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему, котра характеризується науковою новизною та практичним значенням, а саме: на базі розширення науково-теоретичних уявлень щодо хімічних та фізичних процесів, котрі супроводжують компаундування, диспергування та термічний вплив на пластичні та полімерні матеріали різного походження, визначено перелік сировинних матеріалів та технологічних способів отримання товарних пластичних мастил на основі наявної в Україні сировини.

2. Вперше розроблено прямий метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил щодо конкретних робочих поверхонь, заснований на визначенні стійкості пари «мастило – матеріал» до дії відцентрового поля. Доведено, що запропонований показник критичної швидкості обертання ротору центрифуги ( $\omega_{кр}$ ) дозволяє адекватно оцінювати одну з найважливіших експлуатаційних властивостей пластичних мастил (зчеплення з робочою поверхнею) незалежно від їх складу з урахуванням температури та товщини шару нанесення мастила на поверхню. Застосування методу надає змогу не лише порівнювати стійкість різних мастильних матеріалів, а й обирати оптимальне пластичне мастило для конкретних поверхонь (матеріал, стан поверхні, тощо) та умов експлуатації.

3. Вперше запропоновано алгоритм цілеспрямованого визначення вихідних матеріалів для основних компонентів – дисперсійного середовища та дисперсної фази – на базі наявних ресурсів. Теоретично та практично обґрунтовано критеріальні характеристики визначення придатності матеріалів для виготовлення компонентів пластичних мастил. Визначено, що для отримання пластичних мастил з високою колоїдною стабільністю ( $\leq 10\%$ ) та адгезійними властивостями ( $\geq 2600$  об/хв.) для дисперсійного середовища такими показниками є вміст води, вуглеводневих фракцій з температурою кипіння до  $360\text{ }^\circ\text{C}$  та механічних домішок, для дисперсної фази – температура плавлення вихідного матеріалу. Запропоновано чисельні значення критеріальних показників для дисперсійного середовища, % – 1,0; 2,0; 1,5 відповідно; для дисперсної фази –  $110$  та  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Застосування алгоритму



дозволяє визначати не лише придатність матеріалу для отримання дисперсійного середовища пластичного мастила, а й технологічні принципи підготовки сировини до подальшої переробки, температурні діапазони, за яких необхідно диспергувати обраний матеріал у дисперсійному середовищі та умови застосування отриманих пластичних мастил.

4. Вперше сформульовано технологічні принципи процесу спрямованого формування властивостей пластичних мастил, отриманих з вторинної сировини. Доведено, що одним з ключових етапів є попередня підготовка основних компонентів за умови поєднання у одному технологічному процесі диспергації дисперсної фази й її рівномірний розподіл за об'ємом пластичного мастила. Досліджено різні способи диспергування дисперсної фази пластичних мастил та визначено умови (температура, тривалість технологічного процесу, хімічний склад сировинних компонентів), за яких значно підвищується реакційна здатність дисперсної фази завдяки утворенню з кожної частки гіперрадикалу, котрий взаємодіє з функціональними групами вуглеводнів дисперсійного середовища.

5. Вперше сформульовано теоретичні уявлення щодо хімізму взаємодії активних радикалів частинок дисперсної фази з реакційно активними групами вуглеводнів (аліфатичні ефіри ( $1180-1120\text{ см}^{-1}$ ), сполуки з карбонільною групою  $-C=O$  ( $1750-1720\text{ см}^{-1}$ ) дисперсійного середовища пластичних мастил, яка забезпечує стабільність отриманих пластичних мастил.

6. Вперше теорію гіперрадикалізації при термомеханічній молекулярній деструкції частинок дисперсної фази застосовано для визначення типів матеріалів, придатних для використання у якості дисперсної фази пластичних мастил а також розробки технологічних засад процесів отримання пластичних мастил. Зокрема, визначено придатність полімерних матеріалів типу ПНТ, ПВТ та ПП для отримання стійких композитів на основі вуглеводневого дисперсійного середовища мінеральної та синтетичної природи. Зокрема, підтверджено висунуте нами припущення, що під дією ультразвукового випромінювання відбувається перехід дисперсної системи у колоїдний стан, що має наслідком надмірне зниження загальної ефективної динамічної в'язкості системи (на  $2,0-15,0\text{ Па}\cdot\text{с}$ ). Стосовно впливу температури нагріву системи, то результатами ІЧ-спектроскопії доведена відсутність термічної деструкції компонентів дисперсної системи до температури  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

