

UOT 665.765

# Addinol Super Light 0546 mühərrik yağının İQ spektroskopik tədqiqi

E.Ə. Hüseynova, k.ü.f.d.<sup>1</sup>,V.A. İsmayılova<sup>2</sup>, Z.Ə. Bağırova<sup>2</sup>,K.Y. Əcmov, k.e.d.<sup>1</sup>, X.N. Aliyeva, k.ü.f.d.<sup>3</sup><sup>1</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti,<sup>2</sup>"Neftin, qazın geotexnologiy problemləri və Kimya" ETI,<sup>3</sup>Bakı Dövlət Universiteti

e-mail: elvira\_huseynova@mail.ru

**Açar sözlər:** işlənmiş motor yağı, xlor turşusu, İQ spektroskopiyası.

## ИК-спектроскопическое исследование отработанного моторного масла Addinol Super Light 0546

Э.А. Гусейнова, д.ф.х.н.<sup>1</sup>, В.А. Исмаилова<sup>2</sup>, З.А. Багирова<sup>2</sup>,К.Ю. Аджамов, д.х.н.<sup>1</sup>, Х.Н. Алиева, д.ф.х.н.<sup>3</sup><sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,<sup>2</sup>НИИ "Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия",<sup>3</sup>Бакинский государственный университет**Ключевые слова:** отработанное моторное масло, хлорноватая кислота, ИК-спектроскопия.

Проведены исследования исходного, отработанного и подвергнутого регенерации моторного масла Addinol методом ИК-спектроскопии. Это позволило установить химический состав масла до эксплуатации, проанализировать изменения группового состава в ходе эксплуатации, а также после регенерации. Основу исходного моторного масла составляют полиолефины, алифатические углеводороды с длинноцепочечной разветвленностью, полиорганосилоксаны, сложные эфиры дикарбоновых кислот. Было отмечено присутствие гетероорганических групп. Анализ ИК-спектра отработанного моторного масла свидетельствует об усложнении его химического состава. Были исследованы особенности группового состава масла, подвергнутого кислотной очистке с помощью хлорноватой кислоты. Было отмечено изменение характерных для бисульфатов, фосфорсодержащих соединений – исчезновение интенсивных пиков поглощения, а также возвращение полос, соответствующей маятниковым колебаниям  $-(CH_2)_n-$ . Данный процесс регенерации позволяет восстановить структуру исходных полиолефинов.

## IR-spectroscopy survey of used Addinol Super Light 0546 engine oil

E.A. Huseynova, Ph. Dr. in Ch. Sc.<sup>1</sup>, V.A. Ismailova<sup>2</sup>,Z.A. Baghirova<sup>2</sup>, K.Y. Ajamov, Dr. in Ch.Sc.<sup>1</sup>, X.N. Alieva, Ph. Dr. in Ch. Sc.<sup>3</sup><sup>1</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University,<sup>2</sup>"Geotechnological problems of oil, gas and Chemistry" SRI,<sup>3</sup>Baku State University**Keywords:** used engine oil, chloric acid, Infrared spectroscopy.

The paper deals with the study of initial, used and regenerated Addinol engine oil via Infrared spectroscopy. It enabled to specify the chemical composition of oil before the exploitation, analyze the changes of group content while operation, as well as after regeneration. The base of used engine oil consists of polyolefins, aliphatic hydrocarbons with long chain branching, organopolysiloxane, and complicated ethers of dicarboxylic acids. The availability of hetero-organic group has been marked. The analysis of Infrared spectroscopy of used engine oil justifies the complication of its chemical composition.

The features of group composition of engine oil underwent acid cleaning with chloric acid. The changes characteristic for bisulfates, phosphoric compounds – dissolution of intensive absorption peaks, as well as the bands coinciding with pendular oscillation  $-(CH_2)_n-$ , have been specified. This regeneration process allows recovering the structure of initial polyolefines.

İstehsalın artımı nəticədə sənaye tullantılarının həcminin artması ilə müşayiət olunur, onların da xeyli hissəsini işlənmiş yağlar təşkil edir.

Yağların uzunmüddətli istismarı zamanı yüksək temperatur, oksidləşmə səbəbindən, həmçinin yeyilmə məhsullarının çoxluğundan onların keyfiyyəti aşağı düşür. İşlənmiş sürtkü yağlarının təmizlənməsi probleminin həllinə vahid yanaşmanın olmaması səbəbindən onlar yandırılır və yaxud su hövzələri sistemində axıdılır. Müasir neft-kimya elminin qarşısında duran əsas məsələlərdən biri də işlənmiş yağların balanslaşdırılmamış istifadəsinin minimallaşdırılması hesab edilir. İşlənmiş yağların yaxşı tənzimlənmiş regenerasiya mexanizmi onların istehsalatda təkrar istifadəsinə səbəb olur ki, bu da resurslara praktiki qənaət etməyi təmin edir [1–5].

Regenerasiya olunmuş işlənmiş mühərrik yağlarının keyfiyyət göstəricilərinin uyğunluğu fiziki-kimyəvi üsullarla təsdiq edilmişdir [6]. Spektroskopik üsullar mühərrik yağlarının xarakteristikalarının təyini üçün effektiv üsullardandır. Bu işdə ilkin, işlənmiş və xlor turşusu ilə turşu regenerasiyasına məruz edilmiş Addinol Super Light 0546, SAE 5W-40 mühərrik yağının infraqırmızı (İQ) spektroskopik xassələrinin müqayisəli nəticələri verilmişdir.

Addinol Super Light 0546, SAE 5W-40 mühərrik yağının regenerasiyası metodikası xlor turşusu ilə emala əsaslanır [7–9]. Mühərrik yağının İQ spektrləri 400-dən 4000  $sm^{-1}$ -ə qədər dalğa uzunluğu diapazonunda və 4  $sm^{-1}$  genişlənmə ilə Nicolet IS 10 ("Thermo Scientific") spektrometridə qeyd edilmişdir. Hazırlanan nümunələr damcı şəklində iki şəffaf silisium lövhə arasında nazik pərdə (kapilyar təbəqə) əmələ gələnxə qədər sıxılır.

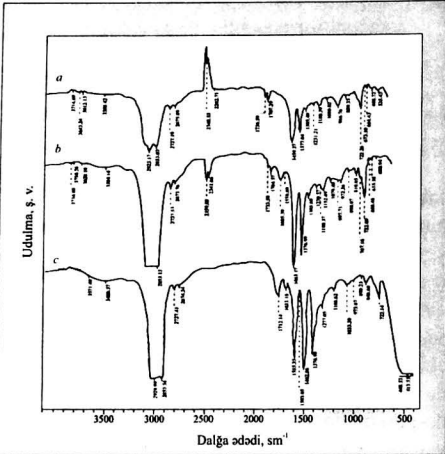
Addinol Super Light 0546 mühərrik yağının tədqiqi aparılmışdır: ilkin (nümunə № 1), işlənmiş

(nümunə № 2), regenerasiya olunmuş (nümunə № 3).

İlkin, işlənmiş və regenerasiya olunmuş yağın spektral xüsusiyyətlərini nəzərdən keçirək (şəkil). Şəkidən görünür ki, yağların spektrləri oxşardır, lakin fərqlər də vardır.

Nümunə № 1-in İQ spektroskopik əyriələrindən aydın görünür ki, ilkin mühərrik yağ müəkkəb tərkibə malikdir və uzunzəncirli şaxələnməş alifatik KH-lər, poliüzvisiloksanlar, həmçinin dikarbon turşularının mürəkkəb efrirlərindən ibarətdir (bax: şəkil, a) [10].