7. Вперше встановлено, що при збільшенні концентрації дисперсної фази (полімерного загущувача) у пластичному мастилі від  $1,0$  до  $10\%$  мас. для усіх досліджуваних типів полімеру зменшується величина його пенетрації (здійснюється перехід від класу 000 до 4, або 5 та навіть 6 за NLGI), значно поліпшується колоїдна стабільність мастил (на  $5,0-12,0\%$  мас.), зменшується величина їх випаровуваності (на  $0,15-0,18\%$  мас.), підвищується температура краплепадиння мастила (на  $50-60\text{ }^\circ\text{C}$ ). Визначено граничне значення концентрації дисперсної фази, до котрого відбувається поліпшення адгезійних властивостей пластичного мастила. Доведено, що оптимальною концентрацією дисперсної фази у складі мастила є: для ПНТ –  $5,0\%$  мас.(для олив групи №1),  $4,3\%$  мас.(для олив групи №2),  $6,3\%$  мас.(для олив групи №3 та №4); для ПВТ –  $7,0\%$  мас.(для олив групи №1),  $5,2\%$  мас.(для олив групи №2),  $7,4\%$  мас.(для

олив групи №3 та №4); для ПП – 7,5 % мас.(для олив групи №1), 6,2 % мас.(для олив групи №2), 8,0 % мас.(для олив групи №3 та №4).

8. Вперше визначено, що в інтервалі температур 20-100 °С найбільш характерному для застосування середньотемпературних пластичних мастил, краща колоїдна стабільність спостерігається у пластичного мастила з найбільшим значенням кінематичної в'язкості та індексу в'язкості дисперсійного середовища. Так, мастило отримане на базі відпрацьованих олив групи №2 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С становить 30,0 мм<sup>2</sup>/с), є більш стабільним ніж мастило на базі відпрацьованих олив групи №1 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С – 13,58 мм<sup>2</sup>/с) та мастила на базі мало в'язких олив груп №3 та №4 (середнє значення кінематичної в'язкості при 100 °С становить 6,8 та 7,95 мм<sup>2</sup>/с). З підвищенням температури з 60 до 120 °С менша випаровуваність спостерігається у мастил на базі олив груп №3 та №4 (від 0,01 до 0,13 %), найбільша – у мастил на базі олив груп №1 та №2 (від 0,03 до 0,18 %), що свідчить про наявність в їх складі легкокиплячих фракцій, які накопичилися під час експлуатації.

9. Вперше визначено, що у межах використання одного типу дисперсної фази (ПНТ, ПВТ або ПП) незалежно від походження та властивостей дисперсійного середовища у співвідношеннях 10:90, 50:50 та 90:10 досліджувані мастила можна вважати повністю сумісними. При змішуванні мастил з однаковою групою дисперсійного середовища і різними типами дисперсної фази (ПНТ та ПП) у співвідношенні 10:90 їх можна вважати сумісними, у інших досліджуваних пропорціях ці мастила є умовно сумісними. Суміші мастил з ПВТ та ПНТ у пропорції 90:10 та 50:50 можна вважати сумісними, а у пропорції 10:90 – не сумісними. Вивчено, що мастила на базі дисперсійного середовища групи №1, які містять у своєму складі ПНТ, ПВТ та ПП у співвідношеннях 90:10 та 50:50 з Солідолом «Ж-2» можна вважати умовно сумісними, а у співвідношенні 10:90 – не сумісні. Зроблено висновок, що домішки Солідолу «Ж-2» до досліджуваних мастил є технологічно припустимими, якщо вони не перевищують 50 % за масою. Отримані результати надають змогу компаундувати мастила, отримані за розробленими технологічними принципами, з найширше вживаними аналогами, та запроваджувати їх без спеціальної підготовки (очищення) робочих поверхонь.