Spektrlərin təhlilindən məlum olur ki, mühərrik



**Addinol Super Light 0546 mühərrik yağının İQ spektrləri:**

a – ilkin; b – işlənmiş; c – regenerasiyadan sonra

yağının əsasını poliolefinlər təşkil edir.  $\text{CH}_2$ -qrupunda C-H antisimmetrik və simmetrik valent titrəmələrinə uyğun gələn  $2853.03$  və  $2923.17 \text{ sm}^{-1}$ -də iki xarakteristik zolaq mövcuddur. Simmetrik titrəmələrin  $1370$ -dən  $1377.04 \text{ sm}^{-1}$ -ə qədər sürüşməsi əlavə metil əvəzləyicisinin iştirakı ilə əlaqədardır.  $722.26 \text{ sm}^{-1}$ -də  $\text{CH}_2$  qrupunun güclü udulma zolağı yağın quruluşundakı zəncirdə ən azı dörd metilen qrupunun olduğunu bildirir.  $1300$ – $1200 \text{ sm}^{-1}$  spektral sahədə həmçinin metilen qrupunun uzun zəncirinin mövcudluğunu göstərir.  $1305.49$  və  $1231.21 \text{ sm}^{-1}$ -də aşkar edilmiş zolaqlar, zəncirində 4-dən 14-ə qədər karbon atomu olan karbohidrogenlərdə (KH) meydana gəlir və  $\text{CH}_2$ -nin deformasiyasına aiddir (T.A. Сперанская, 1976). Həmin zolaqların intensivliyi onu göstərir ki, yağdakı birləşmələr zəncirinin sonunda polyar qruplar var.  $\text{CH}_2$  qrupunun  $1459.37 \text{ sm}^{-1}$ -də olan zolaqları da qeyd edilmişdir.  $966.76 \text{ sm}^{-1}$ -də olefinlərin doymamış törəmələrində *trans*-vəziyyət

də karbon ilə birləşmiş hidrogen atomlarına aid olan udulma zolaqları da aşkar edilmişdir.

İlkin mühərrik yağının tərkibində həmçinin poliüzvisiloksanların iştirakı qeyd olunmuşdur:  $889.35 \text{ sm}^{-1}$ -də qeyri-simmetrik diəvəzli etilenin müstəvidən kənar deformasiyalı titrəmələri həm  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}_2$ , həm də  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CHR}^3$  uyğun gələ bilər.

$3400$  və  $3200 \text{ sm}^{-1}$  intervalında udulma yüksəkmolekullu birləşmələrin – OH molekullararası hidrogen rabitasinə aiddir.  $3388.42 \text{ sm}^{-1}$ -də birləşmiş OH qrupunun udulma zolağının meydana gəlməsi qeyri-polyar həlledicidə həll olmuş polimer assosiasiyası ilə əlaqədar ola bilər.

Birləşmiş – OH qrupunun qismən C-H valent titrəməsi ilə xarakterizə olunan  $3300$ – $2500 \text{ sm}^{-1}$  sahədəki zolaqları qeyd olunmuşdur. Spektrin  $3388.42$ – $3714.69 \text{ sm}^{-1}$  intervalı birləşməmiş – OH qrupunun udulmasına uyğun gəlir.

Dikarbon turşusunun mürəkkəb efrirləri  $1180$ – $1080 \text{ sm}^{-1}$  intervalında göstərilmişdir, burada müxtəlif intensivlikli dörd zolaq iştirak edir, onlardan birinin tərkibində dublet ( $1150 \text{ sm}^{-1}$ ) vardır. Mövcud zolaqlar doymuş poliefrirlərdə C-O-C-O-C qrupunun antisimmetrik və simmetrik valent titrəmələrini göstərir. Zolaqların kiçik intensivliyi onu göstərir ki, mövcud yüksəkmolekullu birləşmələrdə efrir rabitələrinin sayı azdır. Zəncirdə karbonil qrupunun mövcudluğu  $1707.29 \text{ sm}^{-1}$ -də udulma zolağı üzrə müəyyən edilmişdir.  $535.43 \text{ sm}^{-1}$ -də orta intensivlikli zolaqlar karboksil qrupunun antisimmetrik deformasiyalı titrəmələrinə aiddir.

$680$ – $610 \text{ sm}^{-1}$  sahəsində sulfatlara aid olan zolaqlar qeyd olunmuşdur. Sulfatlara aid olan  $1130$ – $1080 \text{ sm}^{-1}$  ikinci zolaqların zəif xarakterini, həmçinin  $608.72$ ,  $664.43$ ,  $673.10 \text{ sm}^{-1}$ -də zolaqların dupletliyini nəzərə alaraq bu nəticəyə gəlmək olar ki, bu qələvi metalların bisulfatlarıdır.  $2280$ – $2730 \text{ sm}^{-1}$  tezlik intervalında zolaqlar qrupu  $\text{PO}^+$  valent titrəmələrinin udulmasına aiddir.

Nümunə № 2-də istismardan sonra mühərrik yağının spektrləri göstərilmişdir. Zolaqların sayının ilkin mühərrik yağında 22-dən işlənmiş mühərrik yağında 28-ə qədər artması işlənmiş yağın kimyəvi tərkibinin mürəkkəbləşməsinə göstərir. (bax: şəkil b)

Baş verən quruluş dəyişiklikləri poliolefin nümunəsində aydın görünür:  $\text{CH}_2$  qrupunda C-H rabitəsinin valent və deformasiyalı titrəməsi ilə birləşmiş udulma sahələrinin ümumi vəziyyəti saxlanılır, lakin udulma zamanı zolaqların sayı, onların intensivliyi dəyişir.  $2923$ – $1450 \text{ sm}^{-1}$  sahəsi əsas dəyişikliklərə məruz qalır, bu da aşağı sim-

metriya ilə zəncirdə mürəkkəb monomer manqalarından ibarət olan  $\alpha$ -olefin makromolekullarının deformasiyalı titrəmələri ilə bağlıdır. Əgər ilkin yağda udulma zolaqları orta güclüdirsə (udulma intensivliyi 22–26), işlənmiş yağda həmin zolaqların udulmasını identifikasiya etmək çətin olmuşdur (udulma intensivliyi =  $=0.12$ – $0.82$ ) ki, bu da ilkin nümunədə polyar qrupların kənarlaşdırılması ilə əlaqədar ola bilər.

$\text{CH}_2$  qrupunun rəqsi titrəməsi ilə əlaqədar  $722 \text{ sm}^{-1}$ -də udulma dəyişməz qalır, zolaqların parçalanması qeyd olunur, bu, titrəyən qrupların ətrafında baş verən dəyişikliklərlə bağlıdır, ilkin yağın spektrində bu yoxdur. İstismar gedişində formalaşmış, işlənmiş yağın həcminə dispersləşmiş yanacaqın yanmasının xırda dispersli karbon hissəcikləri çöxtərəfli təsir qabiliyyətinə malikdir [10].

$1558.69 \text{ sm}^{-1}$ -də orta güclü və  $1605.39 \text{ sm}^{-1}$ -də zəif udulma zolaqlarının meydana gəlməsi ikiqat rabitə zamanı qonşu oksigen atomları və ya karbonil qrupu ilə qoşulmuş C=C valent rabitasinə uyğun gəlir. Mövcud tip birləşmənin əmələ gəlməsi vinil oksigentərkibli birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunan oksidləşdirici proseslərin nəticəsi ola bilər.  $997.71 \text{ sm}^{-1}$ -də vinil birləşmələrində  $\text{CH}=\text{CH}_2$  titrəməsinə aid olan zolaqların meydana gəlməsi bunu təsdiq edir.

Heteroatomtərkibli birləşmələr üçün qeyd olunmuşdur ki, nümunə № 1-də bisulfata aid edilən iki zolaqdan  $673.10 \text{ sm}^{-1}$  zolağı itmiş,  $608.72 \text{ sm}^{-1}$  zolağı isə  $600.94 \text{ sm}^{-1}$ -ə qədər tezlikli sahəyə sürüşmüş və onun xarakterik dupleti itmişdir. Bundan başqa,  $655.38 \text{ sm}^{-1}$ -də orta güclü yeni zolaqlar meydana gəlmişdir.  $2280$ – $2730 \text{ sm}^{-1}$  sahəsində fosfortərkibli valent titrəmələrin udulma zolaqları yerdəyişmiş və ilkin yağ spektrinə nisbətən az intensivdir.