10. На основі теоретичних та практичних досліджень запропоновано гнучку технологію отримання пластичних мастил з відпрацьованих змащувальних олив та фракцій, отриманих шляхом їх термічної деструкції при температурі 420-450 °С і атмосферному тиску, що дозволяє виробляти пластичні мастила з температурою краплепадіння у межах 95-140 °С, penetрацією при 25 °С на рівні 460-227 мм×10<sup>-1</sup>, колоїдною стабільністю 3,0-18,0 % та показником зносу при постійному навантаженні 196Н та (20±5) °С на рівні 0,40-0,65 мм, що відповідає сучасним європейським вимогам до пластичних мастил. Підвищити якість, зокрема стабільність і адгезійні властивості пластичних мастил, можна за рахунок додавання наповнювачів (ВВК та ВЦ), які при концентрації 5,0-20,0 % мас. дозволяють отримати пластичні мастила з температурою краплепадіння 115-215 °С, penetрацією при 25 °С, на рівні 125-230 мм×10<sup>-1</sup>, колоїдною стабільністю 1,9-4,9 % і високою

водостійкістю. Отримані пластичні мастила за своїми властивостями не поступаються таким широко вживаним промисловим аналогам, як Солідол «Ж-2», АРМАТОЛ-238 та ін. На базі фракцій, отриманих при термічному крекінгу НШ при диспергуванні у них 5,0-10 % мас. полімерної дисперсної фази, можна отримати пластичні мастила з penetрацією при 25 °С -  $135-360 \text{ мм} \times 10^{-1}$ , температурою краплепадіння 94-139 °С і адгезійними властивостями 3900-4950 об/хв., які виступають аналогами промислових мастил ЗЕС та ПВК гарматне.

11. Вперше запропоновано технологію отримання однокомпонентних пластичних мастил з вторинної полімерної сировини (ПВТ, ПНТ, ПП та ПС), яка не потребує використання базової оливи. Ця технологія базується на процесі термічної деструкції полімерної сировини, у реакторі періодичної дії при атмосферному тиску та температурі 280-360 °С і дозволяє отримати фракції з температурою початку кипіння 200-320 °С. Після охолодження і гомогенізації ці фракції набувають властивостей (клас NLGI від 3 до 5, температура краплепадіння 56-110 °С, адгезійні властивості від 5000 до 8000 об/хв.) і за своїми властивостями не поступаються таким поширеним промисловим аналогам, як ЗЕС, ПВК гарматна та NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)).

12. Запропоновано шляхи утилізації повторно відпрацьованих пластичних мастил, отриманих з вторинної сировини, які представлені технологіями отримання з мастил компонентів палива, або будівельних матеріалів.

13. Очікуваний економічний ефект від впровадження у виробництво пластичних мастил з вторинної сировини за розробленими технологічними принципами складає: для двохкомпонентних пластичних мастил на власній сировині – 24944,5 грн./т, при закупівлі сировини – 15386,5 грн./т; для однокомпонентних пластичних мастил на власній сировині – 22710 грн./т, при закупівлі сировини – 11310 грн./т.

14. Отримані результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрі технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХП», на кафедрі технічної експлуатації та сервісу автомобілів «ХНАДУ», на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» а також використані на підприємствах ТОВ «Сєверодонецький АБЗ» (м. Сєверодонецьк), ТОВ «Хімконсалтинг Трейд» (м. Люботин) та ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд» (с. Сонцедарівка, Харківської області).

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- монографії:

1. Григоров А.Б. Особливості підбору базового компоненту під час виробництва моторних олив / А.Б. Григоров. К.В. Шевченко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: Монографія [заг. ред. проф. С.В. Бойченка]. – К.: Центр учбової літератури», 2017. – С.22–25. *Дисертантом*

запропоновано програму досліджень, отримані зразки базових олив. Оброблено та підготовлено матеріали для друку.

2. Григоров А. Б. Рациональное использование моторных масел : [монография] / А. Б. Григоров, И. С. Наглюк. - Х. : Точка, 2013. - 178 с. Дисертантом запропоновано програму досліджень, отримані зразки олив, проведено дослідження. Оброблено та підготовлено матеріали для друку.

- у наукових періодичних виданнях іноземних держав та публікації у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Grigorov Andrey. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya, Oleg Zelenskyi // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – pp. 1149–1153. Дисертантом проведено термічну деструкцію полімерної сировини та визначено фізико-хімічні властивості отриманих продуктів.

4. Grigorov Andrey. The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material / Andrey Grigorov, Oleg I. Zelenskii, Alexey V. Sytnik // Petroleum & Coal journal. – 2018. – Volume 60.– Issue 5. – pp. 879–883. Дисертантом отримано зразки мастил для лабораторного дослідження та визначено їх фізико-хімічні властивості.