Nümunə № 2-nin İQ spektri (bax: şəkil, b) göstərir ki,  $3380$ – $3735 \text{ sm}^{-1}$  sahəsində birləşməmiş OH-qrupun valent titrəməsinə aid olan udulma zolağının intensivliyi dəyişməz qalmışdır; bu zaman zolağın hamısının  $10$ – $60 \text{ sm}^{-1}$  sürüşməsi baş vermişdir. Mövcud effekt həlledicinin polyarlığının artması zamanı müşahidə olunur.

Nümunə № 3 – xlor turşusu ilə turşu təmizləməsinə məruz edilmiş işlənmiş yağın İQ spektrini (bax: şəkil, c) analiz edərək aşağıdakı nəticəyə gəlmək olar. Bisulfatlar, fosfortərkibli birləşmələr üçün xarakterik olan intensiv udulma pikləri it-

mişdir. Onların itməsi suksinimid aşqarı komponentləri və turşu arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin baş verməsini sübut edir. Lakin bununla yanaşı, KH zəncirinə xlorun birləşməsinin sübutu  $413.53$  və  $448.33 \text{ sm}^{-1}$ -də C-Cl valent titrəməsinin iki yeni zəif udulma zolağının meydana gəlməsi ilə izah edilə bilər.

$-(\text{CH}_2)_n$ - rəqsi titrəməsinə uyğun gələn zolaqların xarakteri göstərir ki, onda parçalanma itir və onun, daha yüksək tezlikli sahəyə sürüşməsi müşahidə olunur. Bunu yanacağın yanmasının dispersli karbon hissəcikləri və regenerasiya gedişində hissəciklərinin koagulyasiyası ilə əlaqələndirmək olar.

OH-qruplarının valent titrəməsinə aid olan zolaqların itməsi müşahidə edilir (regenerasiyadan sonra yağın tərkibində polyarhidroksil qruplarının izləri yoxdur).

$3571.69 \text{ sm}^{-1}$ -də yeni zəif udulma zolağının meydana gəlməsi isə tərkibində karbonil qrupu və mənfii yüklənmiş xlor atomu olan halogenəvəzli birləşmələrin dipol qarşılıqlı təsirinə nəticəsidir [11].

Bələliklə xlor turşusunun istifadəsi ilə işlənmiş mühərrik yağlarının regenerasiyası zamanı ilkin yağa oxşar təmizlənmiş məhsul almağa imkan verir. Bu proses asan utilizasiya olunan mineral çöktünlərin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur.

İlkin mühərrik yağının əsasını poliolefinlər təşkil edir, onun tərkibinə uzunzəncirli şaxələnməmiş alifatik KH-lər, poliüzvisiloksanlar, dikarbon turşularının mürəkkəb efrirləri daxildir. Bundan başqa, heteroüzvi qrupların iştirakı qeyd olunmuşdur ki, bunlar da aşqar komponentləri hesab edilir. İşlənmiş mühərrik yağının İQ spektrinin analizi onun kimyəvi tərkibinin mürəkkəbləşməsinə göstərir: ikiqat rabitə zamanı qonşu oksigen atomları və ya karbonil qrupu ilə qoşulmuş C=C valent rabitası ilə vinil birləşmələrinə uyğun gələn udulma zolaqları meydana gəlmiş; heteroüzvi qrupların vəziyyəti, intensivliyi və zolaqların tezliyinin dəyişməsi qeyd olunmuşdur. Turşu təmizləməsinə məruz edilmiş yağın qrup tərkibi tədqiq edilmişdir. Spektrdə bisulfatlar, fosfortərkibli birləşmələr üçün xarakterik olan intensiv udulma pikləri itmişdir. Həmçinin  $-(\text{CH}_2)_n$ - rəqsi titrəməsinə uyğun gələn zolaqların geri qayıtması müşahidə olunur. Bu da onu göstərir ki, mövcud regenerasiya prosesi ilkin poliolefinlərin quruluşunu bərpa etməyə imkan verir.

**Ədəbiyyat siyahısı**

1. Андреев В.Г., Толмачев Г.П. Перспективное направление рециклинга нефтесодержащих отходов. Термический крекинг – оптимальный способ утилизации отработанных масел // Химия и технология топлив и масел, 2002, № 6, с. 3-6.
2. Станьковски Л., Чередниченко Р.О., Дорогощинская В.А. Классификация отработанных смазочных масел и показатели их качества // Химия и технология топлив и масел, 2010, № 1, с. 8-11.
3. Наумова Т.И., Тыщенко В.А., Суrowsкая Г.В. и др. Исследования отработанных синтетических электроизоляционных масел МДПН-С и МДПН-С2 и возможности их регенерации // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, № 1, с. 44-48.
4. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970, 303 с.
5. Коваленко В.П. Загрязнения и очистка нефтяных масел. – М.: Химия, 1978, 304 с.
6. Бутовский М.Э. Пути утилизации отработавших моторных масел // Химия и технология топлив и масел, 2009, № 5, с. 53-56.
7. Adjamov K.Yu., Imanova N.I., Guseinova E.A. Assessment of physical and chemical properties of the used motor oil // Azerbaijan Chemical Journal, 2017, № 1, pp. 80-84.
8. Евразийский патент № 032029. Способ регенерации отработанного моторного масла / Э.Э. Рамазанова, К.Ю. Аджамов, Э.А. Гусейнова и др.
9. Исмаилова В.А., Аджамов К.Ю., Гусейнова Э.А. Оценка качественных показателей отработанного моторного масла // Сб. науч. тр. НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия». – Баку, 2017, т. XVII, с. 407-414.
10. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Издательство Иностранной литературы, 1963, 592 с.
11. Золотов А.В. Композиция гетероорганических соединений как антиокислительная и трибологически активная присадка к моторным маслам: дис. ... канд. хим. наук. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. – М.: 2014, 115 с.

**References**

1. Andreev V.G., Tolmachev G.P. Perspektivnoye napravleniye retsiklinga neftesoderzhashchikh otkhodov. Termicheskiy krekling – optimalniy sposob utilitatsii otrabotannykh masel // Khimia i tekhnologiya topliv i masel, 2002, No 6, pp.3-6.
2. Stan'kovski L., Cherednichenko R.O., Dorogochinskaya V.A. Klassifikatsiya otrabotannykh smazochnykh masel i pokazateli ikh kachestva // Khimia i tekhnologiya topliv i masel, 2010, No 1, pp.8-11.
3. Naumova T.I., Tyshchenko V.A., Surovskaya G.V. et al. Issledovaniya otrabotannykh sinteticheskikh elektroizolatsionnykh masel MDPN-S i MDPN-C, i vozmozhnosti ikh regeneratsii // Neftepererabotka i neftekhimia, 2012, No 1, pp.44-48.
4. Shashkin P.I., Bray I.V. Regeneratsiya otrabotannykh masel. –M.: Khimia, 1970, 303 p.
5. Kovalenko V.P. Zagrazneniya i ochistka nefyanykh masel. –M.: Khimia, 1978, 304 p.
6. Butovskiy M.E. Puti utilitatsii otrabotannykh motornykh masel // Khimia i tekhnologiya topliv i masel, 2009, No 5, pp. 53-56.
7. Adjamov K.Yu., Imanova N.I., Guseinova E.A. Assessment of physical and chemical properties of the used motor oil // Azerbaijan Chemical Journal, 2017, No 1, pp. 80-84.
8. Yevraziyskiy patent No 032029. Sposob regeneratsii otrabotannogo motornogo masla / E.E. Ramazanova, K.Yu.Adamov, E.A. Guseinova et al.
9. Ismailova V.A., Adjamov K.Yu., Guseinova E.A. Otsenka kachestvennykh pokazateley otrabotannogo motornogo masla // Sb. nauch. tr. NIИ «Geotekhnologicheskie problemy nefli, gaza i Khimia». – Baku, 2017, t. XVII, pp. 407-414.
10. Bellami L.J. Infkrasnyye spektry slozhnykh molekul. –M.: Izdatel'stvo Inostranoy literatury, 1963, 592 p.
11. Zolotov A.V. Kompozitsiya geteroorganicheskikh soedineniy kak antiokislitel'naya i tribologicheskii aktivnaya prisadka k motornym maslam: dis. ... kand.khim.nauk. Institut neftekhimicheskogo sinteza im. A.V. Topchieva RAN. – M.: 2014, 115 p.