5. Andrey Grigorov . Oil sludge as source of a valuable carbon raw material / Andrey Grigorov, Aleksey Mardupenko, Irina Sinkevich, Alena Tulskaaya // Petroleum & Coal journal. – 2018. - Volume 60. - Issue 3. - pp. 353-357. Дисертантом запропоновано напрямки технологічної переробки нафтового шламу.

6. Grigorov Andrey. Production of plastic lubricants on the basis of waste lubricated oils / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Leonid Saienko, Svitlana Zhyrnova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 2. – pp. 319–323. Дисертантом отримано зразки мастил для лабораторного дослідження та визначено їх фізико-хімічні властивості.

7. Григоров А.Б. Інформативність показників якості компресорних змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.В. Богоявленська // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. - №1. - 67-71. Дисертантом підготовлено зразки олив для лабораторного дослідження та визначено їх фізико-хімічні властивості, проведені розрахунки інформативності показників.

8. Grigorov Andrey. Adhesion properties of recycling greases / Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Valeriia Karchakova, Vitaliy Ponomarenko, Vasyl Rudniev // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. – Issue 5. – pp. 918-923. Дисертантом підготовлені зразки мастил для лабораторного дослідження та визначено їх адгезійні властивості.

9. Grigorov Andrey. The choice of method of dispersion the thickener for the production of the recycling plastic grease / Andrey Grigorov, Alena Tulskaaya, Mykhailo Nahliuk, Valeriia Karchakova // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 6. – pp. 1389–1394. Дисертантом отримано зразки мастил для лабораторного дослідження та визначено їх фізико-хімічні властивості.

10. Grigorov Andrey. The use of processed polyethylene products in the manufacture of plastic lubricants / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 1. – pp. 21–24. Дисертантом отримано зразки мастил для лабораторного дослідження та визначено їх фізико-хімічні властивості.

11. Andrey Grigorov. Technology of recycling waste lubricant greases / Andrey Grigorov, Ivan Nahliuk, Oleg Zelenskii, Natalia Ponomarenko // Petroleum & Coal journal. – 2019. - Volume 61. - Issue 4. - pp. 677-681. *Дисертантом запропоновано принципову схему отримання пластичних мастил, визначено фізико-хімічні властивості отриманих продуктів.*

12. Andrey Grigorov. Possibility of producing plastic lubricants by thermal destruction of solid domestic wastes / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. - Volume 62. - Issue 1. - pp. 195-199. *Дисертантом проведено термічну деструкцію полімерної сировини, визначено фізико-хімічні властивості отриманих продуктів.*

13. Grigorov Andrey. Selection of a dispersion medium for recycling plastic greases according to fire and explosion indicators/ Andrey Grigorov, Alexey Sytnik, Natalia Ponomarenko, Gelena Neustroieva, Mikhail Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62. – Issue 3. – pp. 818–822. *Дисертантом проведено визначення показників пожежо- вибухонебезпеки відпрацьованих олив.*

- у закордонному періодичному виданні:

14. Grigorov AB. Technological processing of oil waste / I. Senkevich, A.B. Grigorov, A.A. Mardupenko // Oil and Gas research/ - 2016. - Volume 2. - Issue 2. - 115. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, узагальнено отримані результати.*

- у наукових фахових виданнях України:

15. Григоров А.Б. Вакуумная перегонка как основной метод регенерации гидравлических масел / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. - Харків, 2012. –№ 1. – С. 81–85. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, здійснено регенерацію підготовлених проб олив, визначені фізико-хімічні властивості олив до та після регенерації.*

16. Григоров А.Б. Комплексная переработка отработанных моторных масел / А.Б. Григоров // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – Харків, 2012. – №05(99). – С. 40–44. *Дисертантом запропоновано схему переробки відпрацьованих олив, визначені фізико-хімічні властивості отриманих продуктів.*

17. Григоров А.Б. Дослідження кореляційного зв'язку між показниками якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 18 (1294). – С. 53-56. *Дисертантом отримані лабораторні зразки пластичних мастил, визначені їх фізико-хімічні властивості, розраховано коефіцієнти кореляції.*

18. Григоров А.Б. Вплив в'язкості базової оливи на показники якості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ". – 2018. – № 39 (1315). – С. 31-34. *Дисертантом отримані лабораторні зразки пластичних мастил, здійснено вимірювання в'язкості базових олив та визначені фізико-хімічні властивості отриманих пластичних мастил.*

19. Григоров А.Б. Влияние технологических параметров производства рециклинговых смазок на показатели их качества / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2018.-№ 3-4 (56-57). - С. 114-117. *Дисертантом визначені технологічні параметри та встановлено їх вплив на властивості мастил.*

20. Григоров А.Б. Технология получения базового компонента пластичных смазок / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2018. - №5. - С.25-30.

*Дисертантом запропоновано технологію отримання базового компоненту, отримано лабораторні зразки та визначені їх фізико-хімічні властивості.*

21. Григоров А.Б. Получение пластичных смазок путем термической деструкции отработанных масел / А.Б. Григоров // Экология и промышленность. – 2019.-№ 2 (56-57). - С. 70-76. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, проведено термічну деструкцію відпрацьованих олив, визначені фізико-хімічні властивості отриманих продуктів.*

22. Григоров А.Б. Застосування вакуумної перегонки для отримання дисперсійного середовища пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2019. - №4. - С.33-37. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, отримані зразки олив та визначені їх фізико-хімічні властивості.*

23. Григоров А.Б. Вплив температури на адгезійні властивості рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // УглеХимический журнал. – 2020. – №2. – С.21–27. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, проведені дослідження по визначенню впливу температури на адгезійні властивості мастил.*

24. Григоров А.Б. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини / А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, К.В. Шевченко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, виготовлено електроди.*

25. Григоров А.Б. Технологічна переробка нафтового шламу в пластичні мастила / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. - №4. - С.43-48. *Дисертантом запропоновано схему отримання пластичних мастил з нафтового шламу, отримані зразки мастил та проведено їх лабораторне дослідження.*

26. Григоров А.Б.Отримання ущільнюючих рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія – Харків : НТУ "ХПІ", 2018. – № 35 (1311). – С. 45-48. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, отримані зразки пластичних мастил та проведено їх лабораторне дослідження.*

27. Григоров А.Б. Утилізація відпрацьованого пластичного мастила при виробництві будівельних матеріалів / А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2020.– № 1. – С. 67–71. *Дисертантом запропоновано програму досліджень, запропоновано схему отримання будівельних матеріалів, отримані зразки та проведено їх лабораторне дослідження.*

*- патенти України:*

28. Патент України на корисну модель №125355. Змащувальна композиція / Григоров А.Б. Заявл. 20.11.2017 р. Опублік. 10.05.2018 р. Бюл. № 9. – 2с. *Дисертантом на підставі дисертаційних досліджень запропонований запропоновано змащувальну композицію, проведено дослідження її властивостей. Підготовлено опис патенту.*

29. Патент України на корисну модель №137396. Спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. Заявл. 04.02.2019 р. Опублік. 25.10.2019 р. Бюл. № 20. – 5с. *Дисертантом на підставі дисертаційних досліджень запропонований спосіб визначення адгезійних властивостей пластичних мастил. Підготовлено опис патенту.*

30. Патент України на корисну модель №133435. Консерваційне пластичне мастило / А.Б. Григоров. Заявл. 12.10.2018 р. Опублік. 10.04.2019. - Бюл. № 7. – 3с.

*Дисертантом підготовлена сировина та отримано пластичне мастило, визначення основних фізико-хімічних властивостей мастила. Підготовлено опис патенту.*

31. Патент України на корисну модель №139688. Спосіб переробки поліпропіленових відходів / А.Б. Григоров, А.Г. Тульська. Заявл. 08.07.2019 р. Опублік. 10.01.2020 р. Бюл. № 1. – 4с. *Дисертантом на підставі дисертаційних досліджень запропонований спосіб переробки поліпропіленової сировини у пластичні мастила. Підготовлено опис патенту.*

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

32. Григоров А.Б. Новое направление в использовании отработанных смазочных масел /А.Б. Григоров. Д.И. Ершов // Тезисы доклада на международной научной конференции «Micro-CAD 2012». – Харьков, 2012. – С. 225. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

33. Григоров А.Б. Про технологічну переробку використаної поліетиленової тари /А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко, К.В. Шевченко // Збірка тез доповідей учасників ХХІ міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків, 2013. – С. 290. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

34. Григоров А.Б. Дослідження коксу, що утворюється під час термічного крекінгу відпрацьованих моторних олив / А.Б. Григоров. О.І. Зеленський // Тези доповідей VII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2014 – С. 131. *Дисертантом розроблено програму досліджень, оброблено результати, сформульовано висновки.*

35. Григоров А.Б. Термодеструктивная переработка полиэтилена во вторичные энергоресурсы // А.Б. Григоров, О.О. Мардупенко // Тези доповідей III міжнародна науково – практична конференція «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспективи». – Одеса, 2015 – С. 173. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

36. Григоров А.Б. Спосіб регенерації відпрацьованих змащувальних олив / А.Б. Григоров, О.І. Зеленський // Тези доповідей VIII науково –технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2016 – С. 80. *Дисертантом проведено експериментальні дослідження, запропоновано принципову схему процесу, сформульовано висновки.*

37. Григоров А.Б. Отримання консерваційного мастила з вторинних енергоресурсів / А.Б. Григоров // Тези доповіді, VIII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня, 2017. Дніпро. –2017. – Т.Ш. – 88 с. – (С.63). *Дисертантом проведено експериментальні дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки.*

38. Andrey Grigorov. Technological processing of oil sludge / А. Grigorov, А. Mardupenko, І. Senkevich, А. Tulakaya // Збірка тези доповідей на XIX наукову молодіжну конференцію «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса, 26-28 квітня 2017 – С. 46. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

39. Григоров А.Б. Отримання захисних мастил шляхом термодеструктивної переробки поліетиленових виробів – твердих побутових відходів / А.Б. Григоров //

Тези доповіді на I Міжнародна заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин (19-20 квітня 2018 року), м. Харків, Україна, 2018. – С.36. *Дисертантом проведено експериментальні дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки.*

40. Григоров А.Б. Використання вторинних енергоресурсів у виробництві пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на Технологія-2018 : XXI матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 20-21 квіт. 2018 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2018. – С.18–19. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

41. Григоров А.Б. Отримання рециклінгових паливо-мастильних матеріалів / А.Б. Григоров // Тези доповіді на XXVI міжнародну науково-практичну конференцію “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (MicroCAD-2018), 16 по 18 травня 2018 р., м. Харків. – С.221. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

42. Григоров А.Б. Перспективи розвитку переробки побутових полімерних відходів / А.Б. Григоров // Матеріали ІХ Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – С-386-390. *Дисертантом проведено аналіз та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

43. Григоров А.Б. Відпрацьовані автомобільні шини, як наповнювач до пластичних мастил / А.Б. Григоров // Технологія-2019:XXII матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 26-27 квіт. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Сєверодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2019. – С. 18. *Дисертантом проведено оброблення та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*

44. Григоров А.Б. Ультразвукова диспергація компонентів у виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я: тези доповідей XXVII міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є.І. – Харків: НТУ «ХП». – 400 с (С.235). *Дисертантом сформульовано мету та цілі дослідження, узагальнено інформацію, сформульовано висновки.*

45. Григоров А.Б. Вибір концентрації загущувача при виробництві рециклінгових пластичних мастил / А.Б. Григоров // Тези доповіді на міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій матеріали» 7–8 листопада 2019 року, м. Харків.– С. 77. *Дисертантом проведено експериментальні дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки.*

46. Григоров А.Б. Застосування твердих побутових відходів поліетилену та поліпропілену у виробництві пластичних мастил / А.Б. Григоров // Другий том збірника тез доповідей ІХ Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпро. – 2019. – Т. II. – С. 44-46. *Дисертантом проведено оброблення та узагальнення інформації, сформульовано висновки.*



47. Григоров А.Б. Метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил /А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета Прінт». – 84 с. – (С.48-49). *Дисертантом проведено дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки.*

## АНОТАЦІЯ

**Григоров А.Б. Науково-практичні основи отримання пластичних мастил з вторинної сировини.** – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161 – хімічні технології та інженерія). Національна металургійна академія України, спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2020.

У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна проблема розширення науково-теоретичних уявлень щодо хімічних та фізичних процесів, котрі супроводжують компаундування, диспергування та термічний вплив на пластичні та полімерні матеріали різного походження.

Запропоновано принцип спрямованого формування властивостей пластичних мастил, що базується на алгоритмі цілеспрямованого вибору вихідних сировинних матеріалів (для відпрацьованих олив - це вміст води, вуглеводневих фракцій та механічних домішок; для полімерів – температура плавлення полімеру) для основних компонентів (дисперсійного середовища та дисперсної фази), способів та умов отримання товарних пластичних мастил на основі наявної в Україні сировини.

Досліджено різні способи диспергування (механічний, ультразвуковий, екструзійний) дисперсної фази пластичних мастил та визначено умови (температура, тривалість технологічного процесу, хімічний склад сировинних компонентів), за яких частинки дисперсної фази мають колоїдні розміри та підвищується їх реакційна здатність з функціональними групами вуглеводнів дисперсійного середовища, що, у свою чергу, дозволяє отримувати пластичні мастила з високою колоїдною стабільністю та адгезійними властивостями.

Запропоновано технологічні засади отримання однокомпонентних пластичних мастил з вторинної полімерної сировини, методом їх термічної деструкції при кінцевих температурах 280-360 °С та атмосферному тиску.

Розроблено прямий метод кількісного визначення адгезійних властивостей пластичних мастил, який надає змогу не лише порівнювати стійкість різних мастильних матеріалів, а й обирати оптимальне пластичне мастило для конкретних поверхонь (матеріал, стан поверхні, тощо) і умов експлуатації та заснований на визначенні критичної швидкості обертання ротору центрифуги ( $\omega_{кр}$ ).

На підставі проведених лабораторних (НТУ «ХП», ХНАДУ, ДП УХІН, ХНДІСЕ) та промислових (ТОВ «Северодонецький АБЗ», ТОВ «Хімконсалтинг Трейд», ТОВ «Краснокутський агрошляхбуд») досліджень було отримано пластичні мастила, які за своїми фізико-хімічними властивостями відповідали вимогам нормативно-технічної документації до мастил Солідол «Ж-2»,

АРМАТОЛ-238, АГРИНОЛ ЗЕС, ПВК Гарматна та NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)).

**Ключові слова:** пластичне мастило, полімер, формування властивостей, відпрацьована олива, нафтовий шлам, відстоювання, термічна деструкція, адгезійні властивості, стабільність.

## ABSTRACT

**Grigorov A. Scientific and practical bases of obtaining the plastic oils from the secondary raw materials.** - Qualifying scientific work as a manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.17.07 - Chemical technology of fuel and lubricants (161 - chemical technologies and engineering). National Metallurgical Academy of Ukraine, Specialized Academic Council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2020.

The dissertation solves an important scientific and technical problem of expanding the scientific and theoretical ideas about chemical and physical processes that accompany the compounding, dispersion and thermal effects on plastic and polymeric materials of different origins.

The principle of directed formation of properties of plastic lubricants based on the algorithm of purposeful selection of raw materials (for used oils it is the content of water, hydrocarbon fractions and mechanical impurities; for polymers - melting point of polymer) for the main components (dispersion medium, dispersed phase), methods and conditions for obtaining marketable plastic oils based on raw materials available in Ukraine, is proposed.

Various methods of dispersion (mechanical, ultrasonic, extrusion) of the dispersed phase of plastic oils have been investigated. The conditions (temperature, duration of technological process, chemical composition of raw components) under which the particles of the dispersed phase have colloidal sizes and their reactivity with functional groups of carbohydrates raises, that, in turn, allows to obtain plastic lubricants with high colloidal stability and adhesive properties, have been determined.

Technological principles of obtaining one - component plastic lubricants from the secondary polymer raw materials via the method of their thermal destruction at final temperatures of 280-360 °C and atmospheric pressure, are offered.

A direct method of quantitative evaluation of the adhesive properties of plastic lubricants which allows not only to compare the stability of different lubricants, but also to choose the optimal plastic lubricant for specific surfaces (material, surface condition, etc.) and operating conditions ( $\omega_{кр}$ ), has been developed.

On the basis of laboratory (NTU "KhPI", KhNADU, DP UKHIN, KhNDISE) and industrial (LLC "Severodonetsk ABZ", LLC "Chemical Consulting Trade", LLC "Krasnokutsky agroshlyakhbud") researches the plastic lubricants, which by their physical properties met the requirements of regulatory and technical documentation for lubricants Solidol "Zh-2", ARMATOL-238, AGRINOL ZES, PVK Garmatna and NYCO 65 VASELINE (TECHNICAL PETROLATUM (GREASE)), have been obtained.

**Key words:** plastic oil, polymer, formation of properties, used oil, oil sludge, settling, thermal destruction, adhesive properties, stability.